



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL
ESTADO DE HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA
ÁREA ACADÉMICA DE MATERIALES Y METALURGIA**

**"CINÉTICA DE PRECIPITACIÓN DE PLATA Y ORO EN
LOS SISTEMAS $\text{Ag-CN-S}_2\text{O}_4^{2-}-\text{O}_2$ y $\text{Au-S}_2\text{O}_3^{2-}-\text{S}_2\text{O}_4^{2-}-\text{O}_2$
APLICABILIDAD EN EFLUENTES INDUSTRIALES"**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE
DOCTOR EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA

Guillermo Juárez López

DIRECTORES DE TESIS

**Dr. Isauro Rivera Landero
Dr. Francisco Patino Cardona**



Agosto 2007

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Autónoma del estado de Hidalgo y al instituto de Ciencias Básicas e Ingenierías (ICBI), pero en especial al Área Académica de Materiales y Metalurgia (AAMyM) por otorgarme una vez más la oportunidad de crecer en el ámbito profesional, con la realización de mis estudios doctorales.

Al Consejo nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT) por el soporte financiero otorgado durante la realización de mis estudios de doctorado a través de la BECA-CONACYT.

En especial a mis directores de Tesis Dr. Isaura Rivera Landero y Dr. Francisco Patiño Cardona, por otorgarme la oportunidad de conocerlos profesionalmente, por compartir sus conocimientos, confianza y apoyo, pero sobre todo, por su profesionalismo para la realización de este trabajo doctoral. MIL GRACIAS.

A la Compañía Real del monte y Pachuca S. A. de C. V. en especial al Ing. José Luis Solís Flores director de operaciones planta Beneficio Loreto, por permitir la realización de los análisis en sus laboratorios de espectrofotometría de Absorción Atómica.

Al Químico Martín Alamilla, por todo tu apoyo y paciencia para la realización de los análisis por espectrofotometría de Absorción Atómica e interpretación de los resultados, así como de las sugerencias para el desarrollo de la parte experimental. Mil gracias

A todos los profesores y personal de servicios técnicos que conforman el AAMyM, por su apoyo para la realización de esta tesis doctoral.

En forma muy especial, a mi Esposa Beatriz, mis hijos Luis Guillermo y Jesús Aarón, por que ellos son el motivo y la razón de alcanzar esta meta que se veía insuperada, por su paciencia, comprensión y motivación les dedico este trabajo con todo mi amor y cariño. LOS ZUERO.

A mis cuñadas Elvira, Olga, Gris, así como a Ricardo y José Luis que en forma incondicional me apoyaron con su entusiasmo que me proyectaron para concluir este trabajo. Gracias por contar con todos ustedes en cada momento de mi vida.

A mis Padres, Melitón (†) y Aurelia, que me dieron la vida y esperanza para poder seguir adelante en este cansado trayecto.

A mis suegros Darío y Ma. De la Luz por entender y comprender este camino, pero sobre todo, gracias por soportarme y compartir con ustedes estos momentos de mi vida.

A mis hermanos Jaime, Virginia, Melitón, Javier y Cristina por creer en mí.

A todos mis sobrinos, por motivarme en la realización de este trabajo.

A mis amigos: Magdalena (†) Erika, Yemi, Lety, Raúl Barrientos, José de Jesús Canales, Iván Alonso, Moy, Emiliano, Ángel, Laura, Miguel y Martín, por brindarme su amistad.

*A todos mis compañeros del grupo de Doctorado en materiales y metalurgia,
por su amistad y por compartir esas horas en el laboratorio.*

*Y a todos aquellos que de una forma directa e indirecta hicieron que este
trabajo doctoral se desarrollara en forma exitosa, gracias a todos ellos.*

RESUMEN

La recuperación de Ag y Au a partir de soluciones agotadas provenientes de la industria minero metalúrgica, es considerada importante desde el punto de vista ecológico, económico y de control ambiental. En la actualidad, estos metales son parcialmente recuperados por procesos convencionales, que en general presentan serios problemas, como: técnicos por bajas recuperaciones y metales contaminados; económicos por ser procesos demasiado caros para pequeños y medianos generadores y ambientales ya que generan residuos altamente peligrosos puesto que no cumplen con las normas internacionales del medio ambiente. Como una alternativa a estos procesos, en el presente trabajo se propone recuperar Ag y Au mediante precipitación química, utilizando un agente reductor como es el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. Para tal efecto, se estudia la naturaleza de reacción en los sistemas $\text{Ag-CN}^- \text{-S}_2\text{O}_4^{2-} \text{-O}_2$ y $\text{Au-S}_2\text{O}_3^{2-} \text{-S}_2\text{O}_4^{2-} \text{-O}_2$, obteniendo la estequiometría de la reacción y realizando un exhaustivo estudio cinético para cada sistema. Los resultados obtenidos, muestran que la precipitación de ambos metales es factible en tiempos cortos (25 min.). Las condiciones óptimas de recuperación para Ag son: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ gL}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} y $[\text{Ag}] = 3 \text{ gL}^{-1}$, mientras que para Au son $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ gL}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ gL}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} y $[\text{Au}] = 0.25 \text{ gL}^{-1}$. El estudio cinético muestra que la velocidad de precipitación de Ag presenta un $n = 2$ con respecto a la $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$, $n = -1.1$ con respecto a la $[\text{CN}]$, $n = 0.1842$ con respecto a la $[\text{Ag}]$, mientras que la energía de activación presenta un valor de $E_a = 65.07 \text{ KJ mol}^{-1}$, lo que indica que la reacción de precipitación de Ag esta controlada por la propia reacción química. Por otro lado, el estudio cinético para Au presenta un $n = 0.446$ con respecto a la $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$, $n = -0.8$ con respecto a la $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$, $n = 0.81$ con respecto a $[\text{Au}]$, así como $E_a = 32.57 \text{ KJ mol}^{-1}$ indicando que la reacción de precipitación de Au es llevada por control mixto, tendiendo a un control químico. La estequiometría para cada sistema es: $\text{S}_2\text{O}_4^{2-} \text{(aq)} + 4\text{OH}^- \text{(aq)} + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- \text{(aq)} \longrightarrow 2\text{Ag}^0 \text{(s)} + 4\text{CN}^- \text{(aq)} + 2\text{SO}_3^{2-} \text{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O} + 2[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-} \text{(aq)} + \text{S}_2\text{O}_4^{2-} \text{(aq)} + 4\text{OH}^- \text{(aq)} \longrightarrow \text{Au}^0 \text{(s)} + 2\text{SO}_3^{2-} \text{(aq)} + 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-} \text{(aq)} + 2\text{H}_2\text{O}$.

Es importante señalar, que la recuperación para Ag y Au en los sistemas estudiados es superior al 99.2%, con una pureza del 99.8% para Ag y 99.05% para Au, lo que confirma la viabilidad del proceso propuesto.

ABSTRACT

Ag and Au recovery from waste solutions from mining metallurgy industry is considered very important from the ecological, economical and environmental control points of view. Actually, these precious metals are partially recovered by conventional processes, that in a general manner present serious technical problems due to low recoveries and the presence of contaminant metals; economical problems because are very expensive processes for small and medium producers; and environmental problems due these yield wastes very dangerous because are out of international environmental regulations. As an alternative for these kind of processes, in the present work is proposed the recovery of Ag and Au by chemical precipitation, using a redactor reagent such is the $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$. For this propose, reaction nature in the systems Ag – CN^- - $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ - O_2 and Au - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ - O_2 is studied, getting so the stoichiometry's reaction and doing an exhaustive kinetics study for each system. The obtained results show that precipitation of both metals is possible with short times (25 minutes). The optimum experimental conditions for silver recovery are $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, Temperature = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, Stirring Rate = 500 min^{-1} and $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$; while for the Au are $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, Temperature = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, Stirring Rate = 500 min^{-1} and $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$. Kinetics study shows that precipitation rate for Ag presents a reaction order of 2 ($n = 2$) with respect to $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$, $n = -1.1$ with respect to $[\text{CN}]$, $n = 0.1842$ with respect to $[\text{Ag}]$, while activation energy presents a value of $E_a = 65.07 \text{ KJ mol}^{-1}$, which are indicative that reaction of Ag precipitation is controlled by the proper chemical reaction. By the other hand, the kinetics study for Au presents a $n = 0.446$ with respect to $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$, $n = -0.8$ with respect to $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$, $n = 0.81$ with respect to $[\text{Au}]$, and an $E_a = 32.57 \text{ KJ} \cdot \text{mol}^{-1}$ indicating this that reaction of Au precipitation is by combined control, tending to a chemical control. The stoichiometry for each system is:

$$\begin{array}{l} \text{S}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2]^- (\text{aq}) \longrightarrow 2\text{Ag}^0(\text{s}) + 4\text{CN}^-(\text{aq}) + 2\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O} \quad \text{y} \quad 2[\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^{3-}(\text{aq}) + \text{S}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) \longrightarrow \text{Au}^0(\text{s}) + 2\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + 4\text{S}_2\text{O}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}. \end{array}$$

It is important to point that recovery for Ag and Au in the studied systems is higher than 99.2%, with a purity of 99.8 % for Ag and 99.05 % for Au, which confirm that the proposed process is possible.

CONTENIDO

Página

Agradecimientos	
Resumen	i
Abstract	ii
Índice	iii
Lista de figuras	v
Lista de tablas	viii
I INTRODUCCIÓN	1
II ANTECEDENTES	4
2.1 Generalidades	4
2.2 Fuentes secundarias de metales	7
2.3 Tecnología del reciclado de metales preciosos.....	8
2.4 Reciclado de metales preciosos	9
2.4.1 Reciclado de plata.....	10
2.4.1.1 Técnicas para la recuperación de plata	13
2.4.1.2 Cementación	13
2.4.1.3 Recuperación electrolítica.....	15
2.4.1.4 Resinas de intercambio iónico.....	17
2.4.1.5 Precipitación química	19
2.4.2 Reciclado de oro.....	23
2.4.2.1 Técnicas para la recuperación de oro.....	24
2.4.2.2 Lixiviación de oro con tiosulfatos	27
2.5 Consideraciones cinéticas	32
2.5.1 Reacciones heterogéneas	32
2.5.2 Velocidad de reacción en sistemas heterogéneos.....	34
2.5.2.1 Efecto de la temperatura	35
2.5.2.2 Efecto del área superficial	36
2.5.2.3 Efecto de la concentración.....	36
2.5.2.4 Conversión X	36
2.6 Objetivo general	38
2.7 Objetivos específicos	38
2.7.1 Sistema $\text{Ag} - \text{CN}^- - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$	38
2.7.2 Sistema $\text{Au} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$	39
2.8 Justificación	40
III MATERIAL, EQUIPO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL	41
3.1 Metodología.....	41
3.2 Materiales y equipo	44
3.3 Condiciones experimentales	47
3.4 Preparación de soluciones	47
3.5 Desarrollo experimental	48

3.6	Cálculos experimentales	50
3.7	Estudio termodinámico de las reacciones de precipitación con ditionito de sodio	52
3.7.1	Termodinámica de plata	52
3.7.2	Termodinámica de oro.....	54
IV	ANÁLISIS DE RESULTADOS	56
4.1	Naturaleza de la reacción de precipitación de plata en el sistema Ag – CN ⁻ - S ₂ O ₄ ²⁻ - O ₂	56
4.1.1	Velocidad de oxidación del ditionito.....	60
4.2	Estequiometría de la reacción de precipitación de plata en el sistema Ag - CN ⁻ - S ₂ O ₄ ²⁻ - O ₂	63
4.3	Estudio cinético de precipitación de plata en el sistema Ag-CN ⁻ -S ₂ O ₄ ²⁻ -O ₂	64
4.3.1	Efecto de la concentración de ditionito de sodio.....	64
4.3.2	Efecto de la concentración de cianuro	73
4.3.3	Efecto de la temperatura	81
4.3.4	Efecto de la velocidad de agitación	91
4.3.5	Efecto mecanismo de agitación	98
4.3.6	Efecto de la concentración de plata	102
4.3.7	Efecto del pH	111
4.4	Aplicabilidad del estudio de precipitación de plata en efluente Industrial.....	120
4.5	Proceso propuesto para la precipitación de plata	126
4.6	Naturaleza de la reacción de precipitación de oro en el sistema Au - S ₂ O ₃ ²⁻ - S ₂ O ₄ ²⁻ - O ₂	128
4.6.1	Velocidad de oxidación del ditionito	132
4.7	Estequiometría de la reacción de precipitación de oro en el sistema Au-S ₂ O ₃ ²⁻ -S ₂ O ₄ ²⁻ -O ₂	135
4.8	Estudio cinético de la reacción de precipitación de oro en el sistema Au-S ₂ O ₃ ²⁻ - S ₂ O ₄ ²⁻ -O ₂	136
4.8.1	Efecto de la concentración de ditionito de sodio	136
4.8.2	Efecto de la concentración de tiosulfato de sodio	144
4.8.3	Efecto de la temperatura	152
4.8.4	Efecto de la velocidad de agitación	161
4.8.5	Efecto mecanismo de agitación	168
4.8.6	Efecto de la concentración de oro	173
4.8.7	Efecto del Ph.	181
4.9	Aplicabilidad del estudio de precipitación de oro en efluente industrial..	188
4.10	Aplicabilidad del estudio de precipitación de oro en soluciones provenientes de chatarra de joyería	192
4.11	Proceso propuesto para la precipitación de oro.....	196
V	CONCLUSIONES	198
	BIBLIOGRAFÍA	202

LISTA DE FIGURAS

Num.	Descripción	Pág.
3.1	Metodología de operación para la recuperación de Ag y Au en los sistemas Ag - CN ⁿ⁻ - S ₂ O ₄ ²ⁿ⁻ - O ₂ y Au-S ₂ O ₃ ²ⁿ⁻ - S ₂ O ₄ ²ⁿ⁻ - O ₂	43
3.2	Difractómetro de Rayos X (DRX), Philips X'Pert	46
3.3	Microscopio Electrónico de Barrido (MEB-EDS) JEOL-JSM 6300.....	47
3.4	Esquema del equipo empleado para la precipitación química de Ag y Au	50
4.1	Representación gráfica de la naturaleza de la reacción de precipitación de Ag en función del tiempo	59
4.2	Difractograma de DRX del producto obtenido (PDF-04-0783).....	60
4.3	Imagen obtenida por MEB del precipitado obtenido de Ag	61
4.4	Representación gráfica de la oxidación del ditionito de sodio en función del tiempo.....	63
4.5	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a [Na ₂ S ₂ O ₄] = 5 g L ⁻¹	67
4.6	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a [Na ₂ S ₂ O ₄] = 10 g L ⁻¹	68
4.7	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a [Na ₂ S ₂ C>4] = 15 g L ⁻¹	69
4.8	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a [Na ₂ S ₂ C>4] = 20 g L ⁻¹	70
4.9	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a [Na ₂ S ₂ O ₄] = 40 g L ⁻¹	71
4.10	Fracción de Ag precipitada en función de [Na ₂ S ₂ Ü4]	72
4.11	Dependencia de la K _{exp} frente a la [Na ₂ S ₂ C>4]; n = 2.....	74
4.12	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a [NaCN] = 3 g L ⁻¹	76
4.13	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a [NaCN] = 4 g L ⁻¹	77
4.14	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a [NaCN] = 6 g L ⁻¹	78
4.15	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a [NaCN] = 8 g L ⁻¹	79
4.16	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a diferente [NaCN].	80
4.17	Dependencia de la K _{exp} frente a la [NaCN]; n =-1.1.....	81
4.18	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a Temp. = 15°C.....	84
4.19	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a Temp. = 25 °C.....	85
4.20	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a Temp. = 35 °C.....	86
4.21	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a Temp. = 45 °C.....	87
4.22	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a Temp. = 55 °C.....	88
4.23	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a Temp. = 65 °C.....	89
4.24	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a diferente Temperatura.	91
4.25	Dependencia de la K _{exp} frente a la temperatura Ea= 65.07 KJ mol ⁻¹	92
4.26	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a velocidad de agitación = 100min"	94
4.27	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a velocidad de agitación = 500 min"	95
4.28	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a velocidad de agitación = 1000 min ⁻¹	96
4.29	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a diferentes velocidades de agitación	97
4.30	Dependencia de la K _{exp} frente a la velocidad de agitación.....	98
4.31	Fracción de Ag precipitada en función del mecanismo de agitación magnética	101

Num.	Descripción	Pág.
4.32	Fracción de Ag precipitada en función del mecanismo de agitación mecánica	102
4.33	Fracción de Ag precipitada en función del sistema de agitación	103
4.34	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[Ag] = 0.375 \text{ g L}^{-1}$	105
4.35	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[Ag] = 0.750 \text{ g L}^{-1}$	106
4.36	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[Ag] = 1.500 \text{ g L}^{-1}$	107
4.37	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[Ag] = 3.000 \text{ g L}^{-1}$	108
4.38	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[Ag] = 3.750 \text{ g L}^{-1}$	109
4.39	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a diferente $[Ag]$	111
4.40	Dependencia de la K_{exp} frente a la $[Ag]$; $n = 0.1842$	112
4.41	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $pH = 8$	114
4.42	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $pH = 9$	115
4.43	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $pH = 10$	116
4.44	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $pH = 11$	117
4.45	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $pH = 12$	118
4.46	Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $pH = 13$	119
4.47	Fracción de Ag precipitada en función del pH	120
4.48	Fracción de Ag precipitada del efluente industrial	121
4.49	DRX para Ag precipitada del efluente industrial	125
4.50	Imagen obtenida por MEB-SE de Ag precipitada a partir de efluente industrial	126
4.51	Diagrama del proceso propuesto para la recuperación de Ag a partir de efluentes industriales agotadas complejadas base cianuro	127
4.52	Representación gráfica de la naturaleza de la reacción de precipitación de Au en función del tiempo	129
4.53	Análisis por microscopía dispersiva de energías (EDS) del producto precipitado de Au	132
4.54	Imagen obtenida por MEB del precipitado de Au	133
4.55	Representación gráfica de la oxidación del ditionito de sodio en función del tiempo en el sistema $Au - S_2O_3^{2-} - S_2O_4^{2-} - O_2$	134
4.56	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[Na_2S_2O_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$	136
4.57	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[Na_2S_2O_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$	140
4.58	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[Na_2S_2O_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$	141
4.59	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[Na_2S_2O_4] = 40 \text{ g L}^{-1}$	142
4.60	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a diferente $[Na_2S_2O_4]$	143
4.61	Dependencia de la K_{exp} frente a la $[Na_2S_2O_4]$; $n = 0.446$	144
4.62	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[Na_2S_2O_3] = 10 \text{ g L}^{-1}$	145
4.63	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[Na_2S_2O_3] = 20 \text{ g L}^{-1}$	148
4.64	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[Na_2S_2O_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$	149
4.65	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[Na_2S_2O_3] = 60 \text{ g L}^{-1}$	150
4.66	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a diferente $[Na_2S_2O_3]$	151
4.67	Dependencia de la K_{exp} frente a la $[Na_2S_2O_3]$; $n = -0.8$	152
4.68	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $Temp. = 15 \text{ }^\circ\text{C}$	153
4.69	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $Temp. = 25 \text{ }^\circ\text{C}$	156
4.70	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $Temp. = 35 \text{ }^\circ\text{C}$	157
4.71	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $Temp. = 45 \text{ }^\circ\text{C}$	158
4.72	Fracción de Au precipitado en función de la Temperatura	159
4.73	Dependencia de la K_{exp} frente a la temperatura $E_a = 32.57 \text{ KJ mol}^{-1}$	160

Num.	Descripción	Pág.
4.74	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a velocidad de agitación = 100 min ⁻¹	162
4.75	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a velocidad de agitación = 500 min ⁻¹	165
4.76	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a velocidad de agitación = 1000 min ⁻¹	166
4.77	Fracción de Au precipitado en función de la velocidad de agitación	167
4.78	Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación; n=0.....	168
4.79	Fracción de Au precipitado en función del mecanismo de agitación magnética.....	169
4.80	Fracción de Au precipitado en función del mecanismo de agitación mecánico.....	172
4.81	Fracción de Au precipitado en función del sistema de agitación	173
4.82	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a [Au] = 0.070 g L ⁻¹	174
4.83	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a [Au] = 0.125 g L ⁻¹	177
4.84	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a [Au] = 0.250 g L ⁻¹	178
4.85	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a [Au] = 0.650 g L ⁻¹	179
4.86	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a diferente [Au].....	180
4.87	Dependencia de la K_{exp} frente a la [Au]; n= 0.81	181
4.88	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a pH= 4	182
4.89	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a pH= 5	185
4.90	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a pH= 6	186
4.91	Fracción de Au precipitado en función del tiempo a pH= 7	187
4.92	Fracción de Au precipitado en función del pH.....	188
4.93	Fracción de Au precipitado a partir de efluente industrial	189
4.94	Imagen obtenida por MEB del producto precipitado de Au a partir de efluente industrial	192
4.95	Análisis por EDS de Au precipitado a partir de efluente industrial.....	193
4.96	Fracción de Au precipitado contenido en soluciones provenientes de chatarra de joyería	193
4.97	Imagen obtenida por MEB de Au precipitado contenido en soluciones provenientes de chatarra de joyería.....	197
4.98	Fracción de Au precipitado a partir de chatarra industrial.....	198

LISTA DE TABLAS

Num.	Descripción	Pág.
3.1	Reactivos utilizados	44
3.2	Parámetros y condiciones experimentales	48
4.1	Naturaleza de la reacción de precipitación de Ag	58
4.2	Resultados experimentales de la velocidad de oxidación del ditionito de sodio en el sistema Ag - CN ⁻ - S ₂ O ₄ ²⁻ - O ₂	63
4.3	Precipitación de Ag a [Na ₂ S ₂ O ₄] = 5 g/L	67
4.4	Precipitación de Ag a [Na ₂ S ₂ O ₄] = 10 g/L	68
4.5	Precipitación de Ag a [Na ₂ S ₂ O ₄] = 15 g/L	69
4.6	Precipitación de Ag a [Na ₂ S ₂ O ₄] = 20 g/L	70
4.7	Precipitación de Ag a [Na ₂ S ₂ O ₄] = 40 g/L	71
4.8	Dependencia de la K _{exp} frente a la [Na ₂ S ₂ O ₄]	73
4.9	Precipitación de Ag a [NaCN] = 3 g/L	76
4.10	Precipitación de Ag a [NaCN] = 4 g/L	77
4.11	Precipitación de Ag a [NaCN] = 6 g/L	78
4.12	Precipitación de Ag a [NaCN] = 8 g/L	79
4.13	Dependencia de la K _{exp} frente a la [NaCN]	81
4.14	Precipitación de Ag a temperatura = 15 °C	84
4.15	Precipitación de Ag a temperatura = 25 °C	85
4.16	Precipitación de Ag a temperatura = 35 °C	86
4.17	Precipitación de Ag a temperatura = 45 °C	87
4.18	Precipitación de Ag a temperatura = 55 °C	88
4.19	Precipitación de Ag a temperatura = 65 °C	89
4.20	Dependencia de la K _{exp} frente a la temperatura	91
4.21	Precipitación de Ag a velocidad de agitación = 100 min ⁻¹	94
4.22	Precipitación de Ag a velocidad de agitación = 500 min ⁻¹	95
4.23	Precipitación de Ag a velocidad de agitación = 1000 min ⁻¹	96
4.24	Dependencia de la K _{exp} frente a la velocidad de agitación	98
4.25	Precipitación de Ag a sistema de agitación magnética	101
4.26	Precipitación de Ag a sistema de agitación mecánica	102
4.27	Precipitación de Ag a [Ag] = 0.375 g/L	105
4.28	Precipitación de Ag a [Ag] = 0.750 g/L	106
4.29	Precipitación de Ag a [Ag] = 1.500 g/L	107
4.30	Precipitación de Ag a [Ag] = 3.000 g/L	108
4.31	Precipitación de Ag a [Ag] = 3.750 g/L	109
4.32	Dependencia de la K _{exp} frente a la [Ag]	111
4.33	Precipitación de Ag a pH = 8	114
4.34	Precipitación de Ag a pH = 9	115
4.35	Precipitación de Ag a pH = 10	116
4.36	Precipitación de Ag a pH = 11	117
4.37	Precipitación de Ag a pH = 12	118
4.38	Precipitación de Ag a pH = 13	119
4.39	Análisis químico del efluente industrial	121
4.40	Análisis químico del efluente industrial a diferentes tiempos	123

Num.	Descripción	Pág.
4.41	Precipitación de Ag del efluente industrial.....	124
4.42	Análisis por vía húmeda del producto obtenido durante la precipitación de Ag a partir de efluente industrial	125
4.43	Naturaleza de la reacción de precipitación de Au.....	127
4.44	Resultados experimentales de la velocidad de oxidación del ditionito de sodio en el sistema Au- $S_2O_3^{2-}$ - $S_2O_4^{2-}$ - O_2	131
4.45	Precipitación de Au a $[Na_2S_2O_4]= 1$ g/L	136
4.46	Precipitación de Au a $[Na_2S_2O_4]= 10$ g/L	140
4.47	Precipitación de Au a $[Na_2S_2O_4]= 20$ g/L	141
4.48	Precipitación de Au a $[Na_2S_2O_4]= 40$ g/L	142
4.49	Dependencia de la K_{exp} frente a la $[Na_2S_2O_4]$	143
4.50	Precipitación de Au a $[Na_2S_2O_3]= 10$ g/L	145
4.51	Precipitación de Au a $[Na_2S_2O_3]= 20$ g/L	148
4.52	Precipitación de Au a $[Na_2S_2O_3]= 30$ g/L	149
4.53	Precipitación de Au a $[Na_2S_2O_3]= 60$ g/L	150
4.54	Dependencia de la K_{exp} frente a la $[Na_2S_2O_3]$	151
4.55	Precipitación de Au a temperatura = 15 °C	153
4.56	Precipitación de Au a temperatura = 25 °C	156
4.57	Precipitación de Au a temperatura = 35 °C	157
4.58	Precipitación de Au a temperatura = 45 °C	158
4.59	Dependencia de la K_{exp} frente a la temperatura	159
4.60	Precipitación de Au a velocidad de agitación= 100 min^{-1}	162
4.61	Precipitación de Au a velocidad de agitación= 500 min^{-1}	165
4.62	Precipitación de Au a velocidad de agitación= 1000 min^{-1}	166
4.63	Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación.....	167
4.64	Precipitación de Au a sistema de agitación magnética	169
4.65	Precipitación de Au a sistema de agitación mecánica	172
4.66	Precipitación de Au a $[Au]= 0.070$ g/L	173
4.67	Precipitación de Au a $[Au]= 0.125$ g/L	177
4.68	Precipitación de Au a $[Au]= 0.250$ g/L	178
4.69	Precipitación de Au a $[Au]= 0.650$ g/L	179
4.70	Dependencia de la K_{exp} frente a la $[Au]$	180
4.71	Precipitación de Au a pH= 4.....	182
4.72	Precipitación de Au a pH= 5.....	185
4.73	Precipitación de Au a pH= 6.....	186
4.74	Precipitación de Au a pH= 7	187
4.75	Dependencia de la K_{exp} frente al pH	188
4.76	Análisis químico de chatarra industrial	191
4.77	Resultados obtenidos de la precipitación de Au contenido en las soluciones provenientes de chatarra industrial	194
4.78	Precipitación de Au contenido en las soluciones provenientes de chatarra industrial	195

CAPITULO I

INTRODUCCIÓN

Las operaciones minero metalúrgicas generan entre otros, efluentes líquidos que deben ser tratados para su disposición al ambiente, de acuerdo a los estándares permitidos por las normas internacionales del medio ambiente para los metales plata (Ag) y oro (Au). Una opción de usar una tecnología para efluentes que contengan estos metales preciosos disueltos, consiste en abatir estos contaminantes, transformándolos en compuestos inocuos mediante el proceso de precipitación química.

La implementación del proceso de precipitación química en la pequeña y mediana minería requiere de una infraestructura y equipos que representan costos significativos frente a ingresos cada vez menores. Por lo tanto, el problema implica en buscar innovaciones tecnológicas para que se reduzcan costos, pero que además, permitan procesar estos efluentes, cumpliendo de esta manera las disposiciones de las normas internacionales del medio ambiente.

En la actualidad, los procesos de separación y concentración potencialmente aplicables a los residuos son numerosos, diferenciando aquellos que son más apropiados para la separación de los metales preciosos que se encuentran en disoluciones acuosas de los que son más indicados para aquellos que se encuentran en estado sólido y que se basan en las propiedades físicas de los metales. El grupo de metales preciosos comprende Ag y Au y los metales del grupo del Pt. Siendo la Ag y Au materiales industriales que pueden ser reciclados. De hecho, la industria del reciclaje de estos metales, ha existido desde hace tres décadas, pero no obstante a esto considerables cantidades de ellos no son reciclados óptimamente y algunas otras aún no son tratados, creando consecuencias económicas, ecológicas y de control.

Por otro lado, las fuentes secundarias de estos metales, son los desechos de películas, soluciones fotográficas y radiográficas, soluciones agotadas de procesos industriales de

recubrimientos, componentes eléctricos y electrónicos, catalizadores, joyería, lodos anódicos, escombreras de minerales, entre otros.

Se han realizado diferentes estudios para la recuperación de estos metales contenidos en efluentes, como es el caso de la cementación, recuperación electrolítica, resinas de intercambio iónico, precipitación química, extracción por solventes y electrodiálisis.

Estos procesos presentan en general, serias dificultades técnicas, como bajo % de recuperación y baja pureza; económicas, puesto que son procesos demasiado caros e incosteables para pequeños y medianos generadores; así como también ecológicas, puesto que generan residuos altamente peligrosos y que en forma general, no cumplen con las normas internacionales del medio ambiente, las cuales establecen un máximo de 5 mg L^{-1} para que el efluente pueda ser vertido a causas públicas sin ocasionar daños al medio ambiente⁽¹⁾.

Por lo que, es indudable el interés por la recuperación de Ag y especialmente de Au a partir de soluciones remanentes, puesto que es de suma importancia para los países desarrollados y en vías de desarrollo. Sin embargo y no obstante a la existencia de algunas técnicas, las recuperaciones son inciertas debido principalmente a que los procesos ya existentes presentan serias dificultades, por lo que se tiene la necesidad de abordar investigaciones que sean una alternativa real a los procesos ya existentes.

Por lo anterior, en el presente trabajo se llevó a cabo un estudio para proponer un proceso real de recuperación de metales preciosos, como es el caso de la Ag y Au, que estén contenidos en efluentes industriales y/o licores de lixiviación, mediante la realización de un estudio para la recuperación de Ag en el sistema $\text{Ag-CN}^- - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$, así como del estudio para la recuperación de Au en el sistema $\text{Au-S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$.

Para tal efecto, se propone un proceso de precipitación química, utilizando como agente reductor hidrosulfito ($\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$), a partir de soluciones conteniendo Ag complejada con cianuro y de soluciones conteniendo Au complejado con tiosulfato.

Para ello, se aborda la estequiometría y naturaleza de cada reacción, analizando los principales parámetros cinéticos y las condiciones óptimas de operación para cada metal precioso, contemplando altas recuperaciones de estos metales, así como minimizando su contenido en las soluciones agotadas a concentraciones inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente, utilizando un reactivo de muy baja toxicidad para operar en condiciones no agresivas; es decir, a temperatura ambiente, presión atmosférica y en condiciones que disminuyan sustancialmente las necesidades de inversión y costos de operación.

De esta manera, el trabajo se desglosa en la realización de una exhaustiva revisión bibliográfica, presentada en el capítulo II. La metodología del desarrollo experimental, materiales y equipos utilizados son presentados en el capítulo III. Por otro lado, en el capítulo IV se muestra el análisis de resultados obtenidos para los sistemas en estudio durante todo el desarrollo experimental y finalmente, en el capítulo V se dan a conocer las conclusiones a las que se llegó en este trabajo de investigación, basadas en el análisis y discusión de resultados.

CAPÍTULO II

ANTECEDENTES

2.1 GENERALIDADES

En las últimas décadas, los países industrializados se han preocupado por incrementar el reciclaje sobre productos post-consumidos, así como también por los desperdicios industriales. Sin embargo, para algunos materiales, como los metales preciosos plata (Ag) y oro (Au), no puede implantarse un sistema de recuperación fácil y sencillo, puesto que requieren de una tecnología, planificación económica y regulación ambiental que permita alcanzar máximas recuperaciones a un bajo costo⁽¹⁾.

Es importante señalar, que durante el año 2005, de la producción total mundial de Ag⁽²⁾, la minería aportó un 70.3%, mientras que el 20.5% fue producido por el reciclaje de chatarra y el resto correspondió a reservas oficiales. Dentro de la producción de mina, sólo el 29% se originó de minas primarias de Ag, siendo mayoritaria su producción como subproducto de la minería del plomo, cinc, cobre y oro. Durante este mismo año, la producción mundial primaria de Ag alcanzó las 19,954 t, consiguiendo un 3% más en la producción con respecto al año 2004, siendo el continente americano el principal productor, con una participación de 51.9%, seguido por Asia que representó un 14.2%. A nivel de países, Perú fue el principal productor, con una aportación anual de 3,192 t, representando el 16% del total mundial. Le siguieron en importancia México con 2,870 t y Australia con 2,407 t, lo que representó una participación del 14.4% y 12.1%, respectivamente. Chile se ubicó en quinto lugar con 1,399 t, con una participación de 6.9% de la producción mundial. Las mayores empresas productoras de Ag son BHP-Billiton (Australia) con 8.4% e Industrias Peñoles (México) con 7.4%. Ambas, obtienen la mayoría de su producción desde minas primarias.

En el año 2005, la demanda total de Ag fue de 26,885 t, incrementando 3% en comparación con el año 2004. Sin embargo, la principal actividad consumidora de Ag durante el año 2005, fue el sector industrial con 47.4%, equivalente a 12,732 t. El

segundo sector fue la joyería y platería con 7,763 t, lo que representó el 28.9%. Un tercer demandante, lo constituyó la fotografía y radiografía con un consumo de 19.1%, equivalente a 5,126 t. La industria fotográfica, medicina e industria fílmica por décadas han sido potenciales consumidores de Ag, ya que sus procesos dependen fuertemente de ella⁽³⁾. Finalmente, la fabricación de monedas y medallas representó alrededor del 5% con un consumo mundial de 1,264 t.

Durante el año 2005, la producción mundial de Ag secundaria⁽¹⁾ se elevó a 5,826 t, teniendo un crecimiento del 3.4% con respecto al año 2004, siendo los países productores mas importantes EE.UU. con 1,680 t (28.8%), Japón con 852 t (14.6%) y Alemania con 547 t (9.4%), que consistió en desperdicios de chips trabajados, limaduras, desechos de películas, soluciones agotadas en procesos de recubrimiento con Ag, componentes eléctricos y electrónicos, catalizadores, joyería, platería, escombreras de minerales y lodos anódicos⁽³⁾.

De acuerdo a investigaciones realizadas^(1,4), los procesos de revelado fotográfico y radiográfico consumen un volumen importante de Ag, que una vez usada queda como residuo fluvial o como desperdicio sólido. Aunque puede ser recuperada y a la vez reciclada, las tecnologías existentes aún no satisfacen los requerimientos de máximas recuperaciones, deponiendo en el líquido residual niveles superiores a los permisibles ecológicamente, máximo 5 mg L⁻¹.

Por otro lado, los líquidos fijadores de fotografía son utilizados para eliminar haluros de Ag del negativo y del papel fotográfico después del revelado, ya que contienen tiosulfatos que complejan la Ag que está en forma de haluros, que después de ser utilizados, permanecen como efluentes y conviene tratarlos porque contienen en el orden de 5 a 12 kg de Ag m⁻³ en solución⁽¹⁾.

Además de los líquidos fijadores, existen otros efluentes que contienen importantes cantidades de Ag complejada ya sea con tiosulfato y/o cianuro, tal es el caso de los líquidos generados durante los procesos de plateado, donde los complejantes son estabilizadores de la capa de Ag sobre la base metálica, que suele ser de aleaciones cinc-cobre-níquel y en el caso de los materiales para uso ornamental y de componentes

electrónicos, son utilizados generalmente aleaciones cobre-hierro y hierro-níquel⁽³⁾.

Por otro lado, el oro (Au), ha sido desde la antigüedad de gran importancia para el hombre, utilizándolo como patrón de valor durante el segundo milenio A.C. La relativa disposición de obtención, su inalterabilidad y su fácil manejo han hecho de él uno de los metales más preciados, por lo que su producción mundial primaria durante el año 2006 alcanzó las 3632 t, de las cuales, 2570 t (71%) correspondieron a la producción de mina, 876 t (24.2%) provinieron de Au secundario y el resto correspondió a reservas oficiales. América latina fue el principal productor, con una participación del 33%, seguido por África que representó el 23%. A nivel de países, Sudáfrica fue el principal productor con 343 t, representando el 14%, seguido por Estados Unidos con una producción de 262 t, alcanzando una participación del 11%. Como tercer productor se ubicó Australia con 258 t, representando el 10%. México ocupó el 20° lugar en producción mundial⁽²⁾.

En este mismo año 2006, El principal uso del Au⁽²⁾, se encontró en el sector de la joyería, con una participación de 74%, registrándose una demanda de 2610 t; el segundo sector fue el electrónico, con un consumo de 261 t que representó el 7%; el tercer demandante lo constituyó el atesoramiento de oro en barras con 245 t. También ejerció funciones críticas en computadoras, comunicaciones, naves espaciales, motores de aviones a reacción y otros muchos productos. Su alta conductividad eléctrica y resistencia a la oxidación ha permitido un amplio uso como capas delgadas electrodepositadas sobre la superficie de conexiones eléctricas para asegurar una buena conexión de baja resistencia. Como la Ag, el Au puede formar fuertes amalgamas con el mercurio que a veces se emplea en pastas dentales. El Au coloidal (nanopartículas de Au) es una solución intensamente coloreada que se está estudiando en muchos laboratorios con fines médicos y biológicos. También es empleada como pintura dorada en cerámicas. El ácido cloroaúrico se emplea en fotografía. El isótopo ¹⁹⁸Au, con un periodo de semidesintegración de 2.7 días se emplea en algunos tratamientos de cáncer y otras enfermedades, también se emplea como recubrimiento protector en muchos satélites debido a que es un buen reflector de la luz infrarroja.

Un componente importante mundial de Au son las fuentes secundarias, que corresponden al reciclaje y recuperación de productos industriales, joyas y fusión de monedas. Durante el año 2006, ingresaron al mercado 876 t de Au secundario, siendo India el principal país procesador con 112 t, Arabia Saudita junto con Yemen participaron con 88 t, Egipto recicló 68 t, finalmente Indonesia recicló 641⁽⁵⁾.

Otra fuente de solución, son los licores de lixiviación, donde los metales preciosos Ag y Au se encuentran presentes en forma de complejos con tiosulfato y/o cianuro, del tipo $\text{Ag}_2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_2$, $\text{Au}_2(\text{S}_2\text{O}_3^{2-})_2$, $\text{Ag}(\text{CN})_2$ y $\text{Au}(\text{CN})_2^{2-}$, respectivamente.

En los efluentes, estos metales se localizan fundamentalmente como complejos estables con cianuro o tiosulfato; mientras, que en los licores de lixiviación con tiosulfatos, están siendo aun investigados ya que forman complejos menos estables, pero sus perspectivas como complejante son muy prometedoras. Por lo que, sin lugar a dudas, este tipo de soluciones (efluentes y licores de lixiviación), constituyen así mismo una fuente real para su obtención. Una de las vías para la reducción y obtención de estos metales, es precisamente la precipitación química. De todo esto, es evidente la necesidad de realizar estudios encaminados a proponer procesos enfocados a la recuperación de metales preciosos como Ag y Au contenidos en efluentes, puesto que tales procesos son de gran importancia en la estrategia de cualquier nación, entendiendo la preocupación por abordar temas encaminados a dicho objetivo.

2.2 FUENTES SECUNDARIAS DE METALES

Las fuentes secundarias de residuos de metales son numerosas, tanto por su naturaleza como por su distribución geográfica. En la actualidad, algunos de estos residuos ya son tratados para conseguir un beneficio secundario y evitar la pérdida de materiales valiosos, a la vez que se disminuye el costo de almacenamiento y colocación de estos residuos, así como el impacto ambiental que provocan. Además, la gestión de residuos está basada en un alto nivel de protección al medio ambiente, constituyéndose como objetivo prioritario en todo el mundo.

Los productores de metales secundarios se diferencian de aquellos que mezclan y afinan la chatarra para producir aleaciones de una composición determinada y los que extraen el metal proveniente de residuos de un primer proceso, comercializándolos en subproductos valiosos para otro proceso químico. Estos productores extraen los metales de una serie de fuentes, que pueden clasificarse, según su origen en: escorias, lodos, jales, polvos, cenizas, efluentes, etc.; procesos al que van a someterse los residuos: electrometalúrgico, pirometalúrgico o hidrometalúrgico; el estado en que se encuentre el metal en el residuo: disolución o sólido.

De tal manera, que las fuentes secundarias de metales podrían clasificarse como:

- a) Metales secundarios en sólidos, constituidos por minerales de baja ley y escombreras (jales) de minerales; lodos industriales, compuestos por polvos industriales, chatarras y virutas metálicas.
- b) Metales secundarios en disolución, que comprenden los efluentes fotográficos y radiográficos, efluentes de galvanoplastia, aguas residuales en la industria, salmueras y aguas de lavado.

2.3 TECNOLOGÍA DE RECICLADO DE METALES PRECIOSOS

Existen procesos químicos y electroquímicos potencialmente aplicables al reciclado y recuperación de metales preciosos contenidos en efluentes industriales, diferenciando los más adecuados para la separación en disoluciones acuosas de aquellos de los que son más indicados en estado sólido y que se basan en las propiedades físicas de los metales⁽⁶⁾.

Entre los metales preciosos que pueden ser reciclados considerablemente, se encuentran la Ag y Au. La industria del reciclaje para estos metales, ha existido desde hace unas tres décadas, pero en general, no han sido reciclados por un proceso óptimo⁽¹⁾, creando como consecuencia importantes problemas, ya sean: técnicos, por que se tiene bajo por ciento de recuperación y metales contaminados, además por ser procesos demasiado caros e incosteables para pequeños y medianos generadores y

ecológicos por la generación de residuos peligrosos altamente contaminantes y de control ambiental debido a que no cumplen los límites permisibles por las normas internacionales del medio ambiente^(1,6).

Por lo que, para el reciclado de estos metales se han desarrollado diversos procesos, como es el caso de las disoluciones acuosas, donde se puede usar la cementación⁽³⁾, que ha sido desarrollada para la recuperación de metales desde soluciones acuosas conteniendo iones de un metal y agentes complejantes para estos iones. La solución agotada se pone a reaccionar con un segundo metal menos electronegativo. De esta manera ocurre una reacción de intercambio metal-metal para formar ppm del primer metal. Recuperación electrolítica⁽³⁾, que utiliza el principio de la electrólisis para la recuperación de metales, aplicando una corriente eléctrica entre el ánodo que generalmente es de carbono y el cátodo que es de acero inoxidable, en una solución conteniendo al metal. Resinas de intercambio iónico⁽³⁾, este proceso se lleva a cabo en un flujo de líquido conteniendo al metal que se hace circular sobre un sitio cargado con resinas de intercambio iónico, las cuales extraen los iones del metal de la solución que son reemplazados por los iones de la resina. Precipitación química⁽³⁾, este método es el más común, ya que consiste en la adición de sulfuro de sodio a las soluciones complejadas con tiosulfatos y cianuros, donde el metal de esta manera precipita como sulfuro para posteriormente tratarlos por vía pirometalúrgica y afino electrolítico¹⁴. Por otro lado, también se han desarrollado procesos, para cuando el metal se encuentra en estado sólido, como la separación magnética, medios densos, flotación y filtración.

2.4 RECICLADO DE METALES PRECIOSOS

El grupo de metales preciosos comprende oro, plata y los metales del grupo del platino, encontrando como fuentes secundarias para los dos primeros en desechos de películas, soluciones fotográficas y radiográficas, soluciones agotadas de los procesos de recubrimiento con Au y Ag, componentes eléctricos y electrónicos, catalizadores, joyería, escombreras de minerales, lodos anódicos, entre otros.

2.4.1 RECICLADO DE PLATA

La producción mundial de Ag, por explotación directa de sus menas o como subproducto de las menas de Cu, Zn, Pb y Au, no es suficiente como para satisfacer la demanda que sus usos requieren. Aproximadamente, la mitad de la demanda se abastece en base al reciclaje⁽⁵⁾. Es decir, recuperando Ag a partir de efluentes industriales que la contengan, como son las películas fotográficas, placas radiográficas, efluentes de la industria fotográfica y radiográfica, placas de circuitos integrados, etc. En general, la Ag contenida en los desechos sólidos es llevada a solución por tratamiento con ácido nítrico. Los desechos también contienen otros metales, que se disuelven por acción del mismo ácido. De la solución resultante la Ag puede ser recuperada por reducción electrolítica.

Existen algunos estudios para el reciclado de Ag a partir de materiales sólidos fotográficos, teniendo como alternativa aquellos que se basan en la interacción de metales preciosos para obtener cenizas, que posteriormente son sometidas a una operación de calcinación para eliminar los residuos carbonáceos, así como una etapa de fusión, con la finalidad de recuperar Ag en forma metálica, que posteriormente se somete a un afino electrolítico. Los problemas que presenta este proceso son los altos niveles de contaminación ambiental, puesto que generan humos procedentes de los hornos utilizados.

En los materiales radiográficos, la placa expuesta contiene aproximadamente un 2% de Ag metálica. Los estudios realizados establecen que los métodos propuestos⁽⁷⁾ se basan en los procesos pirometalúrgicos JO hidrometalúrgicos, ya que en la etapa de incineración de las placas para eliminar la materia orgánica que conforma el soporte del metal es común a estos dos procesos, además de concentrar al metal hasta en un 60%.

Los procesos pirometalúrgicos^(8,9), consisten en la fusión directa de las cenizas obtenidas por incineración de las placas, a una temperatura de aproximadamente 1200 °C, utilizando fundentes como bórax y carbonato sódico, en una relación de 1:1, para posteriormente separar la escoria formada durante la fusión y de esta manera se proceda a colar el metal en forma de placas anódicas que serán llevadas hacia un afino

electrolítico. La Ag electrolítica liberada de impurezas y de alta ley es fundida, para posteriormente obtenerla en forma de granalla.

Debido a la contaminación generada por estos procesos se han propuesto alternativas a ellos, como son los procesos por vía húmeda, utilizando reactivos químicos probados para la separación de los soportes sólidos, como es el caso de los hidróxidos alcalinos, líquidos de blanqueo, microorganismos que contribuyen a la degradación de las gelatinas, ácido nítrico, soluciones alcalinas de cianuro y recuperación con ozono.

Por lo que, algunos procesos hidrometalúrgicos se basan en la lixiviación (de las cenizas obtenidas durante la etapa de combustión) con ácido nítrico a temperaturas entre 90 y 105° C, para que de esta manera se logre una mejor disolución de la Ag contenida. Finalmente, se realiza un proceso de electrólisis para la recuperación del metal disuelto.

Al respecto, Clelland J.R.⁽¹⁰⁾, propuso un proceso hidrometalúrgico para la recuperación de Ag a partir de placas fotográficas, que consistió en reducir las placas en pequeños tamaños, para posteriormente ser tratadas a elevadas temperaturas sobre una solución acuosa conteniendo NaOH. A continuación, la solución fue lavada con HNO₃ diluido, seguido por una filtración cuyo objetivo fue recuperar los sólidos que forman parte del material de soporte. De esta manera, la Ag diluida en la solución de lavado fue recuperada por electrólisis, obteniendo una recuperación global del 80%.

Por otro lado, Craig T.⁽¹¹⁾, También propuso recuperar Ag de las placas fotográficas, sumergiéndolas en soluciones de NaOH a una concentración de 30 g L⁻¹, elevando la temperatura entre 65-70 °C por un tiempo de 20 min., posteriormente la superficie de la placa fue lavada para obtener un plástico libre de Ag; por otra parte, el sólido desprendido que contiene entre 70-80% Ag, fue calcinado a 1000° C, obteniéndose así un polvo fino de Ag con 97.9% de pureza.

Por su parte, Kenneth M.⁽¹²⁾, desarrolló un tratamiento similar para la recuperación de Ag, con la diferencia de que las películas fotográficas se hicieron pasar continuamente sobre un baño de NaOH en concentración de 25 g L⁻¹ a 70 °C, con la finalidad de

recuperar la Ag y el poliéster. La Ag disuelta fue distribuida en los sedimentos para su recuperación convencional, alcanzando un 90 % de recuperación.

Con respecto a la recuperación de Ag con microorganismos, Nojima S. y Oku N.⁽¹³⁾, propusieron tratar las placas radiográficas con una bacteria muñante (perfect clean) para que tuviera lugar la descomposición de la gelatina. Las placas fueron sumergidas en agua caliente a 45 °C, durante 5 min., seguido por un tratamiento en suspensión con la bacteria a 35°C, por un tiempo de 10 min., la Ag obtenida en la solución fue recuperada en un 90%, por electrólisis. El inconveniente de esta técnica son sus altos costos así como la manipulación y conservación de la bacteria.

Posteriormente, Kasahara Y.⁽¹⁴⁾, propuso la recuperación de Ag basándose en el tratamiento de placas radiográficas, las cuales fueron sumergidas en solución de ácido nítrico concentrado y caliente, para una posterior filtración y tratamiento con resina de intercambio iónico Dowex 1-X8 para de esta manera obtener plata del 99% de pureza. El inconveniente de esta técnica es el uso del HNO₃, ya que presenta una elevada agresividad oxidante y de acidez, por lo que debe tenerse mucha precaución en su j empleo, además el uso de las resinas eleva considerablemente el costo de recuperación.

La utilización de soluciones con cianuro para disolver Ag contenida en las placas radiográficas, conduce a la obtención de un material plástico con una gelatina adherida que dificulta su comercialización, a menos que éste sea sometido a una posterior etapa de lavado para separar la gelatina⁽³⁾. Además, se generan problemas de seguridad debido al manejo de grandes volúmenes de disolución de elevada toxicidad.

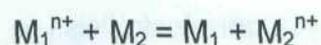
Estudios recientes realizados por Viñals J.⁽¹⁵⁾ y colaboradores, propusieron el uso de ozono para la recuperación de Ag contenida en las placas radiográficas; las cuales fueron cortadas en pequeños tamaños para mantenerlas en contacto con el ozono en una solución de agua y ácido sulfúrico diluido, produciéndose de esta manera la oxidación de la Ag en una solución rica, que posteriormente fue tratada por electrólisis.

2.4.1.1 TÉCNICAS PARA LA RECUPERACIÓN DE PLATA CONTENIDA EN EFLUENTES

Las técnicas para la separación y concentración de metales preciosos, provenientes de efluentes fotográficos, radiográficos, galvanoplastia, recubrimientos, soluciones platínicas, catalizadores, joyería, industria electrónica, dental, soluciones complejadas base cianuro, escombreras de minerales, lodos anódicos, soluciones provenientes de efluentes electrolíticos agotados y licores de lixiviación, son numerosas; diferenciando las más apropiadas para la separación de metales que se encuentran en disoluciones acuosas, de aquellos que se encuentran en estado sólido. Al respecto, los procesos convencionales químicos y electroquímicos, como son la cementación, recuperación electrolítica, resinas de intercambio iónico y precipitación química, son utilizados para la recuperación de metales preciosos desde fuentes secundarias, como los contenidos en los efluentes. Además, es importante considerar como fuente potencial a los licores de lixiviación de Ag y Au complejados con cianuro o tiosulfatos. Sin embargo y de manera general, los procesos convencionales presentan algunas dificultades técnicas, económicas y de control ambiental, como las que se describen a continuación.

2.4.1.2 CEMENTACIÓN

En forma general, este método se desarrolló para la recuperación de metales en soluciones acuosas⁽³⁾. El potencial de reducción de la solución es medido durante la reacción y las ppm son separadas de la solución cuando el potencial de reducción alcanza el valor mínimo predeterminado. El método es útil para la recuperación de metales en solución, conteniendo amonio, tiocianatos o tiosulfatos de algún metal alcalino. La cementación es un proceso que consiste en la precipitación de un metal M_1 , que se encuentra en disolución acuosa por la adición de otro metal M_2 . La reacción que tiene lugar se puede representar en la ecuación (2.1):



(2.1)

Al respecto, Lamisse M.^(16,17), desarrolló el primer método de recuperación de metales preciosos desde soluciones acuosas conteniendo iones de un metal y agentes complejantes para estos iones. La solución acuosa entra en contacto con un segundo metal menos electronegativo, como es el caso del hierro, que es el metal reductor con mayores ventajas para ser usado en este proceso. Las ppm son separadas de la solución cuando el potencial de reducción alcanza el valor mínimo predeterminado. La recuperación de Ag fue inferior al 85%.

Por su parte, Machida K.⁽¹⁸⁾, desarrolla un método alternativo utilizando aluminio. Las soluciones acuosas conteniendo 6000 ppm de Ag, son puestas a reaccionar con lana de aluminio, ajustando el valor del pH a 8.0. La recuperación de Ag en el sedimento alcanza un 80 %.

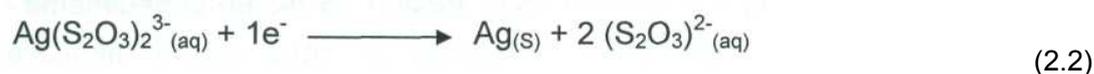
King J.⁽¹⁹⁾, desarrolló una patente basada en el tratamiento de soluciones acuosas, usando polvo de hierro esponja dispuesto sobre poliestireno. El intercambio es efectivo y el metal es recuperado del sustrato. Con esto se alcanzó recuperaciones de Ag del 82%.

Bogdan L.M. y colaboradores⁽²⁰⁾, propusieron al igual que Machida, el uso de aluminio; para soluciones agotadas provenientes de la industria fotográfica, pero que contienen concentraciones de Ag menores de 10 g L^{-1} , las cuales fueron recuperadas con chatarra de aluminio. La cantidad de aluminio usado para estos efluentes dependió de la concentración de Ag presente. Así, aluminio del 99.5 % o aleaciones del tipo AlMg, AlCuMg fueron usados a pH entre 4 y 5 para recuperar el 85% de Ag. La pureza del metal fue aproximadamente del 95%. Este proceso es económico, sin embargo, tanto la pureza como la recuperación del metal fueron bajas.

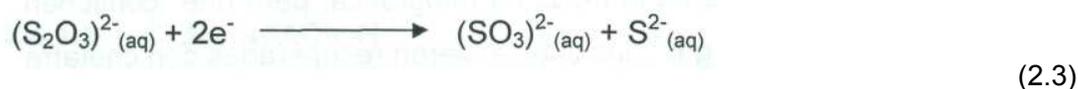
El metal reductor que presentó mayores ventajas para ser utilizado durante la recuperación de Ag mediante la cementación es el hierro, más sin embargo el cinc también puede ser utilizado. En forma general, con este método, la recuperación de Ag fue menor al 85%, combinada con la obtención de Ag impura, requiriendo de procesos alternos de afino, además de generar residuos altamente contaminantes.

2.4.1.3 RECUPERACIÓN ELECTROLÍTICA

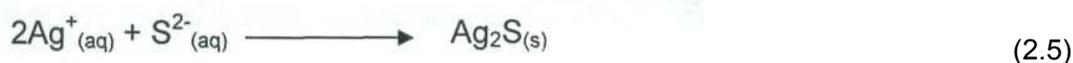
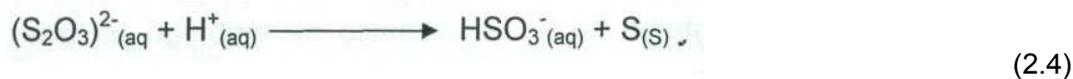
Este método utiliza el principio de electrólisis para la recuperación de metales preciosos ^(3,21,22,23). Para ello, se aplica una corriente eléctrica normalmente entre un ánodo de carbono y un cátodo de acero inoxidable sobre una solución que contiene al metal de interés. El metal, que en este caso es Ag y que se encuentra en forma de complejo de tiosulfato de Ag, se disocia en la solución en forma iónica, depositándose el metal precioso en el cátodo, para posteriormente formarse con el tiempo pequeñas láminas de Ag de alta pureza que dependen del grado de agotamiento de la solución. La reacción obtenida se muestra en la reacción (2.2):



Por otro lado, la cantidad de plata depositada también depende de la velocidad de deposición alcanzada en el cátodo, siendo esta por difusión controlada. Por lo tanto, en el ánodo se tiene lugar una oxidación del tiosulfato probablemente a sulfito y/o sulfato. Utilizando un equipo electrolítico se presentan una serie de problemas de operación, principalmente cuando la concentración de Ag llega a ser baja, los iones de tiosulfato experimentan la reacción (2.3), para formar iones sulfuro:



Los iones sulfuro pueden precipitar el azufre, como azufre libre o formar Ag_2S de acuerdo a las ecuaciones (2.4) y (2.5):



La producción de Ag_2S depende del grado de agotamiento que se quiera aplicar a los líquidos. A mayor agotamiento del líquido mayor es la cantidad de Ag_2S que impurifica el metal. Por otra parte, la recuperación de Ag por esta vía no llega a ser total, pues quedan en los líquidos concentraciones que pueden oscilar entre 800 y 1500 mg L⁻¹.

Al respecto, Lacoste G.⁽²⁴⁾, utilizó electrodos porosos múltiples, preparados de tal forma que el campo eléctrico sea perpendicular a la dirección del flujo de la solución; con ello, la producción se incrementó notablemente utilizando este tipo de ánodos y cátodos.

Por su parte, Kashina T.⁽²⁵⁾, propuso el empleo de cátodos de titanio rotativo y un ánodo de grafito. Con el uso de estos electrodos, se incrementó un 80% la eficiencia en la densidad de corriente. Este método fue aplicado en contenidos residuales con concentraciones de Ag de aproximadamente 800 mg L⁻¹.

Del mismo modo, Peresykina G. y colaboradores⁽²⁶⁾, estudiaron el comportamiento de polarización para la recuperación de Ag desde emulsiones complejadas con tiosulfatos. Estudiando la dependencia de producción de Ag metálica alcanzada con respecto a la corriente aplicada. Del mismo modo, se determinó el efecto pH de la solución, potencial y velocidad de rotación de los electrodos. De los resultados obtenidos, sugieren utilizar pH de 8 y un potencial catódico constante de -0.4 a -0.6 V.

Por consiguiente, Goshina N. y Koboshi S.⁽²⁷⁾, presentaron el uso de aminas y glicoles; estos compuestos fueron adicionados en el electrolito dentro de una cámara dispuesta en el ánodo, a una concentración de aminas de 1-50 g L⁻¹ y de glicoles de 1-50 g L⁻¹. La electrólisis se realiza a 10 A dm⁻² con una resistencia del diafragma de 200 V/Acm⁻². El uso de estos aditivos disminuye ligeramente la formación de sulfuras.

Jeyaseelan S.⁽²⁸⁾, analizó otras variables que intervienen en los procesos de recuperación de Ag por vía electrolítica; como: concentración de Ag, velocidad de agitación, densidad de corriente, pH, concentración de sulfatos, contaminación química, área superficial del cátodo y tiempo de operación. Estas variables fueron estudiadas, debido a que existen ciertas condiciones en las que se obtienen las más altas recuperaciones a un mínimo tiempo de contacto con una baja intensidad de corriente.

Foster D.⁽²⁹⁾, propuso el empleo de cátodos de acero inoxidable 316, en forma de disco rotatorio, para recuperar Ag de soluciones de plateado complejada con amonio o tiosulfato; la recuperación fue del 90%. Un estudio similar es conducido por Cooley A.⁽³⁰⁾, que empleó también electrodos giratorios, pero aplicados a emulsiones de fijado y de

blanqueo. Para investigar el efecto de los principales componentes químicos presentes en las emulsiones utilizó un potenciómetro; sin embargo, las recuperaciones de Ag fueron de la misma magnitud.

Dartnell N.J. y Rider C.B.^(31,32), patentaron un proceso de recuperación de Ag por electrólisis, donde la aportación principal se fundamentó en el control automatizado de los niveles de corriente aplicados, minimizando con ello pérdida de energía; sin embargo, la concentración final de Ag en los líquidos agotados por este proceso fue del orden de los 800 mg L⁻¹.

Chatelut M., Gubert E. y Vittori O.⁽³³⁾, propusieron mediante la electrodeposición, utilizar cátodos de zirconio para alcanzar mayores recuperaciones de Ag. De tal manera, que aplicando un bajo potencial (0.9 V) entre el cátodo y el ánodo de grafito, la eficiencia del proceso alcanzó el 92% y la concentración final en los líquidos agotados fue de 200 mg L⁻¹.

Sathaiyan N. y colaboradores⁽³⁴⁾, propusieron el uso de control unitario potencióstático aplicado a efluentes tiosulfatadas conteniendo de 2 a 8 g L⁻¹ de Ag. El proceso se basó en controlar la densidad de corriente aplicada, la cual disminuye mediante un control automático a medida que la concentración de Ag en el líquido es menor. Con ello, se alcanzaron recuperaciones del 99%.

2.4.1.4 RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Un flujo de líquido conteniendo Ag se hace circular sobre sitios cargados con resina de intercambio iónico^(3, 35), que extrae los iones del metal de la solución; los iones de Ag son reemplazados por los iones de la resina. Cuando la resina se satura, la Ag es recuperada por "lavado" de la resina con dimetil-formamida u otro regenerador; esto resulta en la formación de un concentrado que facilita la recuperación de Ag. Sin embargo, las resinas de intercambio iónico son, en general, bastante caras.

Estudios realizados por Miyoshi O.⁽³⁶⁾, propuso tratar soluciones conteniendo Ag y otros iones metálicos, haciendo pasar la solución a través de una columna con resina epóxica; los iones del metal pesado se solubilizan con HCl y la Ag fue recuperada con HNO₃. De esta manera, 1.2 litros de solución a pH de 6.5 conteniendo Ag, Cd, Ca, Zn y Na, se pasa a través de una columna tubular de 25 mm, conteniendo un tubo de resina epóxica Ca-imino-propionato (36321-40-1) y Ca- imino-dipropionato (75656-50-7); cuando la columna está saturada con Ag, ésta se lava con HCl y posteriormente se trata con HNO₃ para recuperar hasta el 95% de Ag.

Wilhelm E. y colaboradores⁽³⁷⁾, propusieron un proceso automatizado dividido en secciones para el intercambio iónico, regeneración y purificación de las resinas y separación de la Ag recuperada, utilizando resinas Lewatit (51609-51-9), Amberlite (9079-25-8), Duolite (71851-01-9). Las resinas son regeneradas cuando se saturan con Ag, por lo que se lavan con una solución de NaCl al 25%, donde la Ag es separada y recuperada por electrólisis. La resina fue lavada continuamente con HCl al 30%. Después de aplicar este proceso, los contenidos de Ag presentes en soluciones industriales decrecen desde 750 mg L⁻¹ a 40 mg L⁻¹.

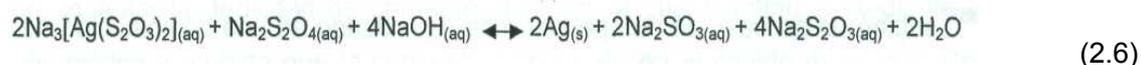
Betzel D.⁽³⁸⁾, sugirió un proceso de recuperación de Ag, basado en una combinación de métodos de cementación e intercambio iónico, donde los efluentes fueron sometidos a un primer tratamiento con lana de acero. La reacción de cementación tuvo lugar y así el sedimento metálico fue obtenido después del intercambio iónico, conteniendo del 50-55 % de Ag. El sedimento fue tratado en una columna conteniendo una resina SBW (81774-78-9), teniendo lugar el intercambio iónico y la Ag se recuperó en un 96 %.

Atluri V. y Raghavan S.⁽³⁹⁾, propusieron una nueva alternativa de recuperación de Ag de soluciones complejas de tiosulfato de amonio, empleando tres tipos de resinas de intercambio iónico. El proceso es aplicable a soluciones provenientes de los procesos de lixiviación con tiosulfatos de minerales auríferos que contengan Ag, usando cobre como catalizador de la cinética de disolución. Las soluciones se ponen en contacto con resinas Amberlite (IRA-400, IRA-68 e IRA-94). Se ha estudiado el efecto de variables químicas como concentración del ion cúprico y concentración de tiosulfatos sobre la

cantidad de Ag recuperada, construyendo los diagramas de Pourbaix y representando la estabilidad del sistema para varias condiciones de Eh y pH. Los resultados obtenidos por estos autores indican que la resina IRA-400 es la que tiene las mejores propiedades de recuperación de Ag, bajo condiciones similares; sin embargo, en apariencia no existe ninguna selectividad de la Ag sobre el cobre.

2.4.1.5 PRECIPITACIÓN QUÍMICA

Este método consiste generalmente en la adición de sulfuro de sodio a las soluciones complejas con tiosulfatos⁽³⁾. La Ag de esta manera precipita como sulfuro de plata (Ag_2S), la cual es tratada generalmente por vía pirometalúrgica y afino electrolítico posterior. Sin embargo, el método tiene la desventaja de liberar algunas cantidades de sulfuro de hidrógeno, además de la dificultad de transformar el sulfuro metálico en Ag, lo cual lo hace ser obsoleto e inadmisibles por razones económicas y ecológicas. El uso de ditionito de sodio o conocido también como hidrosulfito sódico, como agente reductor de Ag es posiblemente adecuado⁽²⁾, de acuerdo a la reacción (2.6):



Los primeros estudios referentes a la recuperación de Ag por precipitación fueron conducidos por Garai T. y Devay J.⁽⁴⁰⁾, los cuales trataron soluciones de residuos fotográficos con una suspensión de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ y 10% de Na_2S , para precipitar la Ag como Ag_2S conteniendo del 25-30% de Ag. La masa de sulfuras se trató en un horno con exceso de aire, a 1100°C ; la Ag es recuperada y tratada posteriormente por electrólisis.

Núñez C, Espiell F. y Roca A.⁽⁴¹⁾, propusieron tratar a los efluentes complejados con tiosulfatos, mediante la adición de sulfuro sódico. De esta manera, se obtuvo un sólido de Ag_2S , el cual se filtró y lavo exhaustivamente con agua. Posteriormente, el sólido fue llevado a fusión añadiendo pequeñas fracciones de aluminio. Después de cada adición de aluminio durante la fusión, el sulfuro de aluminio formado que flota en la Ag líquida es retirado como escoria y una vez eliminado todo el sulfuro formado, se filtra el

metal en un molde de forma adecuada para la obtención de un ánodo de Ag afinable electrolíticamente. De esta manera, la Ag es reducida y recuperada adherida al cátodo.

Ambos estudios de precipitación, presentan la desventaja de requerir de un tratamiento pirometalúrgico posterior, lo que hace que los costos se incrementen notablemente, además de generar una gran cantidad de gases contaminantes.

Friar L.B. y Smith K.⁽⁴²⁾, propusieron tratar los efluentes con borohidruro de sodio. El estudio comprendió varias etapas, destacando las siguientes: 1) adición de un agente antiespumante, Foamex (39386-13-5), recomendando 1.25 ml_{min}⁻¹; 2) acidificación a un pH aproximado a 3, con H₃PO₄ al 85 % diluido, 135 ml_{min}⁻¹ para 10 L de agua y adicionar 300 ml_{min}⁻¹; 3) precipitación de Ag con NaBH₄, 145 ml_{min}⁻¹ para 10 L, de agua y adicionar 300 ml_{min}⁻¹; en medio alcalino a pH de 6-6.5; 4) adición de un floculante (magnafloc 515 C) para la Ag, 900 mL para 10 L de agua y adicionar 300 mL_{min}⁻¹; 5) filtración para separar la Ag de las sales residuales y gelatina. Así el flujo de unos 5.5 L_{min}⁻¹ de un efluente conteniendo aproximadamente 34.5 mg L⁻¹ de Ag disminuye a 8.6 después del tratamiento. El proceso es complejo, caro e incosteable, pero válido donde se requiera disminuir a menos de 10 mg L⁻¹ de Ag en aguas residuales.

Un proceso similar fue patentado por Galgón U. y Petzold I.⁽⁴³⁾, quienes propusieron tratar los efluentes, primero con tetraborato de sodio y posterior tratamiento con menor cantidad de NaBH₄. El resto del proceso es muy similar y las recuperaciones de Ag obtenidas son del mismo orden.

Posey F. y Palco A.⁽⁴⁴⁾, propusieron otra alternativa de recuperación de Ag, usando hidracina. El método consistió en mezclar los efluentes con una solución de hipoclorito de sodio, el cual oxida los iones tiosulfato y sulfito a un pH de 9.5-14, adicionando hidracina monohidratada para precipitar la Ag. Así, un volumen de 30 mL de efluente, conteniendo aproximadamente 5 g L⁻¹ de Ag, es puesto a reaccionar dentro de un reactor con 200 mL de solución oxidante (aproximadamente 10% de hipoclorito con exceso de NaOH). La mezcla se deja una semana con agitación moderada para su oxidación. El producto precipitado, AgCl, fue filtrado y la solución residual, 75 mL,

conteniendo de 200 - 300 mg L⁻¹ de Ag, es tratada con 0.5 mL de una solución acuosa de hidracina monohidratada. Después de 3 días, la Ag obtenida es filtrada y la solución residual contiene menos de 20 mg L⁻¹ del metal. Sin embargo, el inconveniente de este proceso es su operatividad y lentitud.

Kunda W.⁽⁴⁵⁾, recuperó Ag de emulsiones agotadas de la industria fotográfica. El proceso se basó en el uso de gas H₂S o una solución de (NH₄)₂S. Aproximadamente 1.5-2 mol de sulfuro mol⁻¹ de Ag son requeridos para recuperar el 99 y 99.5% respectivamente. El Ag₂S, es transformado a Ag metálica por calcinación con Na₂CO₃ entre temperaturas de 375 a 450 °C, en presencia de aire; 1.2 mol de Na₂CO₃ son requeridos por mol de Ag₂S. El proceso es económico, pero la generación de gases tóxicos es una fuerte limitación, además de la obtención de Ag con baja pureza.

Bonk M.⁽⁴⁶⁾, patentó un proceso de recuperación de Ag por precipitación del metal como sulfuro en medios ligeramente alcalinos y calentando el sulfuro de Ag en presencia de oxígeno o aire hasta aproximadamente 650 °C, para transformar el compuesto en Ag y SO₂. El medio alcalino de precipitación del sulfuro al parecer aumenta la calidad de la Ag obtenida; sin embargo, los problemas típicos, tales como, generación de gases tóxicos y necesidad de un tratamiento pirometalúrgico, son sin duda serios limitantes al proceso.

Kunda W. y Etsell T.⁽⁴⁷⁾, recientemente propusieron el uso de hidrosulfuros del tipo NaHS y NH₄HS para recuperar Ag como Ag₂S y posterior tratamiento pirometalúrgico, regenerando la solución compleja de tiosulfatos. El Ag₂S se lleva aproximadamente hasta 600 °C para recuperar Ag. De esta manera, un efluente conteniendo 0.74 M de Na₂S₂O₃ y 2.8 g L⁻¹ de Ag es tratado con una solución de 3 M NaHS. La recuperación de Ag es del 99.2%.

Ivanova L.S. y colaboradores⁽⁴⁸⁾, presentaron una variante al proceso anterior, tratando primero los efluentes con FePO₄ y polisulfuro de hidrógeno, seguido de un tratamiento con Na₂S y NaBH₄ con y sin coagulantes, tales como AlCl₃, Al₂(SO₄)₃ y Al₂(OH)₅Cl. Los resultados demostraron que las óptimas condiciones de recuperación se obtienen

usando mezclas tanto de los agentes coagulantes como de precipitación y que tal recuperación depende de la concentración de tiosulfatos en la solución.

Por su parte, Rivera I.⁽⁶⁾, en su trabajo de investigación, propuso la recuperación de Ag a partir de soluciones complejadas base tiosulfato en el sistema $O_2 - S_2O_3^{2-} - S_2O_4^{2-}$, mediante precipitación química, utilizando ditionito de sodio como agente reductor. Los resultados pusieron de manifiesto la capacidad de este reactivo para alcanzar recuperaciones superiores al 99%, dejando en los efluentes niveles inferiores a 5 mg L^{-1} , sin la necesidad de introducir sustancias extrañas en el sistema.

En el presente estudio, se realizó una revisión bibliográfica de los principales métodos empleados para recuperar Ag contenida en distintos tipos de efluentes, existiendo algunos otros procesos, como extracción con solventes y electrodiálisis; sin embargo, estos últimos son muy poco usados ya que emplean una combinación de los cualquiera citados anteriormente.

Al respecto, Kamata S.⁽⁴⁹⁾, utilizó la extracción con solventes. El proceso fue aplicado a efluentes agotados por procesos de recuperación electrolítica de Ag; 0.1 M de disulfuro tetrametilurea (TMTDS) usado como solvente. La recuperación de Ag es de tan sólo del 86 % y la concentración final en el efluente tratado es de 10 mg L^{-1} .

Nakamura T. e Iwano H.⁽⁵⁰⁾, propusieron el uso de un sistema de microfiltración de las aguas generadas por las industrias recicladoras de Ag. El proceso consistió en tratar estas aguas haciéndolas pasar a través de membranas de intercambio iónico y microfiltros de un tamaño de poro de 0.45 nm. Después del tratamiento, el contenido de Ag en el agua es de sólo 4 mg L^{-1} . El inconveniente del proceso es que tienen un elevado costo de materiales, complejidad del sistema, elevado tiempo de residencia, necesidad de frecuente intercambio de la membrana y obturación de la misma, problemas que imposibilitan su uso a nivel industrial.

2.4.2 RECICLADO DE ORO

Todos sabemos de la importancia que tiene reciclar papel y plásticos, pero un área de mayor valor es la de reciclar metales. De hecho, si algo debe ser reciclado, son los objetos que hasta cierto punto están hechos a base de metales, puesto que provienen de recursos no renovables, tal es el caso de los minerales. En proporción, se están consumiendo minerales así como se están procesando⁽⁵¹⁾. Para el Au, el manejo, responsabilidad, seguridad en la generación, colección y distribución de la industria del reciclaje son muy extensas y detalladas. Muchas veces, todos los artículos con que entran en contacto con el Au también se procesan para obtener tanto Au como sea posible. Durante el proceso de reciclado de este metal, se colecciona cualquier "impureza", como cobre y plata, que se recuperan a través de los diferentes métodos ya existentes^(52,53,54).

Otra fuente de reciclado de Au, se encuentra en los efluentes generados por los procesos hidrometalúrgicos y recubrimientos con Au, donde el metal se encuentra disuelto en solución acuosa.

Entre los procesos hidrometalúrgicos más comunes para la recuperación de Au se puede mencionar la lixiviación, mediante el cual se disuelve el metal en medio acuoso para separar la solución que contiene al metal de los residuos y su recuperación se lleva a cabo utilizando generalmente carbón activado, que una vez extraído el metal, este es concentrado por precipitación o electrólisis. Como el Au es un metal noble, no es muy sencillo disolverlo, requiriendo utilizar una sustancia que permita formar complejos, como es el caso del cianuro, sin embargo, este es muy tóxico para el medio ambiente y aunque es un lixivante energético no es muy selectivo para Ag y Au ya que forma complejos con una gran cantidad de iones metálicos. Además, para estabilizar al metal en las soluciones, se requiere de la presencia de un agente oxidante, como el oxígeno. Es por ello, que en los últimos tiempos se ha empezado a experimentar con otros agentes, como es el caso de los cloruros, bromuros y en caso muy específico con tiosulfatos, los cuales están dando resultados muy prometedores, sobre todo para conseguir que los licores de lixiviación y efluentes sean menos tóxicos. Las ventajas

que presentan los tiosulfatos son: cinéticas de lixiviación más rápidas aplicadas en medios ácidos, mayor selectividad para Au y Ag que el cianuro frente a otros metales y aunque estos complejos resultan menos estables son menos contaminantes^(55, 56)

Las investigaciones metalúrgicas y los trabajos de desarrollo en relación con este metal, han sido difundidos desde los años 90's, como procesos alternativos y/o perfeccionando los ya conocidos. Entre las áreas que están recibiendo atención especial, se encuentran: los procesos de bio-oxidación a escala de menas de Au especialmente sulfuradas; las mejoras en los tratamientos hidrometalúrgicos de las menas sulfuradas, así como los de reemplazamiento de procesos de carbón en pulpa por los procesos de resinas en pulpa. Un proceso en el que se está centralizando la mayor atención es en la recuperación de Au a partir de las fuentes secundarias.

2.4.2.1 TÉCNICAS PARA LA RECUPERACIÓN DE ORO

Estas técnicas son desarrolladas dentro de una línea de investigación, donde se busca alternativas para el uso del cianuro. Como una primera alternativa a ello, Navarro P. y colaboradores⁽⁵⁷⁾, estudiaron la adsorción de Au mediante carbón activado a partir de soluciones de lixiviación con tiosulfato y amoníaco, para esto se trabajó con un carbón fabricado con cascaras de coco, el cual es normalmente usado en medio cianuro. Encontrando que la adsorción de Au se ve favorecida con el incremento de amoníaco. Para una concentración inicial de Au de 8.5 ppm luego de 8 horas de contacto se alcanzó el 55.4% de eficiencia para ciertas condiciones experimentales.

Para valores superiores al valor de pH 10.5 la adsorción de Au se ve disminuida; así mismo, el contenido de tiosulfato disuelto desfavorece la adsorción, lo cual se atribuye al tamaño del complejo aurotiosulfato formado, el cual es 1.5 veces mayor que el complejo de oro-amoníaco. Se comparó el sistema en estudio con lo que ocurre en ambiente cianuro, encontrándose que en este medio, se alcanzó una eficiencia de adsorción de 71.1% luego de 8 horas de contacto.

Una segunda alternativa para el uso del cianuro es la utilización de microorganismos, por lo que Habashi F. ⁽⁵⁸⁾ y Brierley J. A. ⁽⁵⁹⁾, presentaron el empleo de bacterias en los procesos de lixiviación, conocida como biolixiviación de sulfuros, con la finalidad de oxidar a los minerales sulfurados. En términos globales, se puede señalar que es una tecnología que emplea bacterias específicas para lixiviar o extraer un metal de valor, degradando principalmente a los sulfuros, usualmente piritita o arsenopiritita, en donde el Au o Ag o ambos se encuentran encapsulados. Esta tecnología presenta ventajas sobre los métodos no biológicos pues requiere poca inversión de capital ya que las bacterias pueden ser aisladas a partir de aguas ácidas de minas, bajos costos de operaciones hidrometalúrgicas en comparación con los procesos convencionales, relativa contaminación ambiental durante el proceso, tratamiento de minerales de baja ley que no pueden ser económicamente procesados por métodos tradicionales.

Por otro lado Hutchins S. R. y colaboradores ⁽⁶⁰⁾, desarrollaron un proceso donde la lixiviación bacteriana fue empleada para romper la matriz del sulfuro, permitiendo la posterior recuperación de la misma por cianuración convencional. Realmente, el proceso es un pretratamiento de disolución del metal. La tecnología es aplicada para recuperar Au contenido en matriz arsenopiritica. Este proceso emplea bacterias moderadamente termófilas para el tratamiento de sulfuros y de metales preciosos. Las evaluaciones preliminares reportan recuperaciones del 98%.

Por otro lado, Tsekouras G. ⁽⁶¹⁾, propuso un método alternativo para la recuperación de Au a partir de soluciones de $[\text{AuCl}_4]^-$, proveniente de desechos de joyería, dental y la industria de los semiconductores, utilizando polvos de polyanilina (PAn). Los mecanismos de recuperación de Au involucra la reducción de Au(III) a Au(0), con un estado de oxidación simultánea del PAn. La recuperación fue más del 90% de Au presente en solución en un tiempo de 30 minutos para algunos casos.

Del mismo modo, Kinoshita T. y colaboradores ⁽⁶²⁾, estudiaron la separación del Au(III) desde soluciones ácidas clorhídricas, mediante la técnica de extracción por solventes, utilizando surfactantes como éter nonil polietileno con 20 unidades de óxido etileno (PONPE20). Los resultados mostraron una gran afinidad por el Au(III) en medios ácidos

(HCl). La recuperación de Au(III) aumenta conforme incrementa la concentración del surfactante; en caso contrario, decrece conforme incrementa la concentración del metal o la temperatura de la solución.

Por su parte, Lukey G. C.⁽⁶³⁾, reportó resultados obtenidos para la extracción de Au, Cu y Zn a través de intercambio iónico utilizando resinas IRA-400, a partir de soluciones yodo-yoduro. Donde la extracción de los complejos cobre-yoduro y cinc-yoduro resultó ser significativa en tiempos relativamente largos (60 min). Por otro lado, la extracción del complejo oro-yoduro dio un valor relativamente alto en 15 min. Mientras que la concentración inicial del complejo metal-yoduro afectó la extracción del complejo cobre-yoduro. Por lo que, los datos de la cinética inicial se ajustan a la ecuación de velocidad de primer orden, indicando además que la rapidez de extracción varía en la secuencia Au>Cu>Zn. Con base en estas observaciones, se concluye que en tiempos cortos (15 minutos) el complejo oro-yoduro es extraído en mayor cantidad que los complejos cobre-yoduro y cinc-yoduro.

Plattner⁽⁶⁴⁾, propuso un proceso para el tratamiento de residuos de Au, que consistió en pasar gas cloro por la mena molida para producir un cloruro de oro soluble que podía ser disuelto en agua. El Au fue precipitado de la solución con sulfato de hierro (II), ácido sulfhídrico o carbón vegetal. Este proceso fue aplicado muy poco debido principalmente a la baja recuperación del metal precioso, lo que implica un alto costo de tratamiento.

Un proceso que podía ser efectivo aunque caro y peligroso fue el propuesto por Molesworth⁽⁶⁵⁾, que consistió en extraer Au de menas piríticas por tostación a una temperatura relativamente baja con inyección de oxígeno, pudiendo amalgamar el calcinado, sin embargo se recomendaba utilizar agua regia si se requería recuperarlo con carbón activado.

Por su parte, Elkington y Elsner⁽⁶⁶⁾, desarrollaron una patente para el uso de disoluciones de cianuro potásico para el electroplatinado de Ag y Au. Tanto la disolución de Au de disoluciones cianuro aireadas, como el papel del oxígeno en el mecanismo, fueron estudiadas. Las recuperaciones de los metales preciosos a partir de las disoluciones cianuradas, recibió mucha atención en el desarrollo de la cianuración.

Además, estos métodos incluían la cementación con cinc y las celdas electrolíticas, lo que hace que el proceso sea muy costoso.

Otros métodos surgieron, como la adsorción con carbón activado, que se consideró en un principio como una posible alternativa al proceso de cementación con cinc, sin embargo la imposibilidad de neutralización del carbón junto con las ventajas de la cementación hicieron que la adsorción con carbón fuera en un principio un proceso no competitivo con la cementación.

Una técnica se desarrollo para la recuperación de Au con carbón activado mediante una emulsión; consiguiendo así, una disolución concentrada de Au que podría ser tratada posteriormente mediante electroobtención. Entre las disoluciones usadas para la emulsión se utilizaron sulfuro sódico cáustico, el cual no conseguía recuperar el Au y posteriormente una disolución de cianuro sódico e hidróxido sódico. De esta forma y mediante la combinación de los procesos de adsorción con carbón activado y posterior emulsión se conseguía un proceso más efectivo.

La investigación metalúrgica y los trabajos relacionados a este metal han desarrollado procesos alternativos y/o perfeccionando los ya conocidos. Una de las áreas que están recibiendo atención especial son los procesos de lixiviación con tiosulfatos, procesos de oxidación a escala comercial, reemplazamiento de los procesos de carbón en pulpa por los procesos de resinas en pulpa, recuperación de Au de fuentes secundarias, mejoras en el control de efluentes y electroobtención selectiva y directa de las disoluciones diluidas.

2.4.2.2 LIXIVIACIÓN DE ORO CON TIOSULFATOS Y TÉCNICAS DE RECUPERACIÓN DEL METAL

En los últimos tiempos, se ha abordado en experimentar con la lixiviación de Au utilizando agentes menos tóxicos que el cianuro, sobre todo para conseguir que los efluentes contengan mínimas concentraciones de Au, además de presentar ciertas ventajas, como cinéticas de lixiviación mas rápidas y que sean aplicados en medios

neutros con mejoras en el medio ambiente, y que estos agentes sean más selectivos que el cianuro para el Au frente a otros metales.

En los procesos de lixiviación de Au, generalmente se utiliza el cianuro sódico, debido a su gran capacidad para complejar a este metal, además de la utilización de un oxidante como es el oxígeno, que es suministrado por el propio aire. Sin embargo, el cianuro es muy tóxico respecto al medioambiente, aunque es un lixivante enérgico para el Au y la Ag, no es muy selectivo y forma complejos con una gran cantidad de iones metálicos.

Otra razón de interés para buscar alternativas al cianuro como reactivo lixivante, es intentar aumentar la velocidad de disolución del Au. Pero no obstante a ello, hoy en día y a nivel industrial, muy pocos reactivos químicos distintos al cianuro, han sido usados para la recuperación de Au; sin embargo, es necesario buscar alternativas para cuando las leyes ambientales no permitan ya a nivel mundial, el uso de la cianuración.

Es por ello, que los procesos basados en la lixiviación con tiosulfatos (S_2O_3)²⁻ son considerados como una alternativa no tóxica al proceso de cianuración convencional, ya que las soluciones con tiosulfato de amonio solubilizan al Au en forma de aurocomplejo aniónico estable en un rango determinado de pH. La presencia de iones amonio impide la disolución de óxidos de hierro, sílice, silicatos y carbonatos, que son las gangas más comunes que se encuentran presentes en minerales auríferos.

Por lo que, se han desarrollado algunos trabajos para la recuperación de Au mediante este tipo de lixiviación, como es el caso de Lulham J.P. y Lindsay D.⁽⁶⁷⁾, donde estudiaron una variante del sistema basado en una primera etapa de lixiviación de minerales piríticos con tiosulfato de sodio, sulfato de sodio y carbonato de sodio. En la segunda etapa, las soluciones lixiviadas fueron tratadas con CN^- dosificándolo por encima de la cantidad estequiométrica relativa al Au y el complejo resultante Au-CN es adsorbido selectivamente con carbón activado o resinas de intercambio iónico. El Au puede ser selectivamente adsorbido en presencia de iones Ag, Cu y Zn. La limitante, es la generación de problemas ambientales por el uso de CN^- y los costos de las resinas utilizadas.

Por su parte, Murthy D.S.R.⁽⁶⁸⁾, propuso métodos alternativos, como los procesos de biolixiviación aplicados a los productos de flotación, antes de la lixiviación con tiourea para la disolución de colas de flotación de sulfuros de Pb-Zn conteniendo bajas concentraciones de Au y Ag utilizando tiourea y tiosulfatos como agentes lixiviantes. Determinaron que la lixiviación directa con tiourea produce recuperaciones de Au y Ag en el orden de 23 y 45 % respectivamente, mientras que aplicando un tratamiento preliminar con bacterias, se obtiene un incremento en la recuperación de dichos metales, 92 % para el Au y del 78 % para la Ag. La lixiviación con tiosulfatos, se lleva a cabo bajo las condiciones recomendadas por Block-Bolten A. y Torma A.E.⁽⁶⁹⁾, empleando colas de flotación de Pb-Zn, conteniendo 1.75 g t⁻¹ de Au. El proceso se llevo a cabo usando soluciones de tiosulfato a 50° C y pH 7.5. La recuperación de Au es cercana al 96%. En este estudio, se destacan algunos aspectos cinéticos como la energía de activación aparente del sistema, establecida en 48.53 kJ mol⁻¹. Sin embargo, no se realiza un análisis sobre los demás parámetros cinéticos.

La cinética de disolución de Au con soluciones de tiosulfato de sodio fue estudiada por Bagdasaryan K.A. y colaboradores⁽⁷⁰⁾, determinando que la velocidad de disolución del Au con soluciones de Na₂S₂O₃ se incrementa linealmente al aumentar la temperatura de 45°C a 85°C; sin embargo, este fenómeno contribuye al grado de descomposición del Na₂S₂O₃, recomendando una temperatura de disolución comprendida entre 65-75°C. La energía de activación de la disolución del Au fue de 17.55 kJ mol⁻¹, característica de condiciones de control por difusión.

Umetsu Y. y Tozawa K.⁽⁷¹⁾, investigaron la disolución de Au puro en soluciones de tiosulfato de amonio conteniendo iones cobre, llegando a las siguientes conclusiones:

- a) en ausencia de Cu(NH₃)₄²⁺, la cinética de disolución del Au es lenta.
- b) a temperaturas de lixiviación de 65-100 °C, la disolución del Au es inhibida por la formación de películas finas de sulfuro de cobre.
- c) velocidades de agitación por encima de 1400 min⁻¹ y temperaturas superiores a los 140° C, disminuyen considerablemente la disolución, debido a la oxidación excesiva de los iones tiosulfato.

Langhans J.W. Lei K.P.V. y Carnahan T.G.⁽⁷²⁾, analizaron la lixiviación con tiosulfatos catalizada con cobre aplicada a minerales de Au de baja ley. Seis variables fueron investigadas, incluyendo, concentración de $(S_2O_3)^{2-}$, $(SO_3)^{2-}$, Cu^{2+} y amonio (como NH_4OH), atmósfera aire/inerte y tiempo de lixiviación. Determinando que las concentraciones de tiosulfato y sulfito, además del tiempo de lixiviación presentan una gran influencia sobre la extracción de Au, mientras que el cobre afecta el consumo de tiosulfatos. La concentración de amonio y la atmósfera de lixiviación no tienen ningún efecto sobre el sistema. Con la determinación de las condiciones óptimas de operación de lixiviación, se obtuvieron las más altas extracciones de Au con bajos consumos de tiosulfato. Además, el modelo predice que extracciones de 90% de Au, pueden obtenerse con 0.4M de $(S_2O_3)^{2-}$, 0.00625M de $(SO_3)^{2-}$, 0.001 M de Cu^{2+} , 0.09M NH_4OH , en un tiempo máximo de 24 horas de lixiviación.

Gong Q., Hu J. y Cao C.^(73, 74), presentaron un estudio cinético de lixiviación de concentrados sulfurosos conteniendo Au con soluciones de tiosulfato de amonio en presencia de amoníaco, catalizadas con cobre, sugieren que la reacción está controlada por procesos de difusión a través de la capa de productos sólidos y que la acción del sulfato de amonio en el sistema es debida a que el NH_4^+ y NH_3 forman una solución buffer y a que los iones $(SO_4)^{2-}$ inhiben la oxidación y descomposición del $(S_2O_3)^{2-}$. Los iones Cu^{2+} en el sistema actúan como oxidante y es necesaria la presencia de oxígeno para regenerar los iones Cu^{2+} .

Por su parte, Abbruzzese C. y colaboradores⁽⁷⁵⁾, realizaron investigaciones utilizando minerales con contenidos de 51.6 grAu t⁻¹. Las principales variables del proceso de disolución del Au son evaluadas, tales como, concentración de tiosulfatos, de amonio, de sulfato de cobre e influencia de la temperatura. El pH de la pulpa varía entre 8.5 y 10, proporcionando una agitación mecánica de 400 min⁻¹. Concluyendo que las extracciones óptimas de Au se obtienen con 2M de $(S_2O_3)^{2-}$, 0.10M $CuSO_4$, 4M NH_3 . Alcanzando con estos parámetros recuperaciones cercanas al 80%.

Otras alternativas propuestas a los procesos de cianuración para el tratamiento de Au, son el empleo de tioureas^(76, 77), Bromo^(78, 79, 80) y Yodo^(81, 82), los cuales han introducido mejoras

en los procesos, tales como la adición de iones cobre y la estabilización del tiosulfato por la adición de SO_2 o H_2SO_3 .

Por otro lado, para la recuperación de Au mediante el proceso de cementación utilizando cinc, se aplica de forma extensa cuando dicho metal se encuentra en disoluciones cianuradas, por lo que González M.⁽⁸³⁾, propuso en su trabajo la utilización de aluminio, para cuando el Au se encuentra en disoluciones en medio cloro-clorhídrico; ya que es casi imposible la utilización del cinc para la cementación, debido a que es altamente soluble en medios ácidos, produciéndose con ello grandes cantidades de hidrógeno y dando lugar a un gran consumo de este metal; sin embargo, las recuperaciones del producto obtenido son bajas y generalmente requieren de procesos de refinado que resultan altamente costosos.

Por su parte, Kazem Kashefi⁽⁸⁴⁾ y colaboradores, determinaron que la utilización de bacterias como las algas en presencia de Fe(III), son capaces de precipitar Au(III), reduciéndolo hasta Au(0), esto con la ayuda del hidrógeno, ya que actúa como electrón donador. Estos estudios sugirieron que la formación de los depósitos de Au en los ambientes hidrotérmicos, tienen la posibilidad de reducir al metal con microorganismos.

En este sentido, estudios referidos a la recuperación de Ag y Au de efluentes de Ag base cianuro y licores de lixiviación de Au base tiosulfato, no han sido apropiadamente abordados aún para la recuperación de estos metales preciosos, por lo que se tiene la necesidad de continuar con investigaciones que estén encaminadas a proponer procesos alternos a los convencionales.

Como puede observarse, se ha realizado una exhaustiva revisión bibliográfica sobre las técnicas de precipitación/recuperación de Ag y Au contenidos en efluentes y licores de lixiviación. De la información obtenida, está claro que no existen alternativas a la recuperación de ambos metales preciosos, dado que las técnicas actualmente utilizadas, en general presentan serias dificultades técnicas por tener bajas recuperaciones y metales contaminados; económicas por ser procesos demasiado caros e incosteables para pequeños y medianos generadores y ecológicas porque rebasan las normas internacionales del medio ambiente, las cuales establecen que

cualquier residuo que contenga mas de 5 mg L^{-1} de metales será considerado como residuo altamente peligroso.

Por lo que, en el presente trabajo se propone realizar un exhaustivo estudio de recuperación de estos metales preciosos mediante un proceso de precipitación química para intentar alcanzar recuperaciones máximas de Ag y Au contenidos en tales efluentes y licores de lixiviación.

2.5 CONSIDERACIONES CINÉTICAS

La información termodinámica, permite determinar la posición de equilibrio en una reacción, así como de las energías involucradas para cualquier transformación química. En términos de ingeniería de procesos, esta información suele ser suficiente para las reacciones rápidas tales como muchas de las que se realizan a altas temperaturas. Sin embargo, muchos procesos de importancia, sobre todo en hidrometalurgia, se verifican en condiciones de baja o moderada velocidad de reacción. En este caso, la información cinética es esencial para el diseño de los procesos en reacciones heterogéneas⁽⁸⁵⁾.

2.5.1 REACCIONES HETEROGÉNEAS

Como es conocido, la cinética estudia los sistemas lejos del equilibrio y en la coordenada tiempo, por lo cual no sólo es útil en el diseño, sino también en los mecanismos de reacción. Si se conocen las etapas a través de las cuales se verifica una reacción, se tienen las condiciones para favorecerla o inhibirla.

En cinética, se distinguen entre reacciones homogéneas y reacciones heterogéneas, donde el primer término se refiere a las reacciones que suceden dentro de una sola fase, por ejemplo, entre moléculas de un gas o de una disolución.

Una reacción se denomina heterogénea si hay más de una fase. Muchas reacciones que aparentemente son homogéneas, en realidad, son heterogéneas puesto que éstas ocurren en las paredes del reactor o en la superficie de alguna otra fase^(85, 86).

A continuación, se realiza una breve descripción de los conceptos cinéticos para reacciones que transcurren en sistemas heterogéneos, puesto que las reacciones de precipitación de Ag y Au ocurren de esta manera. La reacción química ocurre en una interfase sólido-líquido y en términos generales puede ser representada por la reacción (2.7)



Siendo las etapas generales que conforman este sistema:

1. Transporte de A a la superficie del sólido B.
2. Transporte de A a través de la capa de productos sólidos Q
3. Adsorción de A en la interfase.
4. Reacción química en la interfase.
5. Desorción de los productos de reacción.
6. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la capa Q de los productos sólidos.
7. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la película fluida.

Por lo general, la constante cinética para una de las etapas mencionadas es significativamente menor que para las otras y esta etapa será la que controle la cinética global. En tanto que las demás etapas estarán cerca del equilibrio.

Si las etapas propiamente químicas del proceso son rápidas (etapas 3, 4 y 5), la velocidad de reacción depende esencialmente de la velocidad de transporte. En este caso se tiene un control por transporte y por lo tanto las variables hidrodinámicas, como velocidad del fluido, viscosidad, etc., afectan a la velocidad de reacción. Por otro lado, si la velocidad de las etapas químicas es lenta comparada con la velocidad de transporte se tiene un control químico. En este caso, las variables hidrodinámicas no afectan a la velocidad de reacción, siendo en tal caso muy sensible a la temperatura.

2.5.2 VELOCIDAD DE REACCIÓN EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS

La velocidad de una reacción en sistemas heterogéneos en forma general puede representarse de acuerdo a la ecuación (2.8).

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\text{Cantidad de sustancia transformada}}{\text{Tiempo de reacción}} \quad (2.8)$$

De esta manera, la velocidad de reacción respecto a la ecuación general (1.7), puede ser descrita de la forma (2.9) y (2.10).

$$\text{Velocidad de reacción de A} = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] \quad (2.9)$$

$$\text{Velocidad de reacción de B} = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_B}{dt} \right] = -b \frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] \quad (2.10)$$

Donde:

S = Área de la superficie del sólido

t = Tiempo

N_A = Número de moles de A

b = Coeficiente estequiométrico

N_B = Número de moles de B

Las unidades mas comunes de la velocidad de una reacción son: mol.cm⁻².min⁻¹, mol.cm⁻².s⁻¹, etc., aunque las unidades del SI son mol.m⁻².s⁻¹.

Una ecuación cinética experimental es una expresión cuantitativa de las dependencias observadas, al menos en ciertos intervalos de condiciones, pero a temperatura constante, estas expresiones toman una forma general como la representada en la ecuación (2.11).

$$v = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] = k \Pi c^n \quad (2.11)$$

Donde: K = Constante de velocidad

Πc = Producto de las concentraciones de los reactantes fluidos

n = Orden cinético de cada una de las especies presentes en una reacción

En cinética heterogénea una constante de velocidad puede ser:

1. Una constante química y por ello cuantificará el efecto de la naturaleza de las sustancias así como la naturaleza de la interfase
2. Una constante de transporte y en este caso cuantifica el régimen de transporte y depende por tanto de las variables hidrodinámicas

En cualquier caso, la constante de velocidad suele estar afectada por factores como temperatura, área superficial y concentración.

2.5.2.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA

La forma más práctica de evaluar el efecto de la temperatura es a través del cálculo de la energía de activación del sistema de reacción, puesto que las constantes de velocidad aumentan conforme se incrementa la temperatura. El químico sueco Svante Arrhenius, encontró que este aumento puede describirse como el presentado en la ecuación (2.12).

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (2.12)$$

Donde: k_0 = Factor de frecuencia
 E_a = Energía de activación de la reacción
 R = Constante de los gases
 T = Temperatura

Si la ecuación (2.12), se representa en forma logarítmica, obtenemos la ecuación (2.13).

$$\ln k = \ln k_0 - \left[\frac{E_a}{R}\right] \left[\frac{1}{T}\right] \quad (2.13)$$

Donde la representación gráfica de los valores de $\ln k$ frente a $1/T$ da una línea recta de pendiente negativa, cuyo valor es $(-E_a/R)$. Esto permite determinar la energía de activación del proceso, si se conocen previamente las constantes de velocidad a diferentes temperaturas. Cuando la energía de activación es igual o superior a 40 kJ

mol^{-1} el proceso es controlado por la propia reacción química. Por el contrario, cuando se tienen energías de activación inferiores o iguales a 20 KJ mol^{-1} , se tienen procesos controlados por transporte o difusión. Por otro lado, si se tienen energías de activación entre 20 y 40 KJ mol^{-1} se tienen regímenes de control mixto.

2.5.2.2 EFECTO DEL ÁREA SUPERFICIAL

El área de la interfase a igual que otros factores, afecta proporcionalmente a la velocidad de reacción ya que un aumento de esta área conlleva a un aumento proporcional del número de puntos activos. Por ello, en las reacciones que intervienen sólidos, una disminución del tamaño de partícula aumenta la velocidad de reacción. Asimismo, la geometría de la interfase es también muy importante en tales reacciones, ya que condicionará la evolución del área durante la reacción. A igualdad de otros factores, las partículas con geometría laminar reaccionarán rápidamente en contraste con las formas isométricas.

2.5.2.3 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN

El efecto de la concentración en las reacciones heterogéneas se ve acentuado en condiciones extremas, es decir, a concentraciones muy bajas, se tiene una difusión lenta y se dice que el proceso está controlado por difusión. En el otro extremo, a concentraciones muy elevadas, la difusión se verifica más rápidamente y la reacción química es la etapa controlante del proceso.

2.5.2.4 CONVERSIÓN X

Como ya es conocido, existen una serie de expresiones de velocidad para diferentes tipos de control. Estas expresiones resultan conceptuales pero no informan directamente de cómo evolucionará la reacción en una partícula sólida en función de las variables cinéticas.

La variable mas útil para describir la evolución de un sólido es la conversión X, que es un número adimensional y que se identifica con la fracción de sustancia reaccionada, la expresión matemática se presenta en la ecuación (2.14).

$$X = \frac{\text{masa reaccionada}}{\text{masa inicial}} = \frac{\text{volumen reaccionado}}{\text{volumen inicial}} \quad (2.14)$$

De esta manera, la conversión es cero a tiempo cero y es la unidad para un tiempo (t), al cual ha tenido lugar la reacción completa del sólido. Un modelo cinético es en realidad una hipótesis de cómo funcionará una reacción, lo cual permite una formulación matemática basada en dicha hipótesis. En el sistema sólido-fluido, en general, el modelo cinético se describe por una ecuación simple (2.15), basado en la conversión:

$$x = f(\text{variables cinéticas}) \quad (2.15)$$

La representación matemática de cada modelo difiere uno de otro. Las condiciones que en la práctica debe cumplir un modelo, son que sea una representación próxima a la realidad y que pueda ser utilizado sin excesiva complicación. Resulta inútil seleccionar un modelo muy próximo a la realidad pero que sea tan complejo que resulte inaplicable⁽⁸⁶⁾.

2.6 OBJETIVO GENERAL

Realizar dos estudios cinéticos de precipitación química para metales preciosos, uno para plata y otro para oro; determinando su estequiometría, naturaleza y cinética de la reacción en los sistemas $\text{Ag} - \text{CN}^- - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$ y $\text{Au} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$. Generando dos procesos de recuperación óptimos de precipitación individual para el tratamiento de ambos metales preciosos; así mismo, cada proceso propuesto deberá ser válido para aplicarse en efluentes industriales.

2.7 OBJETIVOS ESPECÍFICOS

El siguiente trabajo comprenderá de dos estudios independientes, uno para el sistema $\text{Ag} - \text{CN}^- - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$ y otro para el sistema $\text{Au} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$, estudiando por separado la influencia de los principales parámetros cinéticos que intervienen en cada uno de los sistemas.

2.7.1 SISTEMA $\text{Ag} - \text{CN}^- - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$

1. Determinación de la estequiometría de la reacción de precipitación de Ag en el sistema $\text{Ag} - \text{CN}^- - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$.
2. Estudiar la naturaleza de la reacción de Ag, pretendiendo alcanzar recuperaciones superiores al 95%. Dejando en los líquidos residuales concentraciones inferiores a las establecidas por las normas internacionales del medio ambiente para dicho metal.
3. Estudiar la cinética de precipitación de Ag en el sistema $\text{Ag} - \text{CN}^- - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$; analizando la influencia de los principales parámetros cinéticos, como son la $[\text{Ag}]$, $[\text{CN}^-]$, $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$, pH, velocidad de agitación y temperatura.
4. Calcular los órdenes de reacción de la cinética para Ag, así como la energía de activación del sistema en estudio.

5. Proponer un proceso óptimo de precipitación de Ag
6. Aplicabilidad del proceso de precipitación química de Ag contenida en efluentes industriales.

2.7.2 SISTEMA Au - S₂O₃²⁻ - S₂O₄²⁻ - O₂

1. Determinar la estequiometría de la reacción de precipitación de Au en el sistema Au-S₂O₃²⁻-S₂O₄²⁻-O₂.
2. Estudiar la naturaleza de la reacción, pretendiendo alcanzar recuperaciones de Au superiores al 95%. Dejando en los líquidos residuales concentraciones inferiores a las establecidas por las normas internacionales del medio ambiente para dicho metal.
3. Estudiar la cinética de precipitación de Au en el sistema Au - S₂O₃²⁻- S₂O₄²⁻- O₂., analizando la influencia de los principales parámetros, como son la [Au], [S₂O₃²⁻], [S₂O₄²⁻], pH, velocidad de agitación y temperatura.
4. Calcular los órdenes de reacción de la cinética para el Au, así como la energía de activación del sistema en estudio.
5. Proponer un proceso óptimo de precipitación de Au
6. Aplicabilidad del proceso propuesto de precipitación química de Au contenido en efluentes industriales.

2.8 JUSTIFICACIÓN

La recuperación de Ag y especialmente de Au a partir de soluciones remanentes, es de sumo interés para los países desarrollados; sin embargo, y no obstante la existencia de algunas técnicas para la recuperación de estos metales, lo cierto es que actualmente las recuperaciones son inciertas, debido principalmente a que los procesos ya existentes presentan serias dificultades, ya sean técnicas por bajo porcentaje de recuperación y metales altamente contaminados, económicas por ser procesos demasiado caros e incosteables para pequeños y medianos generadores, así como por dificultades ecológicas por la generación de residuos y que en general no satisfacen los máximos requerimientos de recuperación de metales a los niveles ecológicamente permisibles. Por lo que, es indudable la necesidad de abordar investigaciones que sean una alternativa real a los procesos ya existentes. Por lo anterior, en el presente trabajo se propone un proceso óptimo de recuperación de metales preciosos, como es el caso de la Ag y Au, que estén contenidos en efluentes industriales y/o licores de lixiviación; mediante, la realización de un exhaustivo estudio para la recuperación de Ag en el sistema $\text{Ag-CN}^- \text{-S}_2\text{O}_4^{2-} \text{-O}_2$, así como del estudio para la recuperación de Au en el sistema $\text{Au-S}_2\text{O}_3^{2-} \text{-S}_2\text{O}_4^{2-} \text{-O}_2$, basado en abordar la estequiometría y naturaleza de la reacción y analizar los principales parámetros cinéticos, así como las condiciones óptimas de recuperación para cada metal precioso, contemplando altas recuperaciones de estos metales y minimizando su contenido en las soluciones agotadas a concentraciones inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente, utilizando un reactivo de baja toxicidad para operar en condiciones no agresivas; es decir, a temperatura ambiente y presión atmosférica, condiciones que disminuyen sustancialmente las necesidades de inversión y costos de operación.

En resumen, se propone un proceso individual de recuperación de Ag y Au a bajos costos de inversión, logrando altas recuperaciones y fácil operatividad, así como la obtención de metales de alta pureza, utilizando reactivos de baja toxicidad y dejando en los líquidos residuales concentraciones inferiores a los permitidos por las normas internacionales del medio ambiente. Dada la importancia de este tipo de estudios, su justificación es plenamente entendible, principalmente en países como el nuestro, que intenta estar a la vanguardia en la investigación y aplicación científica.

CAPITULO III

MATERIAL, EQUIPO Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1 METODOLOGÍA

El alcance del presente trabajo de investigación, consistió en desarrollar una metodología de operación para la recuperación de los metales preciosos Ag y Au a partir de efluentes industriales y licores de lixiviación, comprendiendo realizar un amplio estudio de precipitación de estos metales en los sistemas Ag - CN^- - $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ - O_2 y Au - $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ - O_2 , respectivamente. Para ello, se efectuó un exhaustivo estudio cinético para cada uno de los sistemas propuestos, con la finalidad de evaluar los principales parámetros que afectan la velocidad de precipitación. La metodología de esta investigación se representa gráficamente en la figura 3.1, la cual comprendió la realización de una serie de experimentos desarrollados bajo la siguiente secuencia:

a) SISTEMA Ag - CN^- - $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ - O_2

- I. Estudio de la naturaleza de la reacción de precipitación de Ag en el sistema Ag - CN^- - $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ - O_2 , utilizando como agente reductor ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$), incluyendo la obtención estequiométrica de la reacción y la caracterización de los productos.
- II. Estudio cinético de la reacción de precipitación de Ag en el sistema Ag- CN^- - $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$ - O_2 , evaluando los siguientes parámetros experimentales:
 - Velocidad de agitación
 - Sistema de agitación
 - Temperatura
 - pH
 - Concentración de cianuro
 - Concentración de ditionito de sodio
 - Concentración de plata
- III. Durante el seguimiento del proceso, las soluciones obtenidas serán analizadas por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) y el sólido obtenido será caracterizado por Difracción de Rayos X (DRX), Microscopía Electrónica de

Barrido (MEB) y Microanálisis Dispersiva de Energías (EDS).

- IV. Mediante el análisis de resultados, se propondrá un proceso óptimo de recuperación de Ag a partir de efluentes industriales, contemplando altas recuperaciones y minimizando su contenido en las soluciones agotadas a concentraciones inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente.
- V. Aplicación del proceso propuesto a efluentes industriales de Ag base CN; caracterizando el producto obtenido por DRX y MEB-EDS.

b) SISTEMA Au- $S_2O_3^{2-}$ - $S_2O_4^{2-}$ - O_2

- VI. Estudio de la naturaleza de la reacción de precipitación de Au en el sistema Au- $S_2O_3^{2-}$ - $S_2O_4^{2-}$ - O_2 , utilizando como agente reductor ditionito de sodio (Na_2S Au- $S_2O_3^{2-}$ - $S_2O_4^{2-}$ - O_2O_4), incluyendo la obtención estequiométrica de la reacción y la caracterización de los productos.
- VII. Estudio cinético de la reacción de precipitación de Au en el sistema Au - $S_2O_3^{2-}$ - $S_2O_4^{2-}$ - O_2 , evaluando los siguientes parámetros experimentales:
 - Velocidad de agitación
 - Sistema de agitación
 - Temperatura
 - pH
 - Concentración de tiosulfato
 - Concentración de ditionito de sodio
 - Concentración de Au
- VIII. Durante el seguimiento del proceso, las soluciones obtenidas serán analizadas por EAA y el sólido obtenido será caracterizado por DRX y MEB-EDS.
- IX. Mediante el análisis de resultados, se propondrá un proceso óptimo de recuperación de Au a partir de efluentes industriales, contemplando altas recuperaciones y minimizando su contenido en las soluciones agotadas, concentraciones inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente.
- X. Aplicación del proceso propuesto a efluentes industriales agotados de Au base $S_2O_3^{2-}$, caracterizando el producto obtenido por DRX y MEB-EDS.

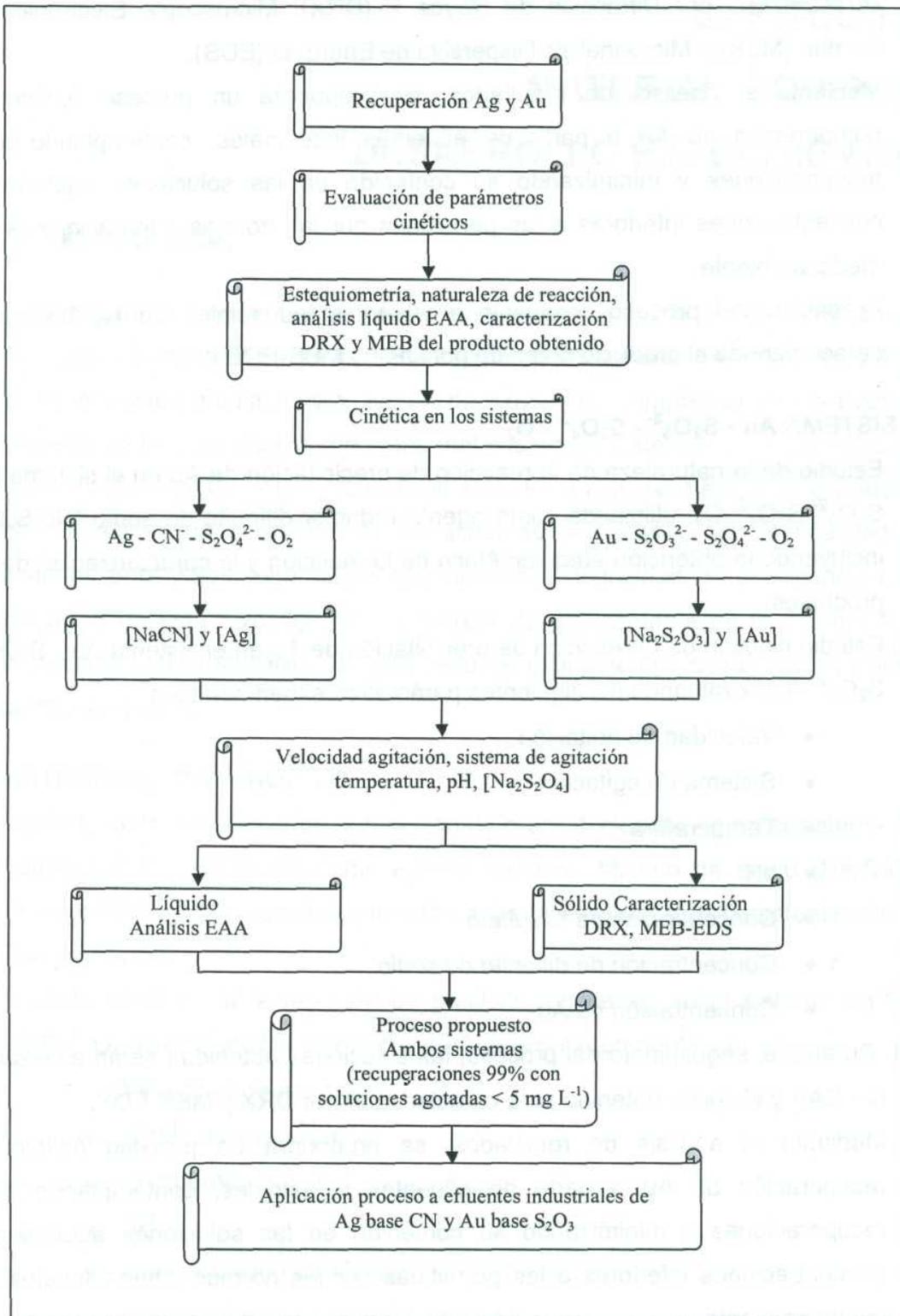


Figura 3.1 Metodología de operación para la recuperación de Ag y Au en los sistemas
 $\text{Ag} - \text{CN}^- - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$ y $\text{Au} - \text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$

3.2 MATERIALES Y EQUIPO

Para el desarrollo del presente trabajo, se utilizó cristalería grado A (material volumétrico) así como también material estándar de laboratorio. Para todas las pruebas se utilizó agua destilada, tanto para la preparación de soluciones como para los análisis químicos. Los reactivos utilizados se enlistan en la tabla 3.1, especificando marca y pureza.

Tabla 3.1 Reactivos utilizados

REACTIVO	FORMULA	PUREZA (%)	MARCA
Nitrato de plata	AgNO ₃	99.9	Química Meyer
Cloruro aurico	AuCl ₃	99.9	Solución electrolítica
Acido clorhídrico	HCl	36.5 – 38	J.T. Baker
Hidróxido de sodio	NaOH	98.8	J.T. Baker
Cianuro de sodio	NaCN	98.0	J.T. Baker
Tiosulfato de sodio	Na ₂ S ₂ O ₃	99.5	J.T. Baker
		99.6	Química Meyer
Peroxido de sodio	Na ₂ O ₂	98.2	Química Meyer
Ditionito de sodio	Na ₂ S ₂ O ₄	85	Fluka Chemie- Sigma Aldrich
Soluciones reguladoras	pH 4, 7, 10	Estandar	J.T. Baker

Para la determinación de los pesos de cada una de las muestras, se utilizó una balanza analítica digital marca OHAUS, modelo Analytical Plus AP210S con precisión de 0.0001 mg. La evaluación, del pH se realizó con un pH-metro marca Corning, modelo pH/ion analyzer 455, equipado con medidor de temperatura ATC modelo 0627 y un electrodo de pH apto para operar en condiciones extremas de acidez y alcalinidad (rango de pH 0-14). Durante los experimentos de precipitación para los metales preciosos se utilizó un reactor convencional marca Kimax de 500 mL de capacidad. Para el control de temperatura, se utilizó un termorregulador marca Schaltungen de rango 0 - 250 °C ± 0.5 °C. La agitación se realizó sobre un modular marca Geprüfte Sicherheit, modelo 4657-18 equipado con medidor de velocidad de agitación y controlador de temperatura.

Para la caracterización de las soluciones se utilizó un espectrofotómetro de absorción atómica, marca Perkin Elmer, modelo 3100, con lámparas de Ag y Au de cátodo hueco y en su caso, lámparas de Fe, Pb, Zn y Cu, con una longitud de onda de 243, estándar de 656, absorbancia de 1.664, slip de 0.7 y con flujo de aire-acetileno. Por otro lado, se utilizó la técnica de análisis por vía húmeda para la determinación de probables impurezas en los metales obtenidos durante el estudio de la precipitación de Ag y Au.

La caracterización de los productos obtenidos durante el proceso de precipitación se realizó en un Difractómetro de Rayos X, como el que se muestra en la figura 3.2, marca Philips X'Pert, con radiación incidente $K\alpha_x$ y $K\alpha_2$ de cobre y monocromador secuencial de grafito, trabajando a un voltaje de 40 Kv y 30 mA de intensidad de corriente, con ángulos de barrido de 5° a 179° (2θ), tamaño de paso óptico 0.05° en 2θ y tiempos de adquisición de 3 seg por paso. La evaluación de los espectros de difracción de Rayos X se realizó con la ayuda de un paquete de programas DIFRAC-AT, que contiene un banco de datos con las fichas del JOINT COMITEE OF POWDER DIFFRACTION STANDARD (JCPDS).



Figura 3.2 Difractómetro de Rayos X (DRX), Philips X'Pert

Los sólidos obtenidos durante el estudio de precipitación, se caracterizaron por MEB-EDS, con la finalidad de obtener la morfología y composición del producto precipitado. Para este efecto, se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido como el mostrado en la figura 3.3, marca JEOL-JSM 6300, con una corriente de sonda de 10^{12} a 10^{15} Amperes y un voltaje de 15 y 20 kv para un alcance de 300000 ampliaciones. El equipo esta provisto de un detector de estado sólido, lo que permite realizar microanálisis semicuantitativos por dispersión de energías (EDS). Las muestras se montaron sobre un portamuestra de cobre y sobre él un adhesivo de grafito, donde se colocó una pequeña cantidad de polvo del producto precipitado para posteriormente recubrir, únicamente en el caso de la Ag, con una fina capa de oro dentro de una evaporadora marca DENTUM BACUUM en un tiempo de recubrimiento de 1 min. a una presión de 20 millitorr. De esta manera, se logró realizar un examen adecuado de las muestras, destacando su morfología, estructura y microanálisis químico.



Figura 3.3 Microscopio Electrónico de Barrido (MEB-EDS), JEOL-JSM 6300

3.3 CONDICIONES EXPERIMENTALES

Las condiciones experimentales fueron seleccionadas basadas en estudios previos y reportados en la bibliografía^{*6,8788_89_90_91,92_93,94_95}), puesto que permiten cubrir rangos similares a los procesos industriales. Los parámetros y condiciones a evaluar experimentalmente se muestran en la tabla 3.2. Cabe hacer mención, que los análisis químicos por Espectrofotometría de Absorción Atómica se realizaron inmediatamente después de cada experimento.

Tabla 3.2 Parámetros y condiciones experimentales

PARÁMETROS	CONDICIONES EXPERIMENTALES	
	Ag - CN ⁻ - S ₂ O ₄ ²⁻ - O ₂	Au - S ₂ O ₃ ²⁻ - S ₂ O ₄ ²⁻ - O ₂
Velocidad de agitación	100 - 500 - 1000 min ⁻¹	
Sistema de agitación	Mecánico y Magnético	
Temperatura	15, 25, 35, 45, 55 °C	
pH	8, 9, 10, 11, 12, 13	4, 5, 6, 7, 8
[NaCN]	2, 3, 4, 6, 8 g/L	No aplica
[Na ₂ S ₂ O ₃]	No aplica	5, 10, 20, 30, 40, 60, 80 g/L
[Na ₂ S ₂ O ₄]	10, 15, 20, 30, 40 g/L	0.5, 1, 5, 10, 15, 20, 40 g/L
[Ag]	0.375, 0.750, 1.50, 3, 3.750 g/L	No aplica
[Au]	No aplica	0.70, 0.125, 0.300, 0.450, 0.650 g/L
Tiempo	0, 2.5, 5, 7.5, 10, 12.5, 15, 20, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60, 90, 120 min.	

3.4 PREPARACIÓN DE SOLUCIONES

Para la precipitación de Ag, se dispuso de soluciones a partir de AgNO₃ de alta pureza. Las concentraciones de Ag fueron calculadas para utilizar en la mayoría de los experimentos 3g L⁻¹. El procedimiento para la preparación de las soluciones consistió básicamente en medir el pH de un volumen de 500 mL de agua destilada, para agregar posteriormente AgNO₃ correspondiente a la concentración deseada (4.8 gr de AgNO₃ /L-3000 ppm de Ag), neutralizando la solución con NaOH, para ajustar el pH a un valor aproximado a 7.0; finalmente se afora a 1000 mL con agua destilada para obtener la concentración de Ag calculada.

Por otro lado, para la precipitación de Au, se partió de solución de $AuCl_3$ de alta pureza. Las concentraciones de Au fueron calculadas para utilizar en la mayoría de los experimentos 250 mgL^{-1} aproximadamente. El procedimiento para la preparación, consistió en tomar 20 mL de solución de $AuCl_3$ conteniendo 10000 MgL^{-1} aproximadamente de Au, en un volumen de 500 mL. Posteriormente se aforó a 1000 mL con agua destilada y finalmente se midió el pH de la solución para ajustarlo a un valor de 6 con solución de NaOH 0.5M.

3.5 DESARROLLO EXPERIMENTAL

El desarrollo del presente trabajo, comprendió la realización de una serie de experimentos, con la finalidad de evaluar los principales parámetros que afectan la velocidad de precipitación del metal. Los experimentos se efectuaron a presión atmosférica dentro de un reactor de vidrio convencional de 500 mL de capacidad, colocado sobre el modular con plato de calentamiento y agitación magnética, controlando la velocidad de agitación y temperatura, según sea el caso.

Para el estudio del efecto de agitación magnética, se utilizó un agitador magnético de acero recubierto con teflón de 3 cm de largo, mientras que para el efecto de agitación mecánica, se utilizó una propela de acero de cuatro aspas.

El sistema de medición de pH, se realizó con un pH-metro y electrodo de pH apto para operar en condiciones extremas de acidez y alcalinidad (rango de pH 0 - 14). Los ajustes se realizaron adicionando solución acuosa de hidróxido de sodio directamente al reactor por medio de una bureta graduada. La temperatura del sistema se controló a través de un termómetro de contacto y por ATC acoplado al pH-metro, los cuales se sumergen en la solución, esto es para las pruebas realizadas a temperatura ambiente, mientras que para las pruebas realizadas a elevadas temperaturas, el control se efectuó, mediante un termostato que controla y mantiene constante la temperatura del baño.

En la figura 3.4, se muestra el sistema utilizado para las pruebas de precipitación de Ag y Au. El procedimiento consistió en montar el reactor de vidrio y sus accesorios sobre el modular con plato de calentamiento y agitación, para un volumen de 500 mL de solución previamente

preparada e introducida al reactor. La adición de la concentración del agente complejante fue calculado para cada experimento, utilizando para Ag cianuro de sodio (NaCN) y para Au tiosulfato de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$).

La determinación de la concentración inicial del metal presente en la solución complejada, se realizó tomando una alícuota antes de iniciar la precipitación del metal, que es considerada como tiempo cero. Posteriormente, se adicionó la correspondiente concentración de ditionito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$). El tiempo de inicio de la reacción, es considerada cuando el $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ entra en contacto con la solución complejada. El pH y temperatura fueron monitoreados y controlados durante toda la reacción. El pH de la solución se mantuvo constante a un valor determinado para cada experimento con la adición de NaOH. Para seguir el avance de la reacción y una vez iniciada la misma, se procedió a tomar alícuotas de 5 mL de la solución a diferentes intervalos de tiempo previamente establecidos, realizando los ajustes necesarios en volumen para compensar los mililitros extraídos.

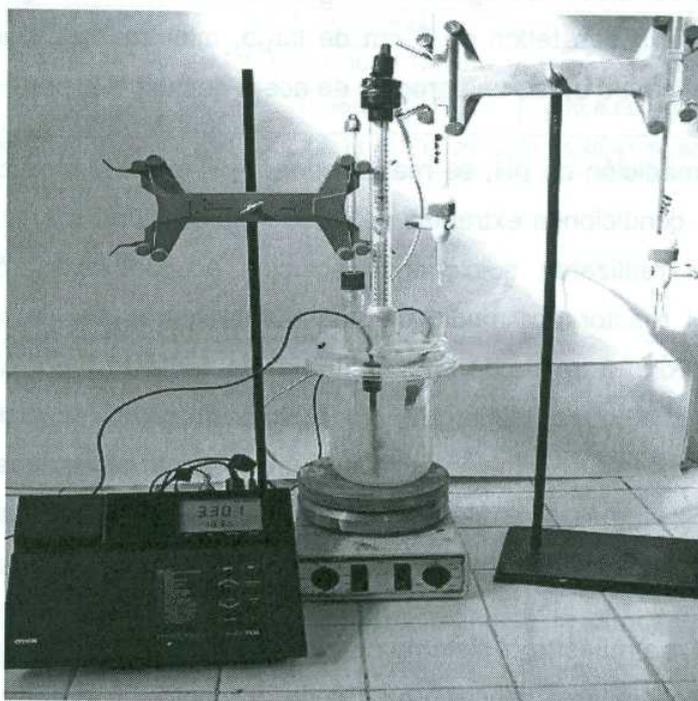


Figura 3.4 Esquema del equipo empleado para la precipitación de Ag y Au

Para el análisis por EAA, se realizaron diluciones, tomando 2 mL de los 5 mL depositados en los viales, llevándolos a un aforo en matraces de 100 mL en agua destilada. La fracción del metal precipitado, X, se calcula mediante las ecuaciones (3.1) y (3.2).

$$X = 1 - X_s \quad (3.1)$$

$$X_s = \frac{[Me]_t}{[Me]_i} \quad (3.2)$$

Donde: X = fracción del metal precipitado (adimensional)

X_s = fracción del metal en solución (adimensional)

$[Me]_t$ = Concentración del metal en solución al tiempo t (ppm)

$[Me]_i$ = Concentración del metal inicial en la solución (ppm)

Al finalizar cada experimento de precipitación, la agitación se detuvo al tiempo prefijado de estudio y la solución final del reactor fue filtrada en un embudo con papel filtro Whatman 40, mientras que el sólido obtenido se lavo con agua destilada, para posteriormente secarlo a una temperatura de 60° C, por un tiempo de 30 minutos aproximadamente. Estos sólidos fueron caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), seguido por Microanálisis por Dispersión de Energías (EDS) y Difracción de Rayos X (DRX).

3.6 CÁLCULOS EXPERIMENTALES

Como es conocido, la conversión de reactantes en productos para cualquier reacción química no se lleva a cabo de forma instantánea, puesto que requiere de un intervalo de tiempo. Es decir, que cualquier reacción química transcurre a una velocidad finita, característica de cada una de ellas, para ciertas condiciones experimentales.

Dentro del campo de la cinética formal, se sabe que la velocidad de reacción a una temperatura determinada depende, entre otros muchos factores, de las concentraciones de las especies presentes en el sistema reaccionante, entendiendo por

ecuación de velocidad, aquella función matemática que relaciona la velocidad de reacción con las concentraciones de las especies. Como se mostró en la ecuación (2.11).

$$v = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] = k_{II} C^{ni} \quad (2.11)$$

Aunque la constante de velocidad no es función del tiempo, pero sí de la temperatura; entonces, el orden cinético de una reacción es una constante en una reacción determinada.

Una manera de simplificar la ecuación (2.11), consiste en trabajar con todos los reactivos en exceso, modificando en cada caso una variable. De esta forma, la concentración de cada uno de los reactivos que se encuentren en exceso se considera constante e igual a la inicial durante todo el transcurso del proceso, mientras que la variable modificada será consumida durante el transcurso de la reacción frente a la que se encontraba inicialmente en el sistema.

De esta manera, se simplifica considerablemente la ley de velocidad de la reacción, siendo ahora muy fácil de obtener el orden cinético de la reacción que se encuentra en estudio. Para ello, basta con determinar los valores de velocidad a diferentes concentraciones de cada especie.

Para el caso de la precipitación de Ag y Au, se representó primero gráficamente el factor de conversión X del metal precioso precipitado frente al tiempo t , para las distintas concentraciones usadas de la condición estudiada, obteniéndose en este caso líneas rectas, en considerables intervalos de tiempo. La pendiente de las rectas representa una k_{exp} para cada uno de los experimentos. De tal manera, que si se representa posteriormente el logaritmo de las k_{exp} frente al logaritmo de las concentraciones del reactivo, se obtiene una línea recta de pendiente n , lo que representa el orden de reacción.

Por otra lado, en las reacciones heterogéneas, la determinación de la energía de activación del sistema es el mejor indicativo para establecer si una reacción está controlada químicamente o por difusión. Por lo que, la energía de activación es fácilmente calculada de acuerdo a la ecuación (2.13).

$$\ln K = \ln k_0 - \left[\frac{E_a}{R} \right] \left[\frac{1}{T} \right] \quad (2.13)$$

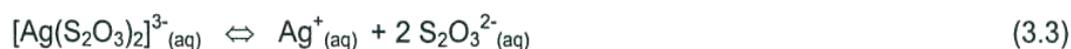
La representación gráfica de los valores de $\ln k$ frente $1/T$ da una línea recta de pendiente negativa, cuyo valor es $(-E_a/R)$. Lo que permite calcular la energía de activación del proceso al determinar previamente las constantes de velocidad a diferentes temperaturas.

3.7 ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LAS REACCIONES DE PRECIPITACIÓN CON DITIONITO DE SODIO

Desde el punto de vista de la metalurgia extractiva, conviene estudiar los cambios asociados a los fenómenos físicos y a las reacciones químicas con que sucede una reacción, lo cual permite predecir situaciones que se pueden producir y que no han sido observadas previamente e incluso fijar las condiciones a las cuales tiene lugar dichas reacciones. Por otro lado, la termodinámica considera únicamente los estados de equilibrio inicial y final sin suministrar información sobre lo que ocurre en los estados intermedios y por lo tanto, no toma en cuenta el tiempo. Sin embargo, es importante estudiar los procesos desde el punto de vista termodinámico, es decir, cuando el sistema está en estado de equilibrio y no tiene lugar a cambios en su estado termodinámico sin la intervención de un estímulo externo, del mecanismo y la velocidad con que se producen dichos cambios.

3.7.1 TERMODINÁMICA DE PLATA

En estudios previos a este trabajo^(6, 96,97), se ha determinado la termodinámica de reacción de precipitación para las disoluciones de Ag en presencia de tiosulfatos, donde el metal se encuentra fundamentalmente como complejo estable y con una constante de equilibrio, expresada de acuerdo a la ecuación (3.3) y (3.4).



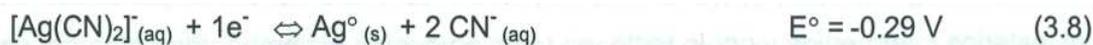
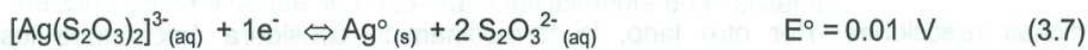
$$K_{eq} (25^{\circ}C) = \frac{[Ag^{+}][S_2O_3^{2-}]^2}{[Ag(S_2O_3)_2]^{3-}} = 1 \times 10^{-13.46} \quad (3.4)$$

En los efluentes de Ag en presencia de cianuro, el metal también se encuentra como complejo estable, con una constante de equilibrio expresado por la ecuación (3.5) y (3.6).

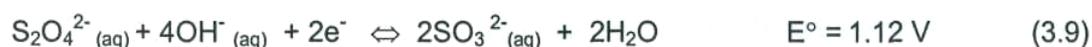


$$K_{eq} = \frac{[Ag^{+}][CN^{-}]^2}{[Ag(CN)_2]^{-}} = 1 \times 10^{-19.85} \quad (3.6)$$

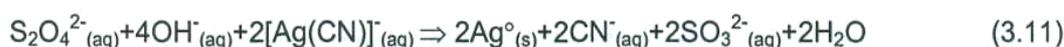
Lo que indica, que los complejos base tiosulfato o base cianuro son muy estables. Por otra parte y de acuerdo con las semireacciones involucradas en los procesos de precipitación de los metales preciosos; se debe entonces considerar las ecuaciones (3.7) y (3.8).



Y aceptando que el ditionito de sodio se oxida a sulfito, como se observa en la ecuación (3.9).



Por lo que, las reacciones globales de precipitación para soluciones de Ag complejadas base tiosulfato y cianuro, están dadas en las ecuaciones (3.10) y (3.11).



En consecuencia y en condiciones estándar, la reacción (3.10) presenta un $\Delta E^{\circ} = 1.13 \text{ V}$ y la reacción (3.11) presenta un $\Delta E^{\circ} = 0.830 \text{ V}$, lo que indica que en ambos casos, los

procesos de precipitación de Ag contenida en efluentes base tiosulfato o base cianuro se encuentran muy favorecidos desde el punto de vista termodinámico.

En estudios previos⁽⁶⁾, se ha confirmado dicha teoría para efluentes base tiosulfato conteniendo Ag; por lo que, bajo las condiciones experimentales estudiadas tales como: 25 °C; 1×10^{-1} M [OH⁻]; 9.5×10^{-3} M [SO₃]²⁻; 0.028 M [Ag CN]²⁻, 0.115 M [S₂O₄]²⁻, el valor del potencial esta dado por la ecuación Nernst⁽⁶⁶⁾ (3.12).

$$\Delta E = \Delta E^{\circ} + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(CN)^2(SO_3)^2}{(S_2O_4^{2-})(OH^-)^4[AgCN]^2} \quad (3.12)$$

Aplicando logaritmos base 10 y sustituyendo valores en la ecuación (3.12), se obtiene la ecuación (3.13).

$$\Delta E = 0.830 - \frac{0.059}{2} \log \frac{(0.0816)^2(9.5 \times 10^{-3})^2}{(0.115)(1 \times 10^{-1})^4(0.028)^2} = 0.8057V \quad (3.13)$$

Lo que confirma, que el proceso bajo las condiciones más usuales, está favorecido desde el punto de vista termodinámico.

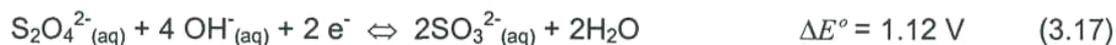
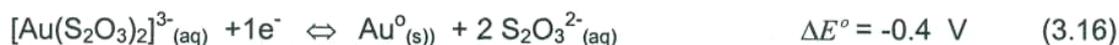
3.7.2 TERMODINÁMICA DE ORO

En las disoluciones acuosas de Au en presencia de tiosulfatos, el metal se encuentra fundamentalmente como complejo estable, con una constante de equilibrio expresada por la ecuación (3.14) y (3.15).



$$K_{eq(25^{\circ}C)} = \frac{[Au^+][S_2O_3^{2-}]^2}{[Au(S_2O_3)_2]^{3-}} = 1.4 \times 10^{-7} \quad (3.15)$$

La lixiviación de Au con tiosulfatos es una reacción electroquímica que involucra la oxidación de Au a tiosulfato de Au, como se muestra en las ecuaciones (3.16) y (3.17).



En condiciones estándar $\Delta E^\circ = 0.72 \text{ V}$, lo que indica que el proceso se encuentra muy favorecido desde el punto de vista termodinámico. Teóricamente la reacción de reducción de Au contenida en los procesos de lixiviación base tiosulfato, involucran la oxidación del tiosulfato para las reacciones electroquímicas, puesto que la reducción del complejo auriotiosulfato es la reacción principal que ocurre sobre la superficie del cátodo. Siendo la reacción global la ecuación (3.18).



En condiciones estándar, la reacción (3.18), presenta un $\Delta E^\circ = 0.72 \text{ V}$, lo que indica que el proceso se encuentra favorecido desde el punto de vista termodinámico. Por lo que, bajo ciertas condiciones experimentales estudiadas, tales como: temperatura = 25° C , $1 \times 10^{-6} [\text{OH}^-]$, $5.75 \times 10^{-3} \text{ M} [\text{S}_2\text{O}_4]^{2-}$, $9.5 \times 10^{-3} \text{ M} [\text{SO}_3]^{2-}$, $0.0713 \text{ M} [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]$, $0.2679 [\text{S}_2\text{O}_3]^{2-}$, el valor del potencial vendrá dado por la ecuación (3.19), correspondiente a la ecuación de Nerst.

$$\Delta E = \Delta E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{(\text{S}_2\text{O}_3)^4 (\text{SO}_3)^2}{(\text{S}_2\text{O}_4^{2-}) (\text{OH}^-)^4 [\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2]^2} \quad (3.19)$$

Aplicando logaritmos base 10 y sustituyendo valores, la ecuación (3.19) puede ser representada por la ecuación (3.20):

$$\Delta E = 0.72 - \frac{0.059}{2} \log \frac{(0.2679)^4 (9.5 \times 10^{-3})^2}{(5.75 \times 10^{-3}) (1 \times 10^{-6})^4 (0.0713)^2} = 0.719 \text{ V} \quad (3.20)$$

Lo que confirma que el proceso bajo las condiciones más usuales, la reacción de precipitación de Au se ve favorecida desde el punto termodinámico.

CAPITULO IV

ANÁLISIS DE RESULTADOS

4.1 NATURALEZA DE LA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN DE PLATA EN EL SISTEMA



Para conocer la naturaleza de la reacción y realizar la determinación de la estequiometría de precipitación de Ag, se realizaron una serie de experimentos de precipitación. Las condiciones experimentales para uno de ellos fueron: temperatura 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, pH = 11.0, $[\text{Ag}] = 2.75 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL. El pH de la solución se mantuvo constante a un valor determinado para cada experimento adicionando manualmente y por medio de una bureta graduada solución de hidróxido de sodio (NaOH) 2M.

El avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de Ag a diferentes tiempos de reacción. Los resultados obtenidos se presentan en la tabla 4.1, donde se muestran los diferentes tiempos de reacción, así como también la concentración de Ag en solución, "concentración de Ag precipitada" (por diferencia con respecto a la concentración de Ag en solución) y la conversión de precipitación de Ag (X_{Ag}).

La representación gráfica del comportamiento del proceso se muestra en la figura 4.1, mostrando la conversión de Ag en función del tiempo, representando el tiempo hasta 60 minutos, debido a que es en este intervalo de tiempo donde se alcanza la máxima reacción de precipitación. Por otro lado, la figura también muestra la existencia de tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Ag con ditionito de sodio. Una primera zona de inducción, una segunda zona de precipitación progresiva y una tercera zona de estabilización.

En la misma figura, se puede observar que en la zona de inducción existe un proceso de nucleación, en donde no existe una formación importante de Ag y la solución no sufre variaciones importantes en su contenido de Ag. Posteriormente, el período de precipitación progresiva se destaca por un aumento considerable en la velocidad de precipitación de Ag,

además de que en esta etapa se liberan protones, siendo necesario conservar el equilibrio de la reacción controlando el pH mediante la adición de NaOH 0.5 M. Este período continúa linealmente hasta alcanzar una zona de estabilización, donde la conversión de Ag es aproximadamente cercana o igual a 1, en un tiempo de 30 a 35 min. aproximadamente.

Tabla 4.1 Naturaleza de la reacción de precipitación de Ag a temperatura= 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]= 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCN}]= 4 \text{ gL}^{-1}$, $\text{pH}=11.0$, velocidad de agitación= 500 min^{-1} , $[\text{Ag}]= 2.75 \text{ g L}^{-1}$, volumen de la solución= 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2750	0.000	0.0000
2.5	2740	10	0.0036
5	2730	20	0.0073
7.5	2700	50	0.1327
10	2610	140	0.0182
12.5	2385	365	0.0509
15	2125	625	0.2273
20	1185	1565	0.5691
25	555	2195	0.7982
30	246	2504	0.9105
35	109	2641	0.9604
40	44	2706	0.9840
45	6	2744	0.9978
50	3	2747	0.9989
60	1	2749	0.9996
120	1	2749	0.9996

$$K_{\text{exp}} = 0.06029 \text{ min}^{-1}$$

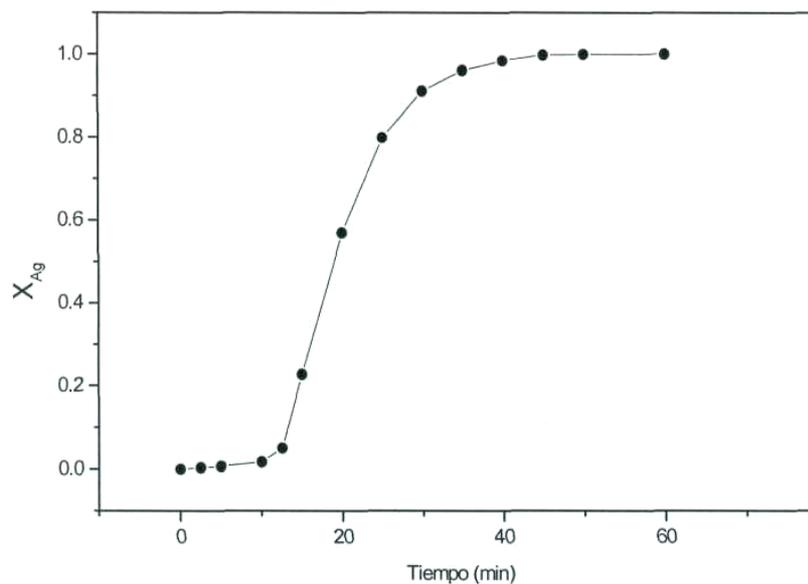


Figura 4.1 Representación gráfica de la naturaleza de reacción de precipitación de Ag en función del tiempo

De la etapa de precipitación progresiva, se calcula la constante experimental de velocidad, K_{exp} , mediante regresión lineal, tomando los valores de tiempo contra la conversión de $X[A_g]$, con lo cual la pendiente de la recta representa precisamente la K_{exp} obteniendo en este caso un valor de 0.06029 min^{-1} . Cabe señalar que el valor del coeficiente de regresión lineal de la recta es de 0.9996.

Es importante indicar, que bajo estas condiciones experimentales se obtienen recuperaciones del 99.96%, dejando en los líquidos residuales concentraciones inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente, que son menores a 5 mg L^{-1} .

Para caracterizar las especies que se encuentran presentes en el precipitado obtenido, se realizó un análisis por DRX. En la figura 4.2, se muestra el difractograma del precipitado mencionado, observando un ajuste perfecto del espectro correspondiente a Ag, lo que indica que existe una sola especie presente y corresponde a Ag metálica, pues las intensidades presentadas corresponden al patrón de difracción de Ag (PDF 04-0783).

Cabe señalar, que la precipitación ocurre inicialmente sobre las paredes del reactor, observándose la formación de una capa de Ag sobre ellas, semejante a un espejo y continuando la precipitación con partículas agregadas. La morfología de las partículas se muestra en la figura 4.3, donde se observa una imagen obtenida por MEB del precipitado obtenido, la cual muestra una distribución de partículas consistentes de agregados cristalinos soldados entre si y constituidos por microcristales de forma esferoidal, uniformes y de tamaños comprendidos entre 0.5 y $1\ \mu\text{m}$.

De la naturaleza de la reacción, se deduce que el proceso de precipitación de Ag con ditionito de sodio, es asimismo factible desde el punto de vista cinético, obteniéndose cristales de alta pureza.

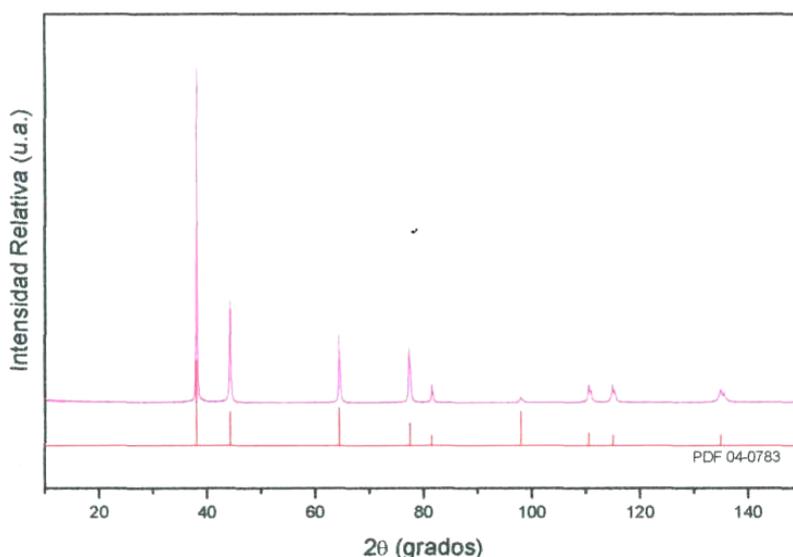


Figura 4.2 Difractograma de DRX del producto obtenido (PDF 04-0783)

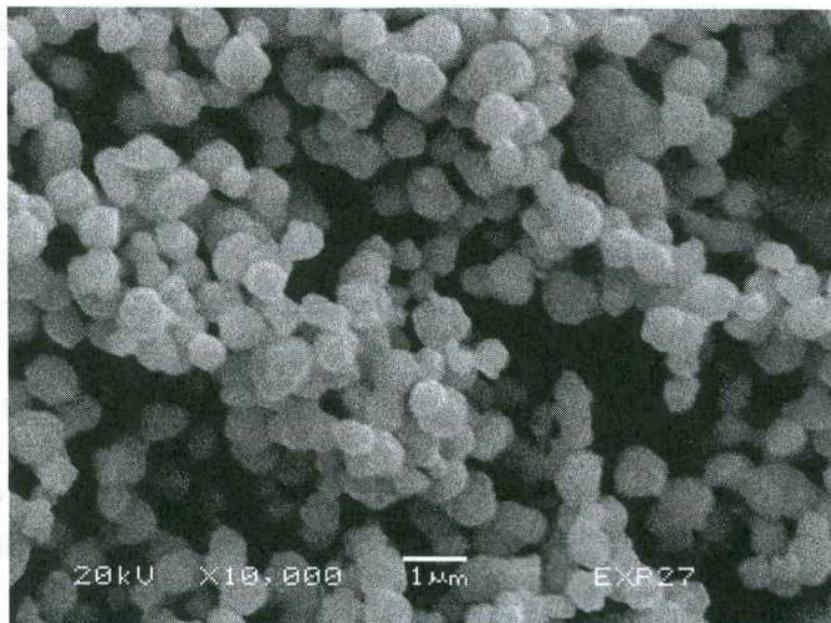


Figura 4.3 Imagen por MEB-SE del precipitado de Ag

4.1.1 VELOCIDAD DE OXIDACIÓN DEL DITIONITO

Con la finalidad de determinar la velocidad de oxidación del ditionito de sodio, se realizó una serie de experimentos bajo las siguientes condiciones experimentales: temperatura 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, pH = 11.0, velocidad agitación = 500 min^{-1} , $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$ volumen de la solución = 500 mL.

Para la determinación de tal velocidad, el procedimiento consistió en montar el reactor con sus respectivos accesorios, para posteriormente disolver el cianuro de sodio dentro del reactor conteniendo un volumen de 500 mL de agua destilada a una velocidad de agitación de 500 min^{-1} , ajustando el pH a un valor de 11.0 con solución de NaOH 2M.

Posteriormente se toma una muestra de 1 mL de solución del reactor, adicionándola a un vial, que contiene 10 mL de solución de Ag previamente preparada con 3 g L^{-1} aproximadamente, a un $\text{pH} = 11$. Esta muestra es correspondiente a un tiempo 0' de la reacción de precipitación y tomada para la determinación y comprobación de la concentración inicial de Ag contenida en la solución.

Una vez tomada esta muestra, se adicionó inmediatamente dentro del reactor el ditionito de sodio, en este instante se considera como inicio de la reacción. Después de cinco segundos de adicionar el ditionito y tiempo suficiente para asegurar su disolución total, se toma nuevamente una muestra de 1 mL de la solución, la cual es considerada como aquella correspondiente al tiempo 0, esta muestra es depositada en otro vial conteniendo 10 mL de solución de Ag a igual concentración (3 g L^{-1}).

El pH se mantuvo constante tanto en la solución del reactor como en la del vial con la adición de NaOH 0.5 M. El procedimiento fue realizado de forma similar para los distintos tiempos previamente seleccionados.

El propósito de este procedimiento, es que la precipitación de Ag ocurra en los viales y después de 60 min., tiempo suficiente para asegurar la máxima precipitación de Ag para la concentración de ditionito correspondiente, la solución y el precipitado contenido en los viales, se filtran para su caracterización por DRX y MEB.

Los análisis obtenidos por DRX y MEB muestran que los resultados son similares a los presentados en las figuras 4.2 y 4.3, lo que indica que el producto obtenido corresponde a Ag metálica como única especie presente.

Por otro lado, la solución de cada, vial es caracterizada por EAA para la determinación de la concentración de Ag al correspondiente tiempo. Los resultados se presentan en la tabla 4.2, donde se especifica el tiempo en que se tomaron las muestras, la concentración de Ag en el líquido residual, Ag precipitada (con respecto a la concentración de Ag en solución) y el porcentaje de oxidación del ditionito; considerando que al tiempo 0 la oxidación del ditionito es prácticamente nula. La representación gráfica de los valores obtenidos se muestra en la figura 4.4.

Tabla 4.2 Resultados experimentales de la velocidad de oxidación del ditionito de sodio

Tiempo (min)	[Ag ⁺] _{solución} (ppm)	[Ag] _{precipitada} "(ppm)"	Oxidación Na ₂ S ₂ O ₄ (%)
0	765	2205	0
2.5	770	2200	0.227
5	772	2198	0.317
+7.5	775	2195	0.454
10	780	2190	0.680
12.5	785	2185	0.907
15	815	2155	2.268
20	935	2035	7.710
25	1005	1965	10.884
30	1035	1935	12.245
35	1045	1925	12.698
40	1055	1915	13.152
45	1135	1835	16.780
50	1265	1705	22.676
60	1375	1595	27.664
90	1535	1435	34.921
120	1685	1285	41.723
240	2555	415	81.179
420	2805	165	92.517
1200	2855	115	94.785
1440	2878	92	95.828

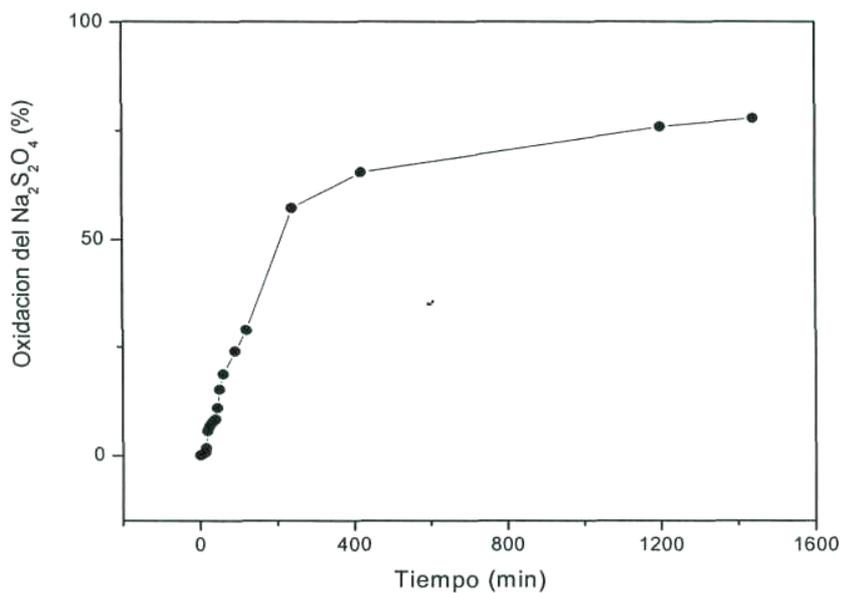


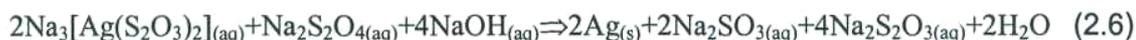
Figura 4.4 Representación gráfica de la oxidación del ditionito de sodio en función del tiempo

Con los resultados obtenidos, se determina que el proceso de oxidación del ditionito es muy lento, de tal manera, que a un tiempo de 120 min., aproximadamente un 40% del reductor se ha descompuesto, continuando la oxidación a tiempos superiores de 240 min., donde la concentración del ditionito es superior al 80%.

En consecuencia y en tales condiciones experimentales no ocurre una redisolución de Ag, pues en todo el tiempo estudiado, existe una suficiente concentración de $S_2O_4^{2-}$, que impide tal redisolución.

4.2 ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN DE Ag EN EL SISTEMA Ag - CN⁻ - S₂O₄²⁻ - O₂

De los resultados mostrados en la tabla 4.2 a tiempo 0, se puede conocer la cantidad de Ag que ha reaccionado con la cantidad de ditionito de sodio usado. La posible estequiometría propuesta se da en la ecuación (2.6), donde se establece que:



Que también se puede representar de acuerdo a la ecuación (4.1).



De esta manera, teóricamente 1 mol de ditionito de sodio es capaz de precipitar 2 moles de Ag. Lo cual es comprobado con los datos experimentales. Por lo que, si experimentalmente se sabe que cuando no existe oxidación del ditionito, de acuerdo a la tabla 4.2, 2205 mg L⁻¹ de Ag son precipitados, tal como se muestra en la ecuación (4.2).

$$(2205 \text{ mg Ag}/1000\text{mL}) / (10 \text{ mL}) = 22.05 \text{ mg Ag} = 2.04 \times 10^{-4} \text{ moles Ag} \quad (4.2)$$

Es decir, que 1 mL de la solución del reactor ha reaccionado con 22.05 mg Ag, entonces si se considera que se usa en la solución 20 g L⁻¹ de ditionito de sodio, como se muestra en la ecuación (4.3), que equivale a:

$$(20000 \text{ mg Na}_2\text{S}_2\text{O}_4) / (1000 \text{ mL}) (1\text{mL}) = 20 \text{ mg Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \quad (4.3)$$

Lo que es igual a 1.15×10^{-4} moles Na₂S₂O₄ al 85%, lo que es lo mismo a 9.69×10^{-5} moles de Na₂S₂O₄, lo que confirma una relación estequiométrica, que de 1 mol de ditionito reacciona con 2 moles de Ag.

4.3 ESTUDIO CINÉTICO DE PRECIPITACIÓN DE PLATA EN EL SISTEMA Ag-CN⁻-S₂O₄²⁻ - O₂.

Una vez determinada la estequiometría de la reacción, se procedió a estudiar la cinética de la reacción de precipitación de Ag en el sistema Ag – CN⁻ - S₂O₄²⁻ - O₂. Los principales efectos evaluados fueron: concentración de [S₂O₄], concentración de [CN], concentración de [Ag], temperatura, velocidad y mecanismo de agitación y pH, determinándose en cada caso el orden de reacción correspondiente y en su caso la energía de activación. Para ello, se varía un parámetro, manteniendo los demás parámetros constantes.

4.3.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE DITIONITO DE SODIO

Para el estudio del efecto de la concentración inicial de ditionito de sodio sobre la velocidad de precipitación de Ag, se realizaron una serie de experimentos a diferentes concentraciones del agente reductor y manteniendo los demás parámetros constantes.

Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro a variar: [Na₂S₂O₄] (g L⁻¹) = 5, 10, 15, 20 y 40.

Parámetros constantes: temperatura = 25 °C, [NaCN]= 4 g L⁻¹, pH =11, [Ag] = 3 g L⁻¹, velocidad de agitación = 500 min⁻¹, volumen de la solución = 500 mL.

Durante todo el proceso experimental se mantuvo constante el pH, adicionando al reactor solución previamente preparada de NaOH 0.5 M, el avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de Ag a los distintos tiempos de la reacción previamente seleccionados, siendo estos los mismos para todos los experimentos.

Los resultados obtenidos en los experimentos para las diferentes concentraciones iniciales de ditionito de sodio ensayadas, son las que se presentan en las tablas 4.3 a la 4.7; donde se especifican los tiempos a los cuales se tomaron las muestras, concentración de Ag en la solución, Ag precipitada, (expresados en ppm respecto a la Ag contenida en el líquido) y la conversión $X_{[Ag]}$ de precipitación.

La representación gráfica de los valores obtenidos en la serie de experimentos, se muestran en las figuras 4.5 a la 4.9. En las figuras, se puede observar la presencia de las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Ag con ditionito de sodio. Un período de inducción, donde no se observa formación importante de Ag y la solución de precipitación no sufre cambio alguno, seguido por una segunda zona de precipitación progresiva caracterizada por un aumento considerable en la velocidad de precipitación de Ag, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde la conversión de Ag es aproximadamente cercana o igual a 1.

Por otro lado, se puede observar que al incrementar la concentración de ditionito, que es el agente reductor en la precipitación de Ag, la velocidad de reacción aumenta.

De esta manera, para concentraciones de ditionito igual o superiores a 10 g L^{-1} , la conversión es aproximadamente 1 en tiempos cercanos a 45 min. Por otro lado, para concentraciones iguales o inferiores a 5 g L^{-1} la conversión es siempre menor a 1, aun a tiempos muy largos. Por lo que, para concentraciones de 5 g L^{-1} de ditionito se tienen velocidades de 0.00184 min^{-1} incrementándose notablemente hasta velocidades de 0.13428 min^{-1} para la máxima concentración utilizada en este estudio, que es la correspondiente a la concentración de 40 g L^{-1} de ditionito. Cabe hacer mención, que para concentraciones de ditionito igual o superiores a 10 g L^{-1} se tienen recuperaciones del 99.9%. Por otro lado, para todos los casos el coeficiente de regresión lineal r de las pendientes calculadas fue superior a 0.99.

Tabla 4.3 Precipitación de Ag a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 5 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, pH = 11, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	3000	0.000	0.0
2.5	2980	20	0.00667
5	2960	40	0.01333
10	2945	55	0.01833
15	2935	65	0.02167
20	2900	100	0.03333
30	2865	135	0.045
40	2840	160	0.05333
50	2830	170	0.05667
60	2770	230	0.07667
90	2340	660	0.22
120	2001	999	0.333

$$K_{\text{exp}} = 0.00184 \text{ min}^{-1}$$

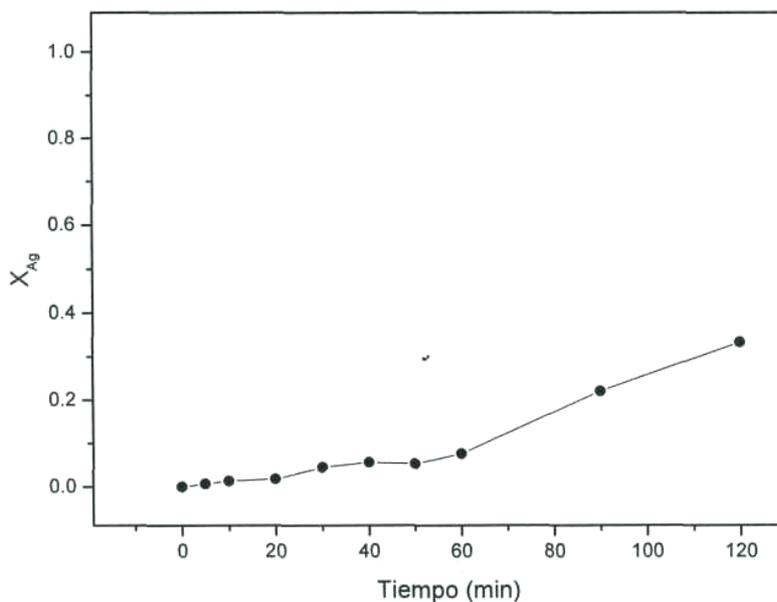


Figura 4.5 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 5 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH = 11, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.4 Precipitación de Ag a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, pH = 11, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	3040	0.000	0
2.5	2870	170	0.05592
5	2755	285	0.09375
10	2650	390	0.09539
15	1460	1580	0.51974
20	1070	1970	0.64803
30	970	2070	0.71382
40	770	2270	0.74342
50	355	2685	0.80921
60	122	2918	0.95987
90	13	2027	0.99569
120	1	3039	0.99944

$$K_{\text{exp}} = 0.01875 \text{ min}^{-1}$$

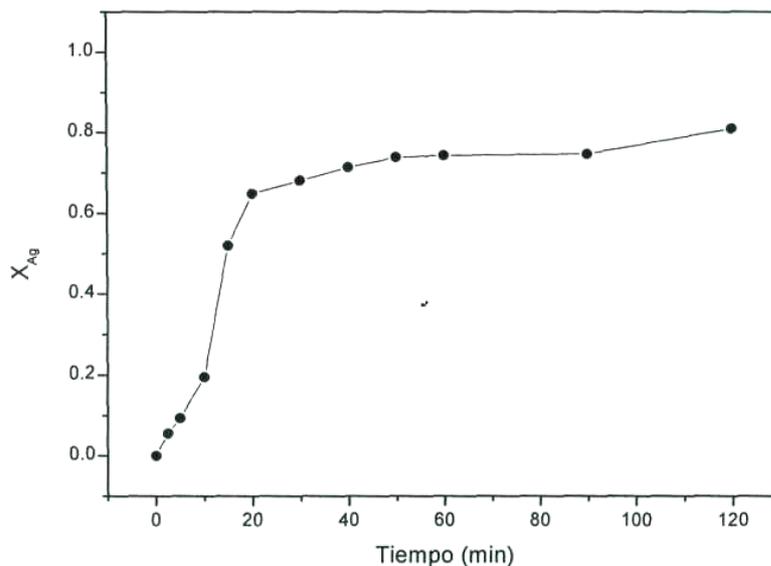


Figura 4.6 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, pH = 11, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.5 Precipitación de Ag a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 15 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, pH = 11, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2930	0.000	0.0
2.5	2795	135	0.04608
5	2760	170	0.05802
10	2640	290	0.09898
15	2190	740	0.25256
20	1445	1485	0.50683
30	535	2395	0.81741
40	174	2756	0.94061
50	95	2835	0.96741
60	49	2881	0.98328
90	19	2911	0.99334
120	3	2927	0.99915

$$K_{\text{exp}} = 0.02799 \text{ min}^{-1}$$

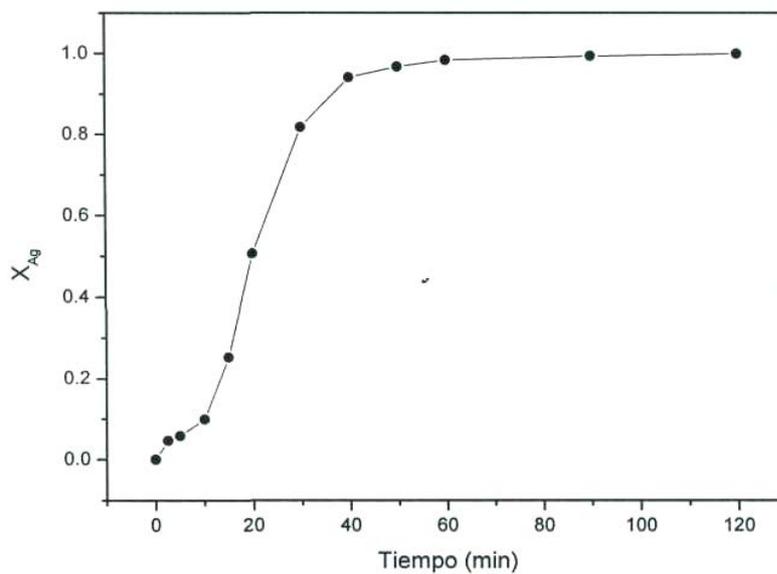


Figura 4.7 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 15 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, pH = 11, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.6 Precipitación de Ag a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2750	0.000	0
2.5	2740	10	0.00364
5	2730	20	0.00727
10	2700	50	0.01818
15	2125	625	0.22727
20	1185	1565	0.56909
30	246	2504	0.91055
40	44	2706	0.984
50	6	2744	0.99782
60	3	2747	0.99891
90	1	2749	0.99964
120	1	2749	0.99964

$$K_{\text{exp}} = 0.03831 \text{ min}^{-1}$$

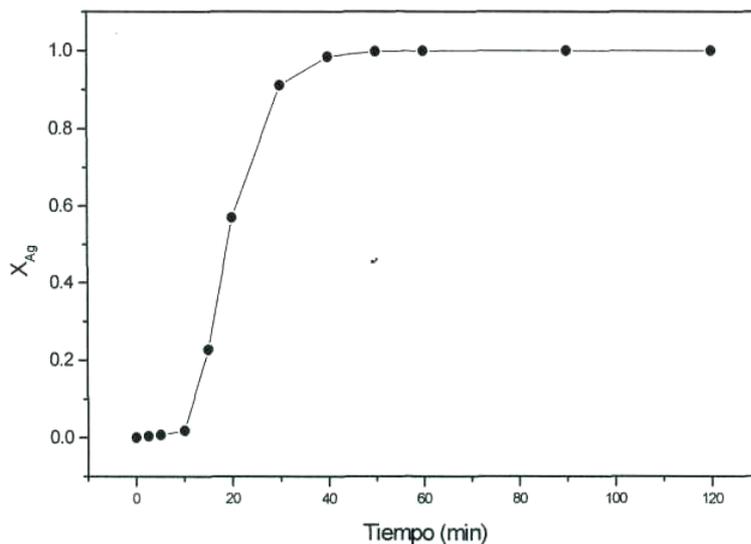


Figura 4.8 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.7 Precipitación de Ag a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 40 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, pH = 11, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	3055	0.000	0
2.5	1210	1845	0.60393
5	1000	2055	0.67267
10	760	2295	0.75123
15	690	2365	0.77414
20	470	2585	0.84615
30	118	2937	0.96137
40	27	3028	0.99116
50	2.07	3053	0.99932
60	1.25	3054	0.99959
90	1.23	3054	0.9996
120	1	3054	0.99967

$$K_{\text{exp}} = 0.13428 \text{ min}^{-1}$$

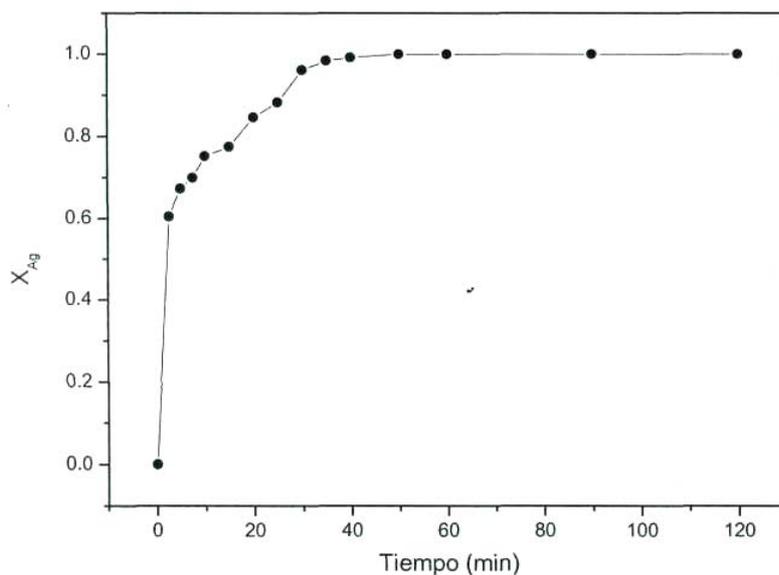


Figura 4.9 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 40 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, pH = 11, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

La representación gráfica de la conversión de Ag, en función del tiempo, para todas las concentraciones analizadas se muestra en la figura 4.10, donde se representan tiempos de hasta 90 minutos, debido a que en este rango se obtuvieron los valores máximos de precipitación de Ag.

En esta misma figura, se puede apreciar claramente el aumento de la velocidad de precipitación de Ag conforme se incrementa la concentración del ditionito.

Cabe hacer mención, que para todas las concentraciones analizadas de ditionito, se obtuvo Ag en forma metálica, las cuales fueron caracterizadas por DRX y MEB, siendo los resultados similares a los mostrados en el estudio de la naturaleza de la reacción de precipitación de Ag, (figuras 4.2 y 4.3).

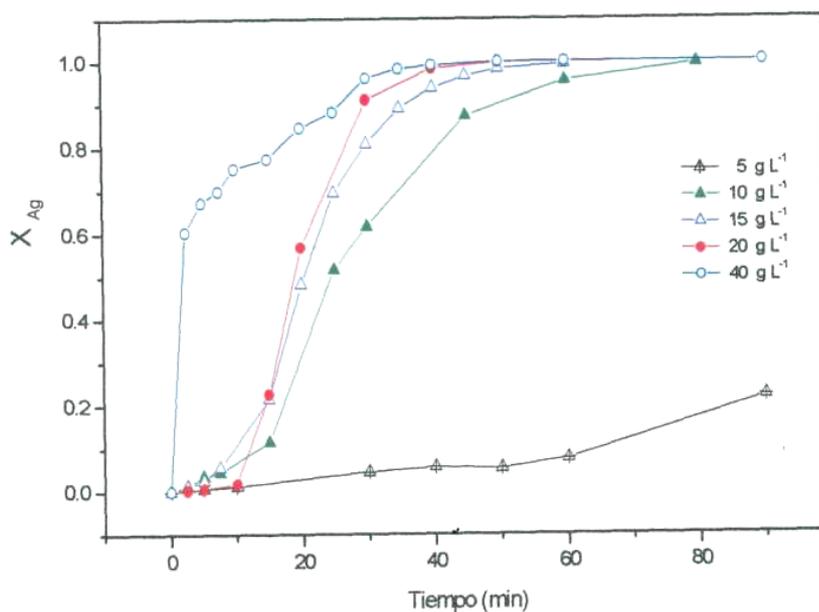


Figura 4.10 Fracción de Ag precipitada en función de la $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$ a temperatura = 25 °C, pH=11, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

De la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}), mediante regresión lineal, tomando los valores de tiempo frente a la conversión de $X_{[Ag]}$, con lo cual la pendiente de la recta representa la K_{exp} .

Para calcular el orden cinético de la reacción frente a la concentración de $S_2O_4^{2-}$, se encuentra la dependencia lineal del logaritmo de la K_{exp} frente al logaritmo de la concentración de $S_2O_4^{2-}$.

En la tabla 4.8 y figura 4.11 se representa en forma logarítmica la K_{exp} frente al logaritmo de las concentraciones de $Na_2S_2O_4$ estudiadas, obteniendo una línea recta cuya pendiente representa el orden de la reacción, presentando en este caso y bajo las condiciones experimentales estudiadas de $n = 2$, respecto a la concentración de $S_2O_4^{2-}$.

Este valor indica la fuerte dependencia de la velocidad global de la reacción de precipitación del metal precioso frente a la concentración del ditionito.

Tabla 4.8 Dependencia de K_{exp} con la concentración de ditionito

$[S_2O_4^{2-}]$ (g L ⁻¹)	log $[S_2O_4^{2-}]$	K_{exp}	log K_{exp}
5	0.69897	0.00184	-2.735
10	1.00000	0.01875	-1.727
15	1.17609	0.02799	-1.553
20	1.30103	0.03831	-1.123
40	1.60206	0.13428	-0.872

Orden de reacción $n = 2$

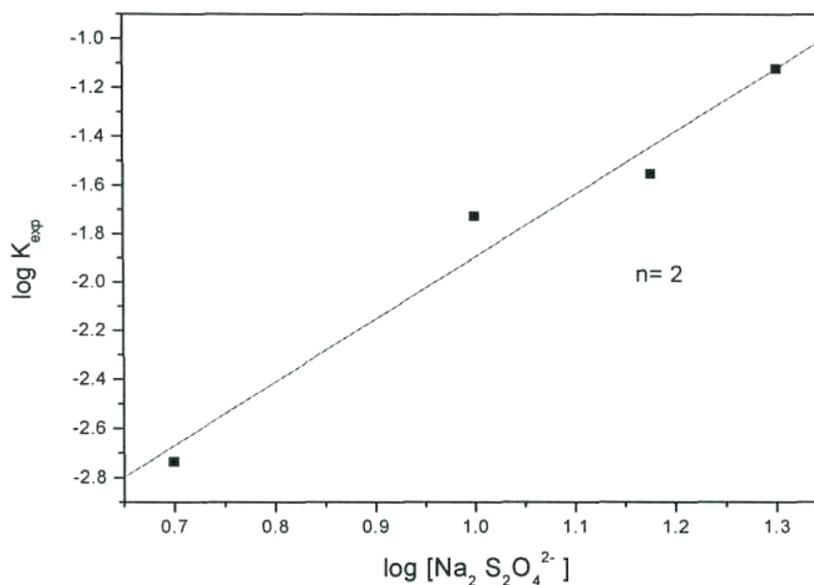


Figura 4.11 Dependencia de la K_{exp} frente a la $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$, orden de reacción $n = 2$

4.3.2 EFECTO CONCENTRACIÓN DE CIANURO

Para el estudio del efecto de la concentración inicial del cianuro, que en este caso es el agente complejante de la Ag, se realizaron una serie de experimentos a diferentes concentraciones de cianuro.

Las condiciones experimentales son las que se muestran a continuación: Parámetro

variable: $[\text{NaCN}]$ (g L^{-1}) = 3, 4, 6 y 8.

Parámetros constantes: temperatura = 25°C , $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$ pH=11, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$ velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL.

Como en el caso anterior, durante todo el proceso experimental se mantuvo constante el pH, adicionando al reactor solución previamente preparada de NaOH 0.5M, el avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de Ag a los distintos tiempos de la reacción, previamente seleccionados, siendo estos los mismos que en el efecto anterior.

Los resultados obtenidos en los experimentos para las diferentes concentraciones iniciales de cianuro ensayadas, son los que se muestran en las tablas 4.9 a 4.12, especificando en estas el tiempo de la reacción, concentración de Ag en la solución, Ag precipitada, (dándose en ppm con respecto a la contenida en la solución) y la conversión de $X[A_0]$ de precipitación. La representación gráfica de los valores obtenidos durante el análisis cuantitativo de la serie de experimentos, son los que se muestran en las figuras 4.12 a 4.15. Como se puede observar, existen las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Ag con ditionito de sodio, ya que en la etapa de inducción no se presenta ninguna formación importante de Ag y la solución no sufre prácticamente cambios significativos. Apareciendo posteriormente la etapa de precipitación progresiva, destacándose por un aumento considerable en la velocidad de precipitación del metal, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde en la mayoría de los casos la conversión de Ag es aproximadamente igual a 1.

De la etapa de conversión progresiva, se calculan las respectivas constantes experimentales K_{exp} de velocidad mediante regresión lineal, tomando los valores de tiempo contra la conversión de X_{Ag} , con lo cual la pendiente representa la K_{exp} , observando una disminución en la velocidad de precipitación a medida que se aumenta la concentración del complejante.

Por lo que, para concentraciones de 3 g L^{-1} de cianuro se alcanzan velocidades de 0.04546 min^{-1} , la cual disminuye hasta velocidades de 0.01471 min^{-1} , siendo esta para concentraciones de 8 g L^{-1} que fue la máxima concentración de cianuro utilizado durante el estudio de precipitación del metal. Es de gran importancia señalar, que para concentraciones de 3 g L^{-1} y 4 g L^{-1} se tiene la máxima precipitación de Ag en tiempos cercanos a 30 minutos, mientras que para concentraciones de 6 g L^{-1} y 8 g L^{-1} la máxima precipitación de Ag se alcanza en tiempos superiores o iguales a los 60 min. En todos los procesos estudiados se tienen recuperaciones superiores al 99.6% dejando en los líquidos residuales concentraciones de Ag inferiores a 5 mg L^{-1} que corresponden a las concentraciones permitidas por las normas internacionales del medio ambiente. Por otro lado, el valor de los coeficientes de regresión lineal r de las rectas en todos los casos fue superior al 0.99.

Tabla 4.9 Precipitación de Ag a $[\text{NaCN}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2925	0,000	0
2.5	2880	45	0.01538
5	2810	115	0.03932
10	2575	350	0.11966
15	2105	820	0.28034
20	1535	1390	0.47521
30	355	2570	0.87863
40	19	2906	0.9935
50	10	2915	0.99658
60	9	2916	0.99692
90	2	2923	0.99927
120	1	2924	0.99954

$$K_{\text{exp}} = 0.04546 \text{ min}^{-1}$$

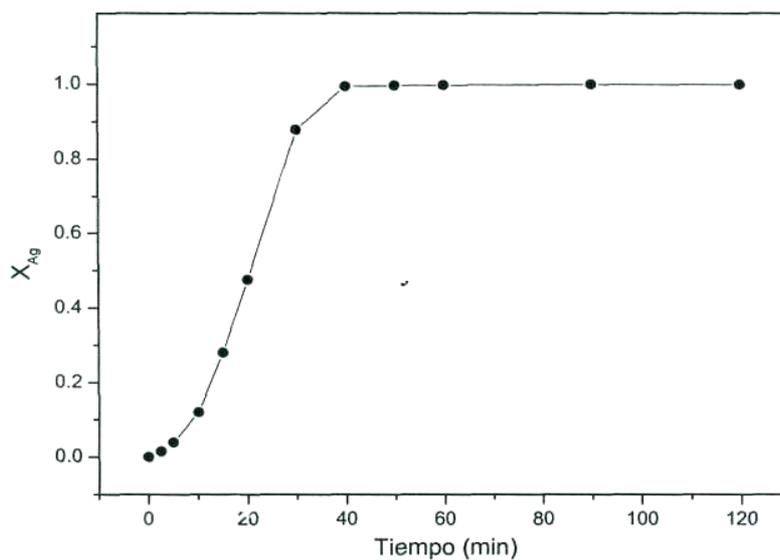


Figura 4.12 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[\text{NaCN}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.10 Precipitación de Ag a $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, pH = 11, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2750	0.000	0
2.5	2740	10	0.00364
5	2730	20	0.00727
10	2700	50	0.01818
15	2125	625	0.22727
20	1185	1565	0.56909
30	246	2504	0.91055
40	44	2706	0.984
50	6	2744	0.99782
60	3	2747	0.99891
90	1	2749	0.99964
120	1	2749	0.99964

$$K_{\text{exp}} = 0.03831 \text{ min}^{-1}$$

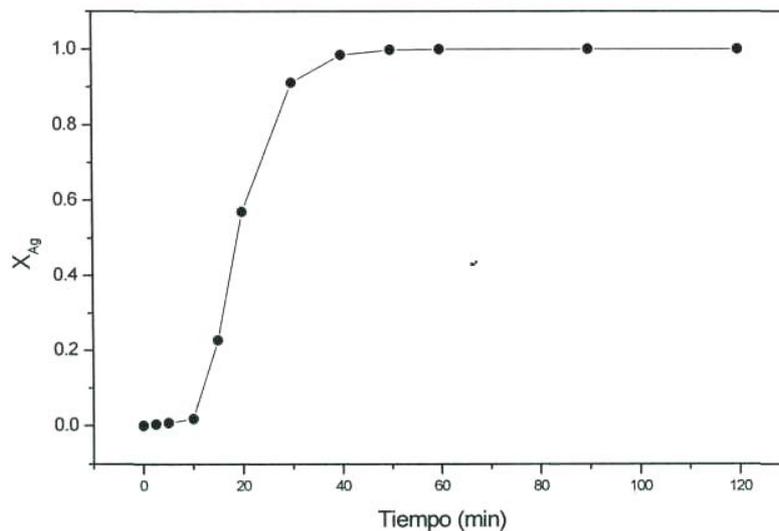


Figura 4.13 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, pH = 11, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.11 Precipitación de Ag a $[\text{NaCN}] = 6 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, pH = 11, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2750	0.000	0
2.5	2740	10	0.00364
5	2730	20	0.00727
10	2700	50	0.01818
15	2125	625	0.22727
20	1185	1565	0.56909
30	246	2504	0.91055
40	44	2706	0.984
50	6	2744	0.99782
60	3	2747	0.99891
90	1	2749	0.99964
120	1	2749	0.99964

$$K_{\text{exp}} = 0.01877 \text{ min}^{-1}$$

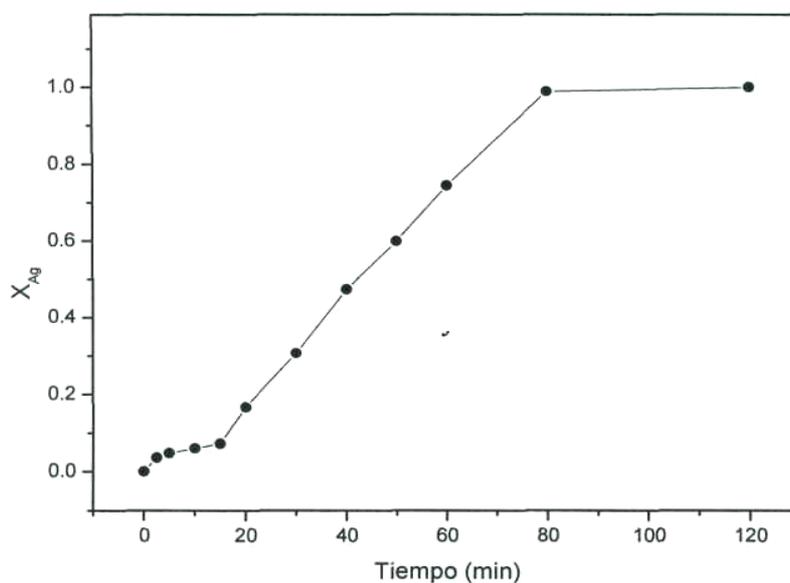


Figura 4.14 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[\text{NaCN}] = 6 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, pH = 11, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.12 Precipitación de Ag a $[\text{NaCN}] = 8 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, pH = 11, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2885	0.000	0
2.5	2790	95	0.03629
5	2770	115	0.05242
10	2765	120	0.06048
15	2730	155	0.06159
20	2670	215	0.07452
30	2215	670	0.10572
40	1485	1400	0.23224
50	125	2760	0.37435
60	40	2845	0.48527
90	15	2870	0.98761
120	4	2881	0.99614

$$K_{\text{exp}} = 0.01471 \text{ min}^{-1}$$

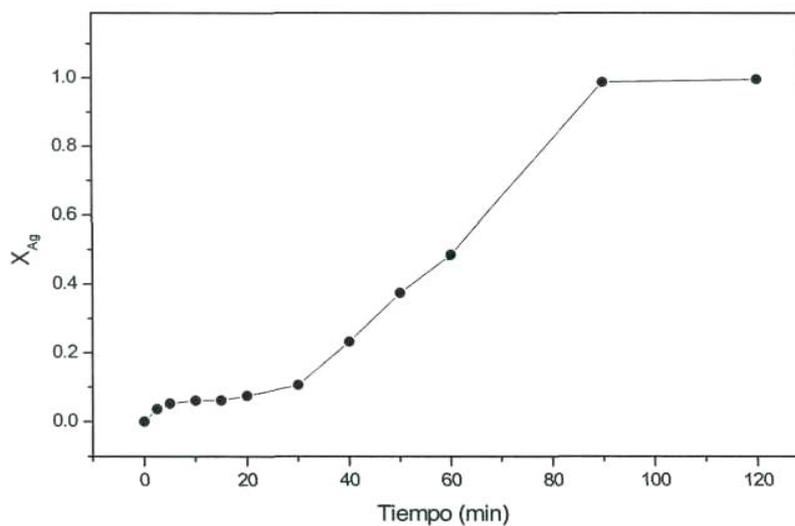


Figura 4.15 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[\text{NaCN}] = 8 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, pH = 11, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

La representación gráfica de la conversión de Ag, en función del tiempo, para todas las concentraciones analizadas se muestra en la figura 4.16, donde se representan tiempos de hasta 90 minutos, debido a que en este rango se obtuvieron los valores máximos de precipitación de Ag. En la misma figura, se puede apreciar claramente la disminución de la velocidad de precipitación de Ag conforme se incrementa la concentración del agente complejante cianuro. Lo que indica que el complejo cianuro de Ag es más estable a medida que se incrementa la concentración del cianuro.

Cabe hacer mención, que en todas las concentraciones analizadas se obtuvo Ag en forma metálica, las cuales fueron caracterizadas por DRX y MEB. Los resultados son similares a los mostrados en el estudio de la naturaleza de la reacción de precipitación de Ag.

De la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}), mediante regresión lineal, tomando los valores de tiempo frente a la conversión de $X[Ag]$, con lo cual la pendiente de la recta representa la K_{exp} .

Para calcular el orden cinético de la reacción frente a la concentración de CN^- se encuentra la dependencia lineal del logaritmo de la K_{exp} frente al logaritmo de la concentración de CN^- .

En la tabla 4.13 y figura 4.17 se representa en forma logarítmica la K_{exp} frente al logaritmo de las concentraciones de NaCN estudiadas, obteniendo una línea recta cuya pendiente representa el orden de la reacción, presentando en este caso y bajo las condiciones experimentales estudiadas de $n = -1.1$, respecto a la concentración de CN^- .

El término negativo del orden cinético es porque el cianuro es el agente complejante en la solución conteniendo al metal precioso.

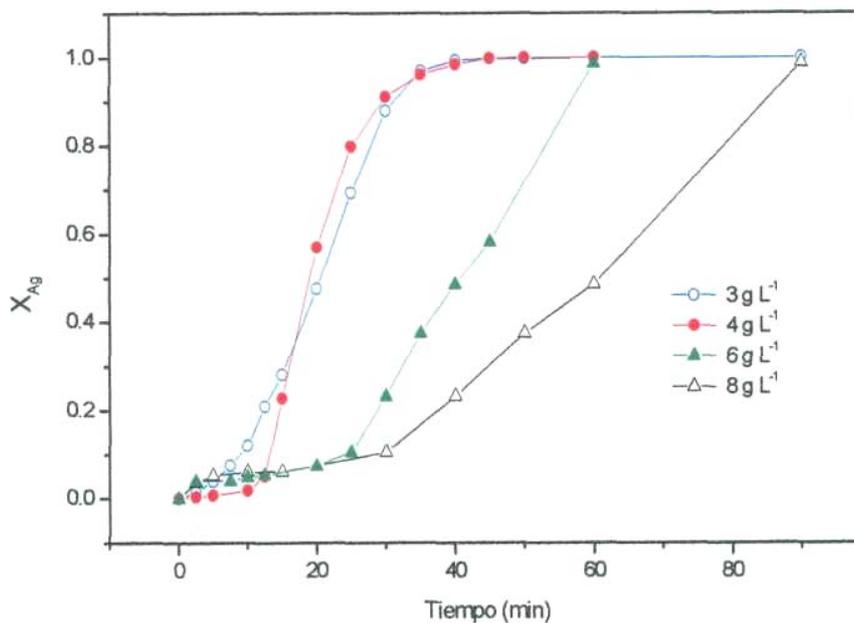


Figura 4.16 Fracción de Ag precipitada en función de la $[\text{NaCN}]$ a temperatura = 25 °C, pH = 11, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, velocidad agitación = 500 min^{-1} , $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.13 Dependencia de K_{exp} con respecto a la concentración de cianuro

$[\text{CN}]$ (g L^{-1})	$\log [\text{CN}]$	K_{exp}	$\log K_{\text{exp}}$
3	0.4771	0.04546	-1.3424
4	0.6021	0.03831	-1.4167
6	0.7782	0.01877	-1.7265
8	0.9031	0.01471	-1.8324

Orden de reacción $n = -1.1$

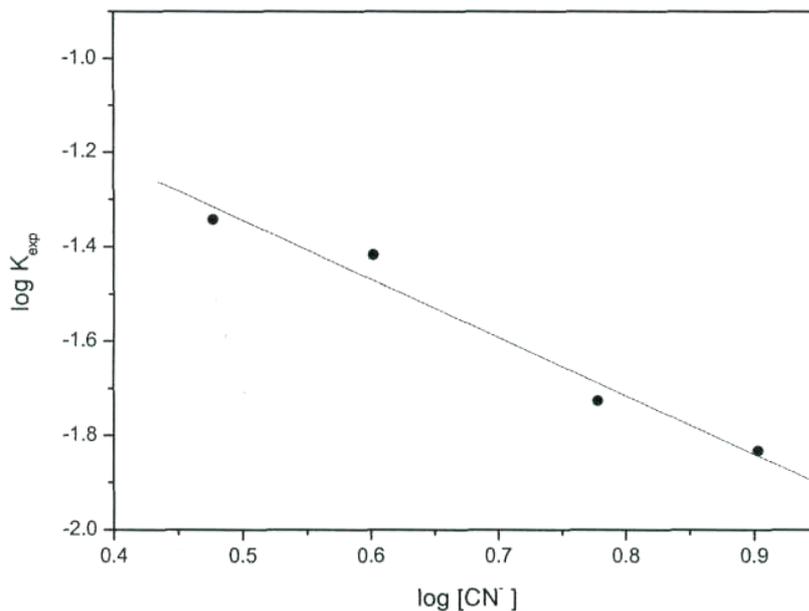


Figura 4.17 Dependencia de la K_{exp} frente a la $[\text{CN}^-]$, orden de reacción $n = -1.1$

4.3.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre la velocidad de precipitación de Ag, se realizaron una serie de experimentos a diferentes temperaturas, manteniendo los demás parámetros constantes.

Las condiciones experimentales son las que se muestran a continuación: Parámetro

variable: temperatura ($^{\circ}\text{C}$) = 15, 25, 35, 45, 55 Y 65

Parámetros constantes: $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL.

De la misma manera que en los anteriores estudios, durante todo el proceso experimental se conservó constante el pH, adicionando al reactor solución de NaOH 0.5 M previamente preparada. El avance de la reacción se evaluó igualmente por análisis cuantitativo de Ag a los distintos tiempos de la reacción, previamente seleccionados, siendo estos los mismos que en el caso anterior.

El análisis obtenido durante los experimentos para las diferentes concentraciones iniciales de ditionito ensayadas, son los que se muestran en las tablas 4.14 a 4.19, especificando en estas el tiempo de reacción, concentración de Ag en la solución, Ag precipitada, (dándose en ppm con respecto a la contenida en la solución) y la conversión de $X_{[Ag]}$ de precipitación. La representación gráfica de los valores obtenidos durante el análisis cuantitativo de la serie de experimentos, son los que se muestran en las figuras 4.18 a 4.23. En las gráficas puede observarse nuevamente las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Ag con ditionito de sodio.

El comportamiento del proceso es similar a los descritos en los efectos estudiados anteriormente; es decir, que la etapa de inducción no presenta ninguna formación importante de Ag y la solución no sufre prácticamente cambios significativos. Apareciendo posteriormente la etapa de precipitación progresiva, donde se destaca por un aumento considerable en la velocidad de precipitación del metal al incrementar la temperatura, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde para temperaturas iguales o superiores a 25 °C, la conversión de Ag es aproximadamente igual a 1 en tiempos inferiores a 30 min. Sin embargo, para temperaturas de 15 °C la conversión es inferior a 0.4 en tiempos de 120 min.

De la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}), para cada temperatura estudiada, observando un aumento importante en la velocidad de precipitación de Ag a medida que se incrementa la temperatura. De esta manera se tienen velocidades de precipitación para temperatura de 15 °C de 0.00193 min^{-1} , la cual se incrementa notablemente hasta 0.69125 min^{-1} para la temperatura de 65 °C. Cabe hacer mención que los valores del coeficiente de regresión lineal r de las rectas en todos los casos es superior a 0.99. Para las temperaturas comprendidas entre 25 °C y 65 °C, las concentraciones de Ag en los líquidos tratados con ditionito de sodio fueron inferiores a las máximas permitidas por las normas internacionales del medio ambiente vigentes. Es de suma importancia señalar, que el periodo de inducción desaparece a temperaturas iguales o superiores a 35 °C, lo que indica una gran influencia de la temperatura sobre el tiempo de inducción.

Tabla 4.14 Precipitación de Ag a **temperatura = 15 °C**, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2710	0.000	0.0000
2.5	2620	90	0.03321
5	2575	135	0.04982
10	2575	135	0.04982
15	2535	175	0.06458
20	2510	200	0.07381
30	2460	250	0.09225
40	2485	225	0.08303
50	2415	295	0.10886
60	2210	500	0.1845
90	2025	685	0.25277
120	1690	1020	0.37638

$$K_{\text{exp}} = 0.00193 \text{ min}^{-1}$$

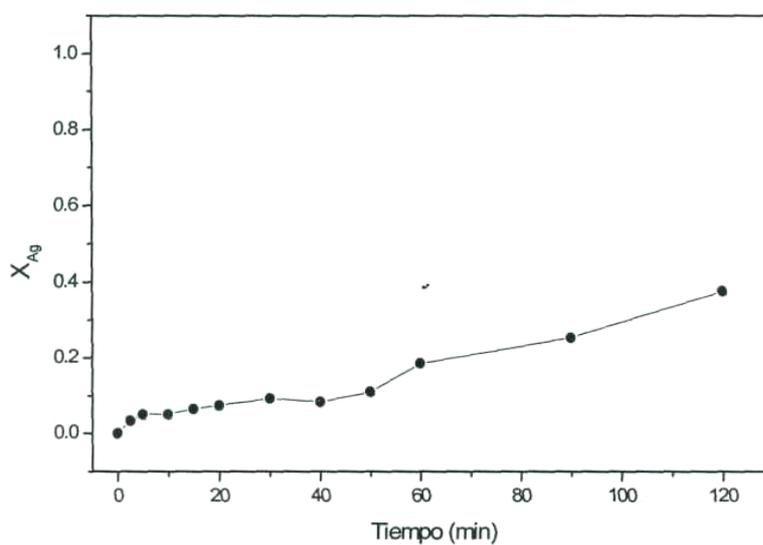


Figura 4.18 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a **temperatura= 15 °C**, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.15 Precipitación de Ag a **temperatura = 25 °C**, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)”	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2750	0.000	0
2.5	2740	10	0.00364
5	2730	20	0.00727
10	2700	50	0.01818
15	2125	625	0.22727
20	1185	1565	0.56909
30	246	2504	0.91055
40	44	2706	0.984
50	6	2744	0.99782
60	3	2747	0.99891
90	1	2749	0.99964
120	1	2749	0.99964

$$K_{\text{exp}} = 0.03831 \text{ min}^{-1}$$

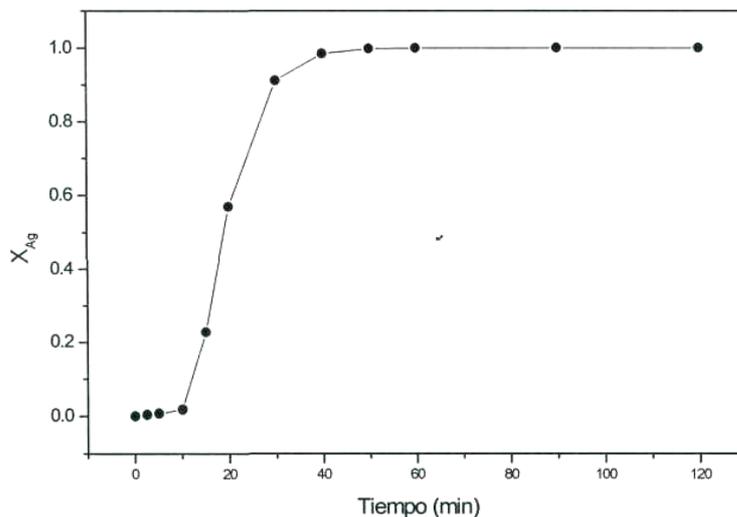


Figura 4.19 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a **temperatura= 25 °C**, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.16 Precipitación de Ag a **temperatura = 35 °C**, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2890	0.000	0.00000
2.5	2540	350	0.12111
5	1525	1365	0.47232
10	157	2733	0.94585
15	36	2854	0.98754
20	14	2876	0.99516
30	2	2888	0.99936
40	1.34	2889	0.99954
50	1.12	2889	0.99961
60	0.86	2889	0.9997
90	0.76	2889	0.99983
120	0.50	2889	0.99889

$$K_{\text{exp}} = 0.09821 \text{ min}^{-1}$$

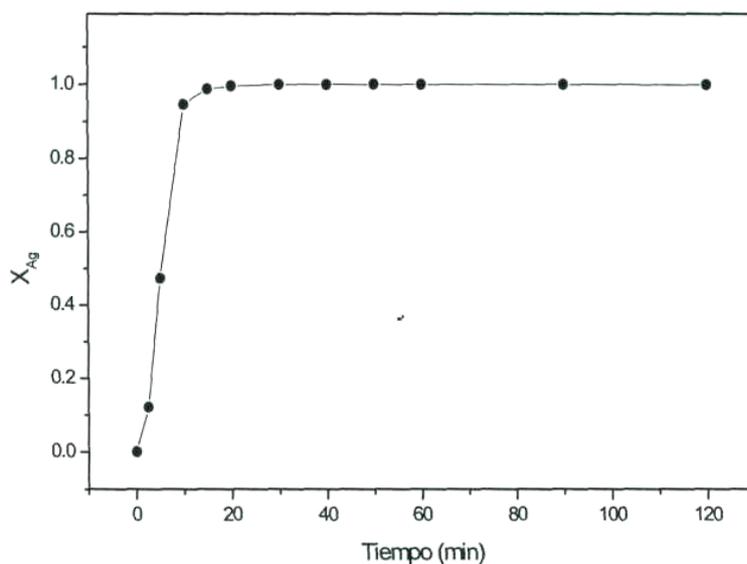


Figura 4.20 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a **temperatura = 35 °C**, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.17 Precipitación de Ag a **temperatura = 45 °C**, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$,
 $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2735	0.000	0.0000
2.5	915	1820	0.67784
5	230	2505	0.90633
10	101.5	2633	0.97579
15	59.5	2676	0.99236
20	35	2700	0.99758
30	17.5	2718	0.99905
40	8	2727	0.99948
50	6.72	2728	0.99983
60	1.07	2734	0.99964
90	0.85	2734	0.99983
120	0.70	2734	0.99989

$$K_{\text{exp}} = 0.22653 \text{ min}^{-1}$$

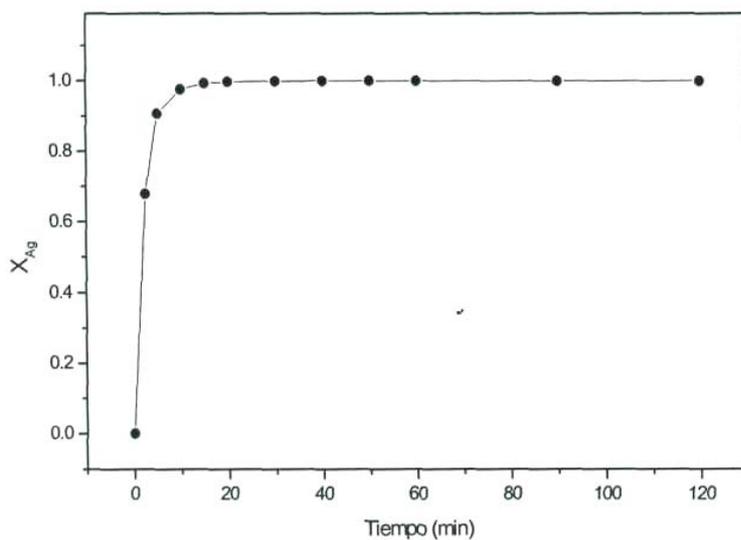


Figura 4.21 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a **temperatura= 45 °C**, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$,
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.18 Precipitación de Ag a **temperatura = 55 °C**, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2845	0.000	0.0000
2.5	445	2400	0.8225
5	140	2705	0.95097
10	90	2755	0.96854
15	49	2796	0.98295
20	30	2815	0.98963
30	13	2832	0.99556
40	5	2840	0.99833
50	3	2842	0.99921
60	1	2844	0.99961
90	0.86	2844	0.99903
120	0.75	2844	0.99983

$$K_{\text{exp}} = 0.58137 \text{ min}^{-1}$$

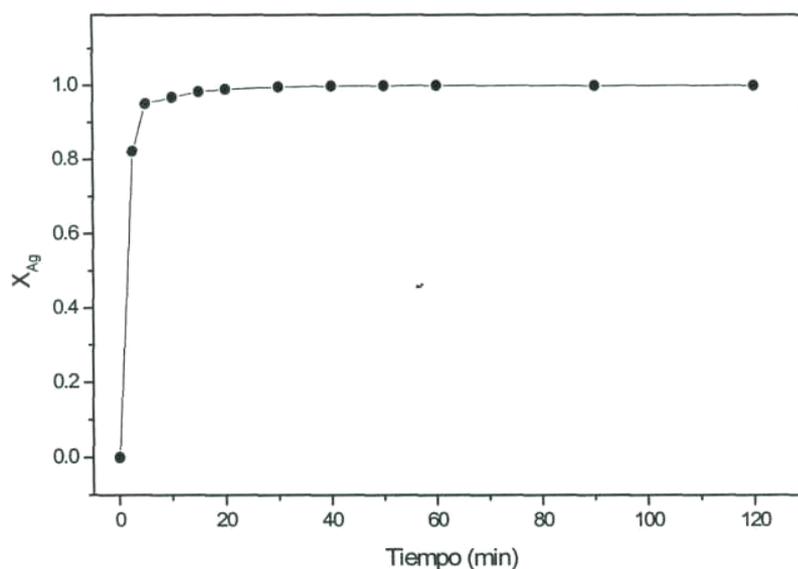


Figura 4.22 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a **temperatura= 55 °C**, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.19 Precipitación de Ag a **temperatura = 65 °C**, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$,
 $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)”	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2835	0.0000	0.00000
2.5	340	2495	0.88007
5	140	2695	0.95062
10	87	2748	0.96931
15	48	2787	0.98307
20	32	2803	0.98871
30	21	2814	0.99259
40	15	2820	0.99489
50	9	2826	0.99677
60	3	2832	0.99896
90	2.44	2833	0.99983
120	1.85	2834	0.99935

$$K_{\text{exp}} = 0.69125 \text{ min}^{-1}$$

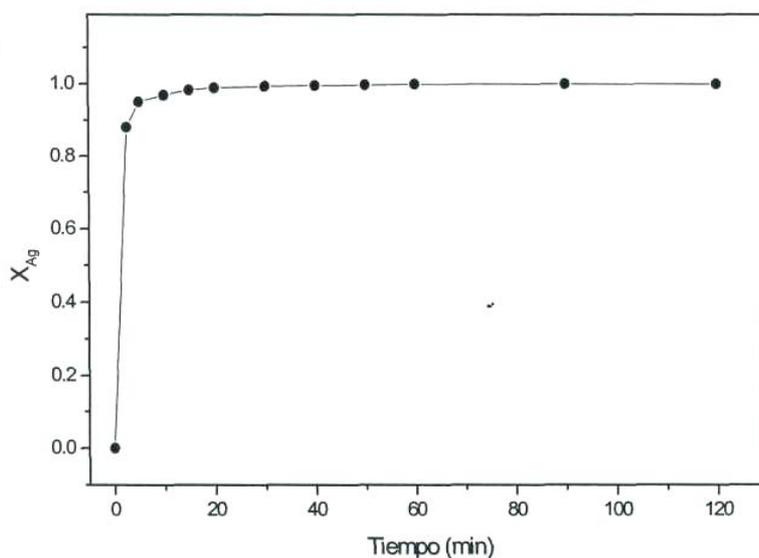


Figura 4.23 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a **temperatura= 65 °C**, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$,
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

La representación gráfica de la conversión de Ag, en función del tiempo, para todas las temperaturas analizadas se muestra en la figura 4.24, donde se representan tiempos de hasta 60 min., debido a que en este rango se obtuvieron los valores máximos de precipitación de Ag. En la misma figura, se puede apreciar claramente el aumento de la velocidad de precipitación de Ag conforme se incrementa la temperatura.

Al igual que en los efectos anteriores, en todas las temperaturas analizadas se obtuvo Ag en forma metálica, las cuales fueron caracterizadas por DRX y MEB, siendo los resultados similares a los mostrados en el estudio de la naturaleza de la reacción de precipitación del metal, (figuras 4.2 y 4.3).

En las reacciones heterogéneas, la determinación de la energía de activación del sistema es el mejor indicativo para comprobar si una reacción esta controlada químicamente o por difusión. La energía de activación es fácilmente calculada mediante la ecuación de Arrhenius S., presentada en la expresión (2.13).

Para calcular las K_{exp} , se representó primero gráficamente el factor de conversión de Ag precipitada frente al tiempo (X_{Ag}), para las distintas temperaturas de trabajo, obteniéndose líneas rectas, en considerables intervalos de tiempo (zona de conversión progresiva). La pendiente de las rectas representa una K_{exp} para cada temperatura de trabajo, de tal manera que representando posteriormente, el logaritmo neperiano de las K_{exp} frente $1/T$, se obtiene una línea recta de pendiente negativa, cuyo valor es $-E_a/R$, lo que permite calcular la energía de activación del sistema, como ya se menciono anteriormente.

En la tabla 4.20 se muestran los valores de las constantes experimentales en función de la temperatura. En la figura 4.25, se muestra la representación gráfica de las constantes experimentales frente a la variación de la temperatura, observando que la velocidad de reacción se incrementa al aumentar la temperatura. La energía de activación calculada es de $E_a = 65.07 \text{ kJ mol}^{-1}$ en el rango de temperaturas desde $T = 25 \text{ °C}$ hasta $T = 55 \text{ °C}$. Este valor sugiere que la etapa controlante de la reacción de precipitación de Ag complejada con cianuro utilizando ditionito de sodio como agente reductor, es la propia reacción química.

Es importante señalar que para el calculo de la energía de activación del proceso, se ha realizado tomando el rango de temperaturas comprendidas entre 25 °C y 55 °C, dado que para la mínima temperatura estudiada 15 °C la conversión de Ag es inferior a 0.4.

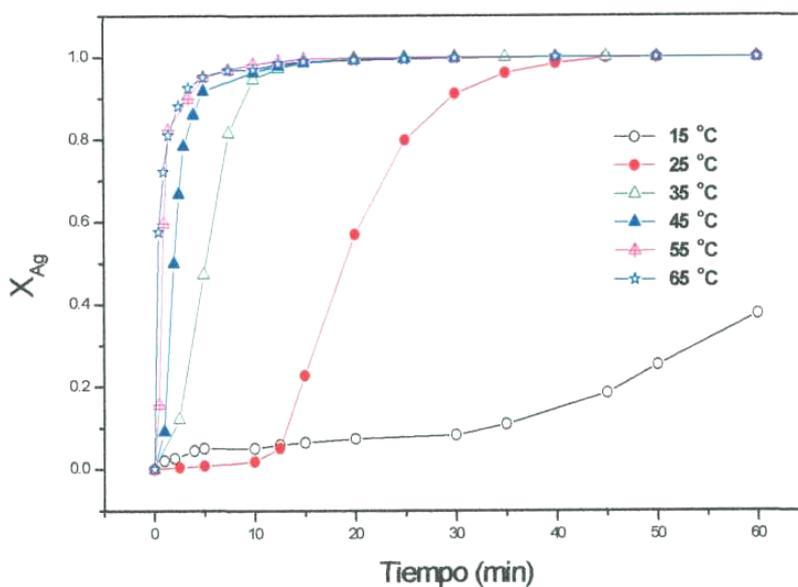


Figura 4.24 Fracción de Ag precipitada en función de la **temperatura** a $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.20 Dependencia de K_{exp} frente a la temperatura

Temperatura (K)	1000/T	K_{exp}	$\ln K_{\text{exp}}$
288	3.47	0.00193	-6.250
298	3.36	0.03831	-3.262
308	3.25	0.09821	-2.320
318	3.14	0.22653	-1.485
328	3.05	0.58137	-0.543
338	2.96	0.69125	-0.369

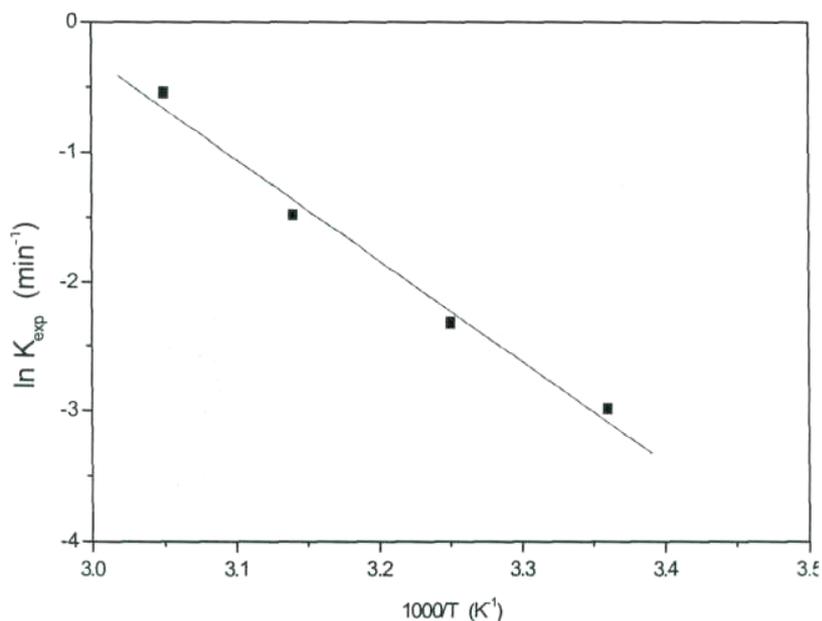


Figura 4.25 Dependencia de la K_{exp} frente a la temperatura $E_a = 65.07 \text{ kJ mol}^{-1}$

4.3.4 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Para el estudio del efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad de precipitación de Ag, se realizaron una serie de experimentos a diferentes revoluciones por minuto, manteniendo los demás parámetros constantes.

Las condiciones experimentales son las que se muestran a continuación:

Parámetro variable: velocidad de agitación (min^{-1}) = 100, 500 y 1000.

Parámetros constantes: temperatura = 25 °C; $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$

pH = 11, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$ volumen de la solución = 500 mL.

De la misma manera que en los anteriores estudios, durante todo el proceso experimental se conservó constante el pH, adicionando al reactor solución de NaOH 0.5 M previamente preparada. El avance de la reacción se evaluó igualmente por análisis cuantitativo de Ag a los diferentes tiempos de reacción, previamente establecidos.

Los resultados obtenidos de los experimentos para las distintas velocidades de agitación ensayadas, son las mostradas en las tablas 4.21 a 4.23, especificando el tiempo de reacción de precipitación, concentración de Ag en la solución, Ag precipitada, (dándose esta en ppm con respecto a la contenida en la solución) y la conversión de $X_{[Ag]}$ precipitada. La representación gráfica de los valores obtenidos durante el análisis cuantitativo de la serie de experimentos, son los que se muestran en las figuras 4.26 a 4.28.

En las gráficas se observan nuevamente las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Ag con ditionito de sodio. El comportamiento del proceso es similar a los descritos en los efectos estudiados anteriormente; por lo que, la etapa de inducción no presenta ninguna formación importante de Ag y la solución no sufre cambios significativos. La etapa de precipitación progresiva se caracteriza por un aumento en la velocidad de precipitación de Ag, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde para todas las velocidades de agitación estudiadas la conversión de Ag es igual a 1. De la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales para cada velocidad de agitación estudiada, observando que no existe ningún aumento importante en la velocidad de precipitación de Ag a medida que se incrementa la velocidad de agitación. Las constantes experimentales fueron calculadas de la misma forma que los efectos anteriores, siendo calculada esta mediante regresión lineal, tomando los valores de tiempo y factor de conversión de precipitación, con lo cual la pendiente de la línea recta representa una constante experimental.

Por lo tanto, para velocidades de agitación de 100 min^{-1} se tienen velocidades de precipitación de Ag de $0.045389 \text{ min}^{-1}$, para velocidades de 500 min^{-1} se tienen velocidades de 0.03831 min^{-1} y para velocidades de 1000 min^{-1} se tienen velocidades de precipitación de 0.04512 min^{-1} , lo que confirma estos valores, es que no existe ningún efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad de precipitación de Ag. Cabe hacer mención que los valores del coeficiente de regresión lineal r de las rectas en todos los casos es superior a 0.99. Por otro lado, las concentraciones de Ag en el líquido residual para todos los efectos de velocidad de agitación estudiada, son inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente, siendo estas inferiores a 5 mg L^{-1} .

Tabla 4.21 Precipitación de Ag a **velocidad de agitación = 100 min⁻¹**, temperatura = 25 °C, pH = 11, [NaCN] = 4 g L⁻¹, [Na₂S₂O₄] = 20 g L⁻¹, [Ag] = 3 g L⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Ag ⁺] _{solución} (ppm)	[Ag] _{precipitada} "(ppm)"	X _[Ag]
0	2935	0.000	0.00000
2.5	2880	55	0.02228
5	2825	110	0.03748
10	2600	335	0.11414
15	2010	925	0.31516
20	640	2295	0.78194
30	325	2610	0.88927
40	95.5	2839	0.96746
50	52	2883	0.98228
60	28.5	2906	0.99029
90	18	2917	0.99387
120	1.12	2934	0.99962

$$K_{\text{exp}} = 0.04389 \text{ min}^{-1}$$

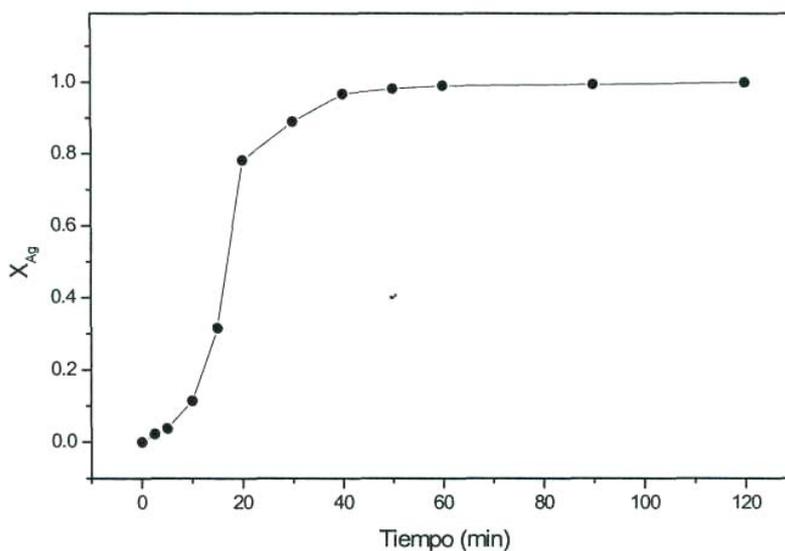


Figura 4.26 Fracción de Ag precipitada en función de la **velocidad de agitación = 100 min⁻¹**, temperatura = 25 °C, [NaCN] = 4 g L⁻¹, [Na₂S₂O₄] = 20 g L⁻¹, pH = 11, [Ag] = 3 g L⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.22 Precipitación de Ag a **velocidad de agitación = 500 min⁻¹**, temperatura = 25 °C, pH = 11, [NaCN] = 4 g L⁻¹, [Na₂S₂O₄] = 20 g L⁻¹, [Ag] = 3 g L⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Ag ⁺] _{solución} (ppm)	[Ag] _{precipitada} "(ppm)"	X _[Ag]
0	2750	0.000	0
2.5	2740	10	0.00364
5	2730	20	0.00727
10	2700	50	0.01818
15	2125	625	0.22727
20	1185	1565	0.56909
30	246	2504	0.91055
40	44	2706	0.984
50	6	2744	0.99782
60	3	2747	0.99891
90	1	2749	0.99964
120	1	2749	0.99964

$$K_{\text{exp}} = 0.03831 \text{ min}^{-1}$$

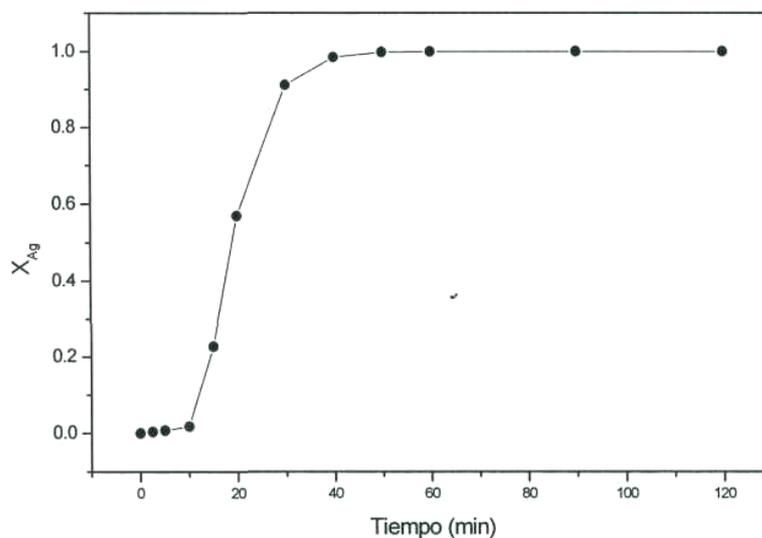


Figura 4.27 Fracción de Ag precipitada en función de la **velocidad de agitación = 500 min⁻¹**, temperatura = 25 °C, [NaCN] = 4 g L⁻¹, [Na₂S₂O₄] = 20 g L⁻¹, pH = 11, [Ag] = 3 g L⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.23 Precipitación de Ag a **velocidad de agitación = 1000 min⁻¹**, temperatura = 25 °C, pH = 11, [NaCN] = 4 g L⁻¹, [Na₂S₂O₄] = 20 g L⁻¹, [Ag] = 3 g L⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Ag ⁺] _{solución} (ppm)	[Ag] _{precipitada} "(ppm)"	X _[Ag]
0	3000	0.0000	0
2.5	2975	25	0.00833
5	2925	75	0.02500
10	2525	475	0.15833
15	1875	1125	0.37500
20	1050	1950	0.65000
30	200	2800	0.93333
40	66	2934	0.97800
50	24.5	2975	0.99183
60	8	2992	0.99733
90	2	2998	0.99933
120	1	2999	0.99966

$$K_{\text{exp}} = 0.04512 \text{ min}^{-1}$$

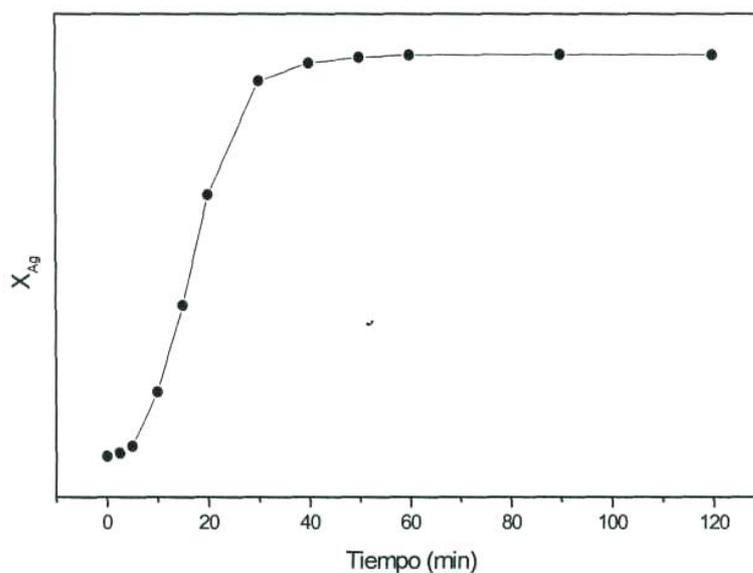


Figura 4.28 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a **velocidad de agitación = 1000 min⁻¹**, temperatura = 25 °C, [NaCN] = 4 g L⁻¹, [Na₂S₂O₄] = 20 g L⁻¹, pH = 11, [Ag] = 3 g L⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

En la figura 4.29, se representa la conversión de Ag en función del tiempo, para todas las velocidades de agitación estudiadas. Observando un comportamiento muy similar entre las tres velocidades estudiadas, logrando a 35 minutos la máxima precipitación del metal. En la misma figura, solo se representan las velocidades de agitación hasta tiempos de 90 minutos, dado que es en este lapso de tiempo donde se obtienen los valores máximos de precipitación de Ag. Es importante señalar, que para todas las velocidades de agitación analizadas, se obtuvo Ag metálica, que fue caracterizada por DRX y MEB, siendo los resultados idénticos a los mostrados en el estudio de la naturaleza de la reacción, (figuras 4.2 y 4.3).

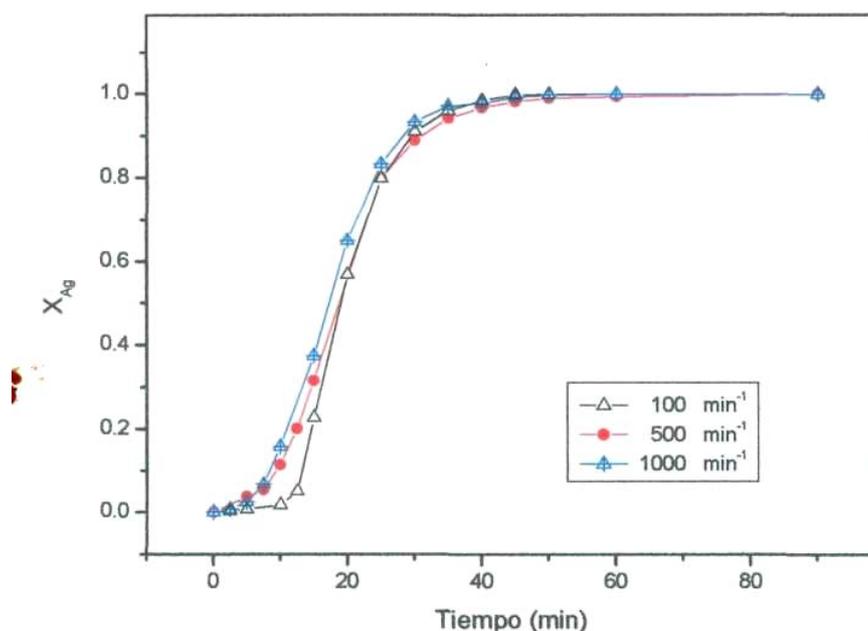


Figura 4.29 Fracción de Ag precipitada en función de la **velocidad de agitación** a $[Ag] = 3 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, volumen de la solución = 500 mL

En la tabla 4.24 y en la figura 4.30, se representa la constante de velocidad experimental en función de la velocidad de agitación para 100, 500 y 1000 min^{-1} donde se ratifica la nula dependencia de la velocidad de agitación sobre la velocidad global de precipitación de Ag utilizando ditionito de sodio, lo que confirma que la reacción de precipitación presenta un control químico, caracterizado por una energía de

activación elevada y una nula dependencia de las variables hidrodinámicas, como es la velocidad de agitación.

Tabla 4.24 Dependencia de K_{exp} en función de la velocidad de agitación

Velocidad de agitación (min^{-1})	K_{exp} (min^{-1})
100	0.04389
500	0.03831
1000	0.04512

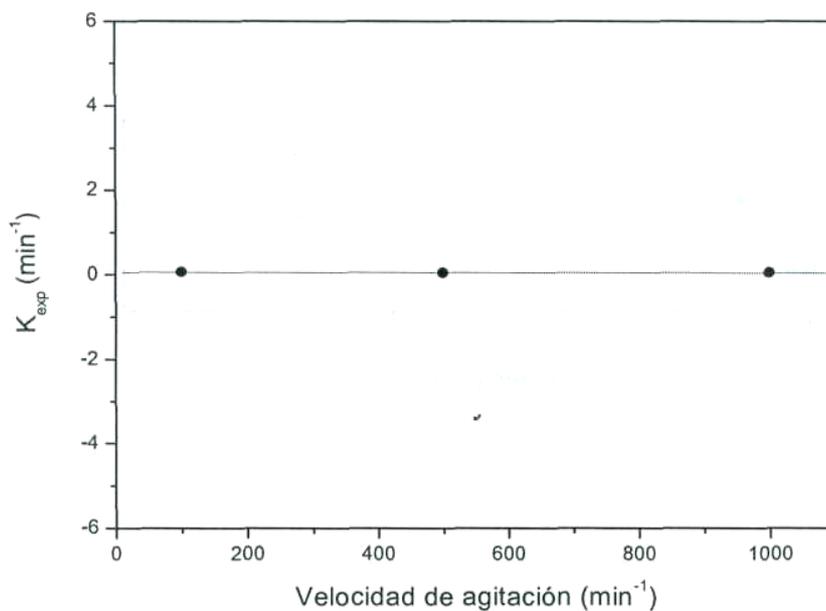


Figura 4.30 Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación

4.3.5 EFECTO DEL MECANISMO DE AGITACIÓN

Para la determinación del estudio del efecto sistema de agitación sobre la velocidad global de precipitación de Ag, se realizó una serie de experimentos en dos distintos sistemas de agitación, uno magnético y el otro mecánico, manteniendo los demás parámetros constantes.

Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro variable: sistema de agitación = magnética y mecánica

Parámetros constantes: temperatura = 25 °C, [NaCN] = 4 g L⁻¹ [Na₂S₂O₄] = 20 g L⁻¹ pH = 11, [Ag] = 3 g L⁻¹ velocidad de agitación = 500 min⁻¹, volumen de la solución = 500 mL.

Para el estudio de la agitación magnética el procedimiento experimental fue idéntico al realizado para los efectos previos y descritos en el desarrollo experimental de este estudio. Para el caso del estudio de la agitación mecánica, se utilizó un procedimiento similar, pero empleando un agitador mecánico marca Caframo Stirrer type RZR1, equipado con medidor de rpm y usando una hélice metálica de cuatro aspas.

De la misma manera que en los anteriores estudios, durante todo el proceso experimental se mantuvo constante el pH, adicionando al reactor solución de NaOH 0.5 M previamente preparada.

El avance de la reacción se evaluó igualmente por análisis cuantitativo de Ag a los diferentes tiempos de la reacción establecidos.

Los resultados obtenidos durante los experimentos, para ambos mecanismos de agitación empleados, son los que se muestran en las tablas 4.25 y 4.26, especificando el tiempo de reacción, concentración de Ag en la solución, Ag precipitada, (dándose esta en ppm con respecto a la contenida en la solución) y la conversión de $X_{[Ag]}$ de precipitación.

La representación gráfica de los valores obtenidos durante el análisis cuantitativo de los experimentos, son los que se muestran en las figuras 4.31 y 4.32.

En las gráficas se observan las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Ag con ditionito de sodio. El comportamiento del proceso es similar a los descritos en los efectos estudiados anteriormente; por lo que, la etapa de inducción no presenta ninguna formación importante de Ag y la solución no sufre cambios importantes.

La etapa de precipitación progresiva se destaca por un aumento en la velocidad de precipitación de Ag, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, siendo la conversión de Ag igual a 1.

De la etapa de precipitación progresiva, se calculan las respectivas constantes experimentales para cada velocidad de agitación estudiada; observando, que no existe ningún aumento importante en la velocidad de precipitación de Ag al modificar el mecanismo de agitación utilizado.

Las constantes experimentales fueron calculadas de la misma forma que los efectos anteriores, siendo ésta mediante regresión lineal, tomando los valores de tiempo y factor de conversión de Ag, con lo cual la pendiente de la línea recta resultante representa tales constantes experimentales.

Por lo tanto, para el sistema de agitación magnético se tienen velocidades de precipitación de Ag de 0.04 min^{-1} , así mismo para el sistema de agitación mecánico se tienen velocidades de 0.04 min^{-1} .

Cabe hacer mención que los valores del coeficiente de regresión lineal r de las rectas en todos los casos es superior a 0.99.

Por otro lado, las concentraciones de Ág en el líquido residual para los mecanismos de agitación estudiadas, son inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente, siendo estas inferiores a 5 mg L^{-1} .

Tabla 4.25 Precipitación de Ag, efecto sistema de **agitación magnética**, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$,
 temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación 500 min^{-1} ,
 volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min.)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)”	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2750	0.000	0
2.5	2740	10	0.00364
5	2730	20	0.00727
10	2700	50	0.01818
15	2125	625	0.22727
20	1185	1565	0.56909
30	246	2504	0.91055
40	44	2706	0.984
50	6	2744	0.99782
60	3	2747	0.99891
90	1	2749	0.99964
120	1	2749	0.99964

$$K_{\text{exp}} = 0.03831 \text{ min}^{-1}$$

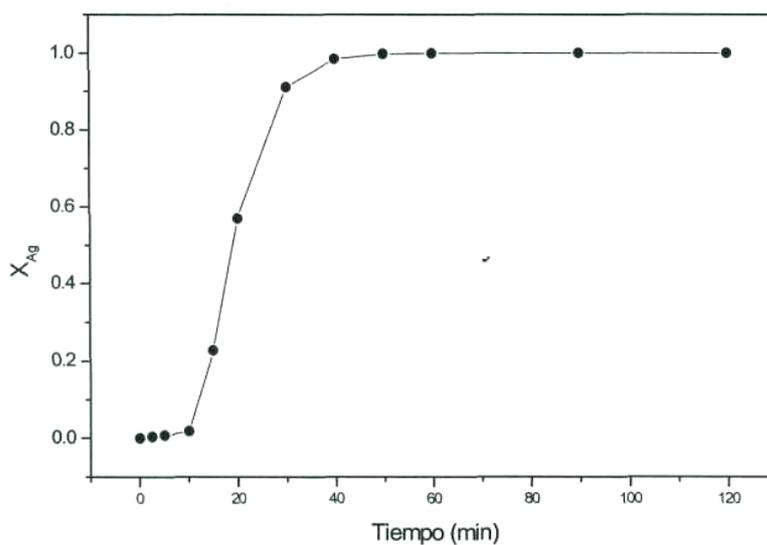


Figura 4.31 Fracción de Ag precipitada en función de la **agitación magnética**, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$,
 $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$,
 volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.26 Precipitación de Ag, efecto sistema de **agitación mecánica**, $[Ag] = 3 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$,
temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)”	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2950	0.000	0.00000
2.5	2830	120	0.04068
5	2775	175	0.05932
10	2605	345	0.11695
15	2485	465	0.26610
20	1265	1685	0.53220
30	267	2683	0.84237
40	82	2868	0.91610
50	15	2935	0.95051
60	7	2943	0.97627
90	2	2948	0.98559
120	1	2949	0.99944

$$K_{\text{exp}} = 0.04591 \text{ min}^{-1}$$

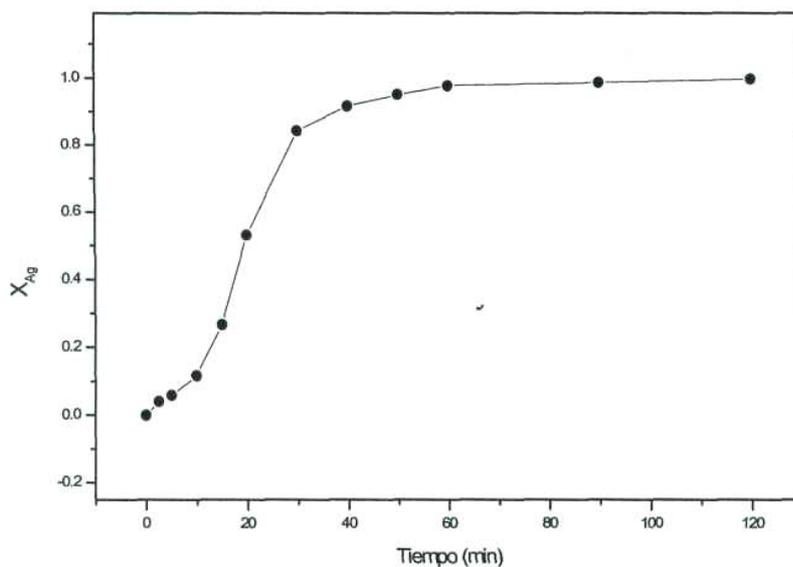


Figura 4.32 Fracción de Ag precipitada en función de la **agitación mecánica**, $[Ag] = 3 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$,
temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 1000 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

En la figura 4.33, se representa la conversión de Ag frente al tiempo en función de los mecanismos de agitación usados. En la figura, sólo se representan las velocidades de agitación hasta 90 minutos, dado que es en este tiempo donde se obtienen los valores máximos de precipitación de Ag. Por otro lado, también se corrobora que el mecanismo de agitación no tiene influencia sobre la velocidad de precipitación de Ag. Es importante señalar, que para ambos mecanismos de agitación analizados, se obtuvo Ag metálica, que fue caracterizada por DRX y MEB, siendo los resultados idénticos a los mostrados en el estudio de la naturaleza de la reacción, (figura 4.2 y 4.3).

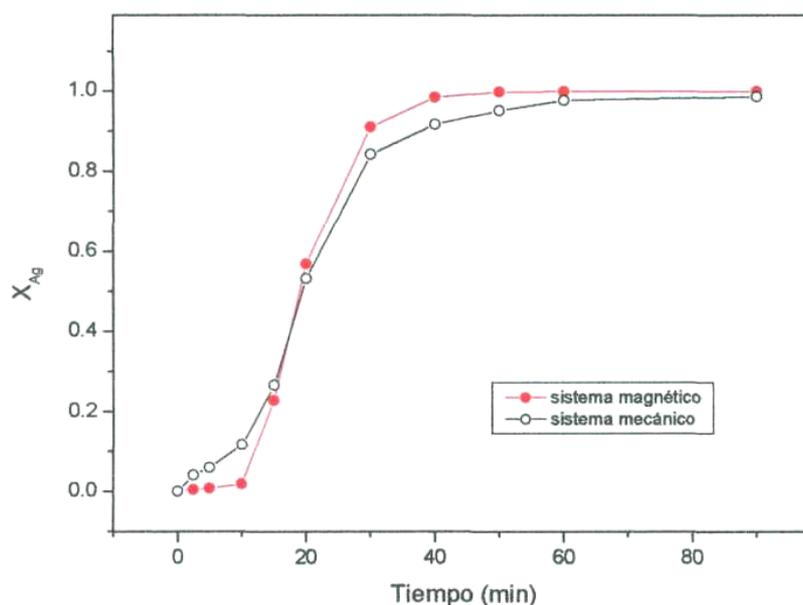


Figura 4.33 Fracción de Ag precipitada en función del **sistema de agitación**, temperatura ≈ 25 °C, pH = 11, $[NaCN] = 4$ g L⁻¹, $[Na_2S_2O_4] = 20$ g L⁻¹, $[Ag] = 3$ g L⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

4.3.6 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE PLATA

Para estudiar el efecto de la concentración de Ag sobre la velocidad global del proceso de precipitación, se realizó una serie de experimentos a diferentes concentraciones de Ag, manteniendo los demás parámetros constantes.

Las condiciones experimentales son las que se muestran a continuación:

Parámetro variable: $[Ag] \text{ (g L}^{-1}\text{)} = 0.375, 0.750, 1.500, 3.000 \text{ y } 3.750$

Parámetros constantes: temperatura = 25 °C, $[NaCN] = 4 \text{ g L}^{-1}$ $[Na_2S_2O_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$ pH = 11, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL.

Durante todo el estudio experimental se conservó constante el pH, adicionando al reactor solución de NaOH 0.5 M. De la misma manera, el avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de Ag a los distintos tiempos de la reacción.

Los resultados obtenidos durante los experimentos a diferentes concentraciones de Ag utilizadas, son los que se muestran en las tablas 4.27 a 4.31, especificando el tiempo de reacción, concentración de Ag en la solución, Ag precipitada (la cual se proporciona en ppm con respecto a la contenida en la solución) y la conversión de $X[Ag]$ de precipitación. El comportamiento de los valores obtenidos durante el análisis cuantitativo de la serie de experimentos, se representan gráficamente en las figuras 4.34 a 4.38.

En estas gráficas se presentan las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Ag con ditionito de sodio. El comportamiento del proceso es equivalente a los descritos en los efectos estudiados anteriormente; es decir, presenta una etapa de inducción, una segunda etapa de precipitación progresiva y finalmente una zona de estabilización, donde para todas las concentraciones estudiadas de Ag, la conversión X_{Ag} es igual a 1.

De igual forma, de la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales para cada concentración de Ag estudiada, observando que la velocidad de precipitación de Ag disminuye a medida que disminuye la concentración del metal. Las constantes experimentales fueron calculadas de la misma forma que los efectos anteriores, siendo éstas mediante regresión lineal, tomando los valores de tiempo y factor de conversión de Ag, con lo cual la pendiente de la línea recta representa tales constantes experimentales.

Tabla 4.27 Precipitación de Ag con respecto al tiempo a $[\text{Ag}] = 0.375 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$,
temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	380	0.000	0.0000
2.5	375	5	0.01220
5	370	10	0.02439
10	365	15	0.03659
15	360	320	0.02439
20	353	27	0.02439
30	353	27	0.03659
40	345	35	0.03659
50	325	55	0.06098
60	305	75	0.12195
90	120	260	0.60976
120	14	366	0.99024

$$K_{\text{exp}} = 0.01251 \text{ min}^{-1}$$

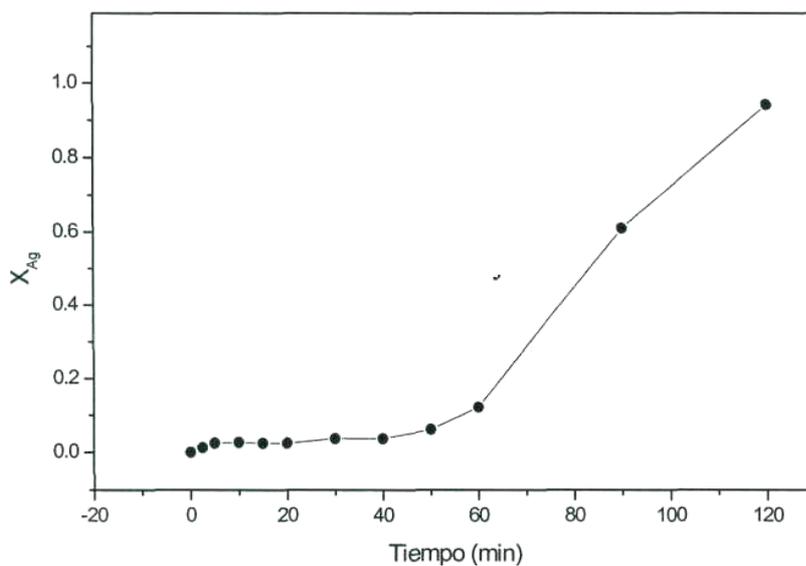


Figura 4.34 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[\text{Ag}] = 0.375 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$,
temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, velocidad de agitación = 1000 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.28 Precipitación de Ag, con respecto al tiempo a $[Ag] = 0.750 \text{ g L}^{-1}$, $[NaCN] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $pH = 11$, $[Na_2S_2O_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[Ag^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[Ag]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[Ag]}$
0	720	0.000	0.00000
2.5	690	30	0.03659
5	685	35	0.04268
10	680	40	0.04878
15	680	40	0.04878
20	680	40	0.04878
30	680	40	0.04878
40	590	130	0.14024
50	245	475	0.28049
60	70	650	0.70122
90	6	714	0.99207
120	1	719	0.99940

$K_{\text{exp}} = 0.01812 \text{ min}^{-1}$

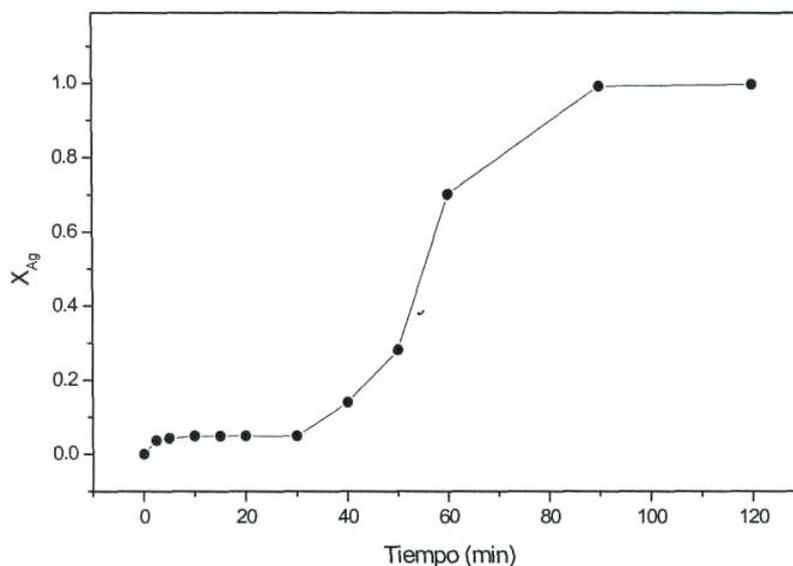


Figura 4.35 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[Ag] = 0.750 \text{ g L}^{-1}$, $[NaCN] = 4 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25°C , $[Na_2S_2O_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $pH = 11$, velocidad de agitación = 1000 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.29 Precipitación de Ag con respecto al tiempo a $[Ag] = 1.500 \text{ g L}^{-1}$, $[NaCN] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$,
 $[Na_2S_2O_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación 500 min^{-1} ,
 volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[Ag^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[Ag]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[Ag]}$
0	1510	0.000	0.00000
2.5	1460	50	0.03311
5	1440	70	0.04636
10	1245	265	0.1755
15	885	625	0.41391
20	560	950	0.62914
30	195	1315	0.87086
40	115	1395	0.92384
50	68	1442	0.95497
60	33	1477	0.97351
90	11	1499	0.97517
120	2	1508	0.99507

$$K_{\text{exp}} = 0.03441 \text{ min}^{-1}$$

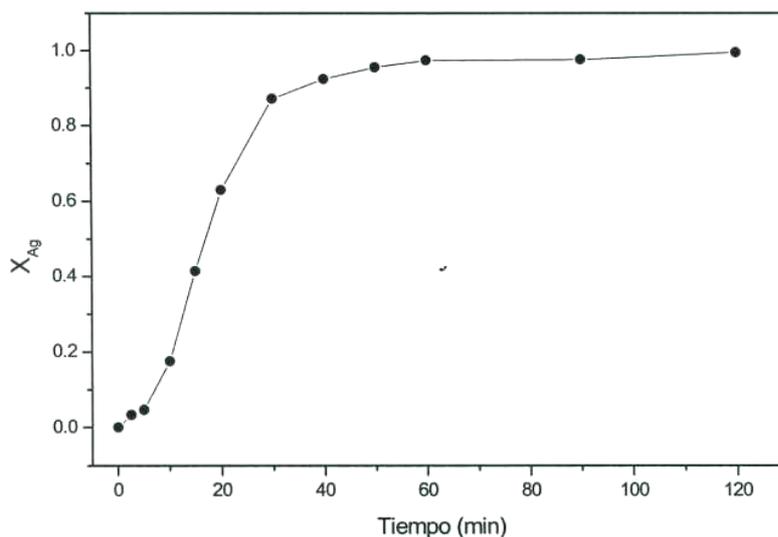


Figura 4.36 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo a $[Ag] = 1.500 \text{ g L}^{-1}$, $[NaCN] = 4 \text{ g L}^{-1}$,
 temperatura = 25°C , $[Na_2S_2O_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, velocidad de agitación = 1000 min^{-1} ,
 volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.30 Precipitación de Ag con respecto al tiempo a $[Ag] = 3.0 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$,
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2750	0.000	0
2.5	2740	10	0.00364
5	2730	20	0.00727
10	2700	50	0.01818
15	2125	625	0.22727
20	1185	1565	0.56909
30	246	2504	0.91055
40	44	2706	0.984
50	6	2744	0.99782
60	3	2747	0.99891
90	1	2749	0.99964
120	1	2749	0.99964

$$K_{\text{exp}} = 0.03831 \text{ min}^{-1}$$

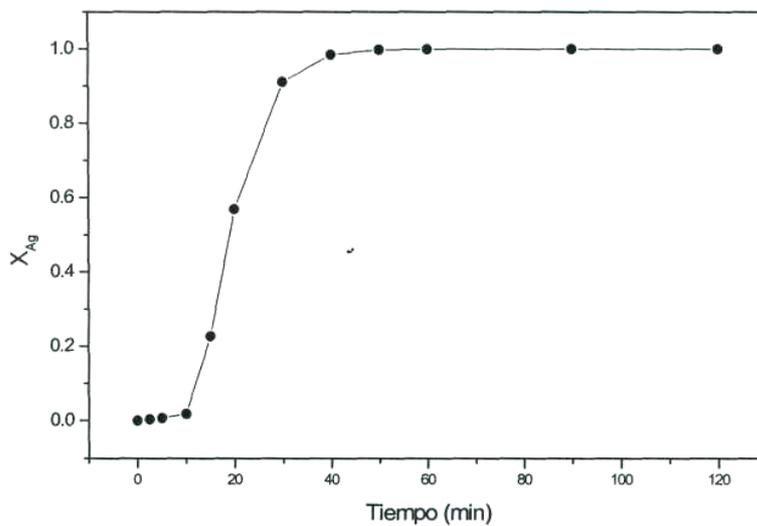


Figura 4.37 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo, $[Ag] = 3.0 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$,
velocidad de agitación = 500 min^{-1} , $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 11$,
volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.31 Precipitación de Ag con respecto al tiempo a $[Ag] = 3.750 \text{ g L}^{-1}$, $[NaCN] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $pH = 11$,
 $[Na_2S_2O_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación 500 min^{-1} ,
 volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[Ag^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[Ag]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[Ag]}$
0	3760	0.000	0.00000
2.5	3530	230	0.05660
5	3375	385	0.09299
10	2965	795	0.20216
15	2350	1410	0.36658
20	1610	2150	0.56604
30	655	3105	0.82345
40	265	3495	0.92857
50	103	3657	0.97237
60	42	3718	0.98868
90	1	3759	0.99995
120	1	3759	0.99957

$$K_{\text{exp}} = 0.04107 \text{ min}^{-1}$$

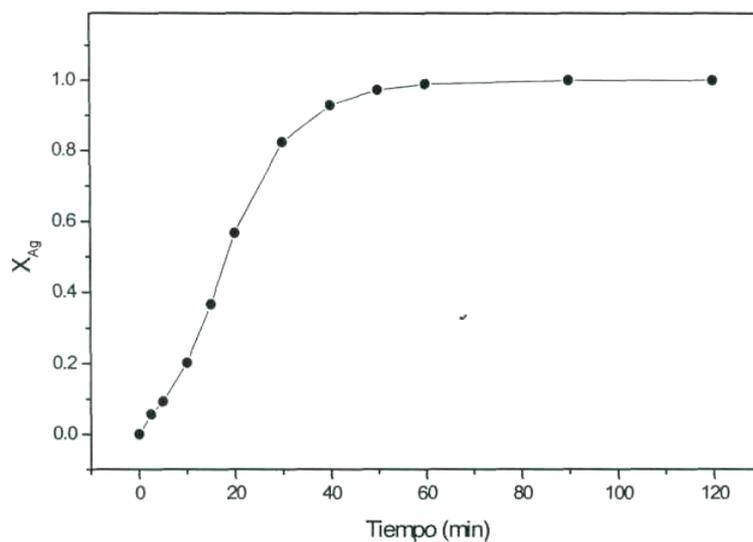


Figura 4.38 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo $[Ag] = 3.750 \text{ g L}^{-1}$, $[NaCN] = 4 \text{ g L}^{-1}$,
 temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[Na_2S_2O_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $pH = 11$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
 volumen de la solución = 500 mL

En la figura 4.39, se muestra la conversión de Ag en función del tiempo, para todas las concentraciones estudiadas, los tiempos de reacción se presentan hasta 90 minutos, dado que es el tiempo donde se obtienen los valores máximos de precipitación de Ag. También se observa que la velocidad de precipitación aumenta conforme incrementa la concentración de Ag.

Esto puede ser corroborado con las constantes experimentales ya que para concentraciones de Ag = 0.375 g L⁻¹ se tienen velocidades de precipitación de 0.01251 min⁻¹, mientras que para concentraciones de Ag = 3.750 g L⁻¹ se tienen velocidades de 0.04107 min⁻¹.

La explicación de tal incremento en dicha velocidad de reacción al incrementar la concentración de Ag, se atribuye a que a mayor concentración del metal, el complejo Ag-CN es menos estable que a bajas concentraciones de Ag a igual concentración de cianuro y en las mismas condiciones experimentales estudiadas.

La tabla 4.32, presenta la dependencia de la k_{exp} frente a las diferentes concentraciones de Ag, calculadas de la misma manera que en los efectos estudiados anteriormente.

El orden de reacción fue calculado al igual que en los efectos anteriores, siendo en este caso igual a $n = 0.1842$, lo que confirma cierta dependencia de la velocidad global de precipitación al aumentar la concentración del metal.

En la figura 4.40, se representa gráficamente y en forma logarítmica las constantes experimentales frente a las diferentes concentraciones de Ag analizadas.

Es importante señalar, que para todas las concentraciones de Ag analizadas, se obtuvo Ag metálica, que fue caracterizada por DRX y MEB, siendo los resultados idénticos a los mostrados en el estudio de la naturaleza de la reacción.

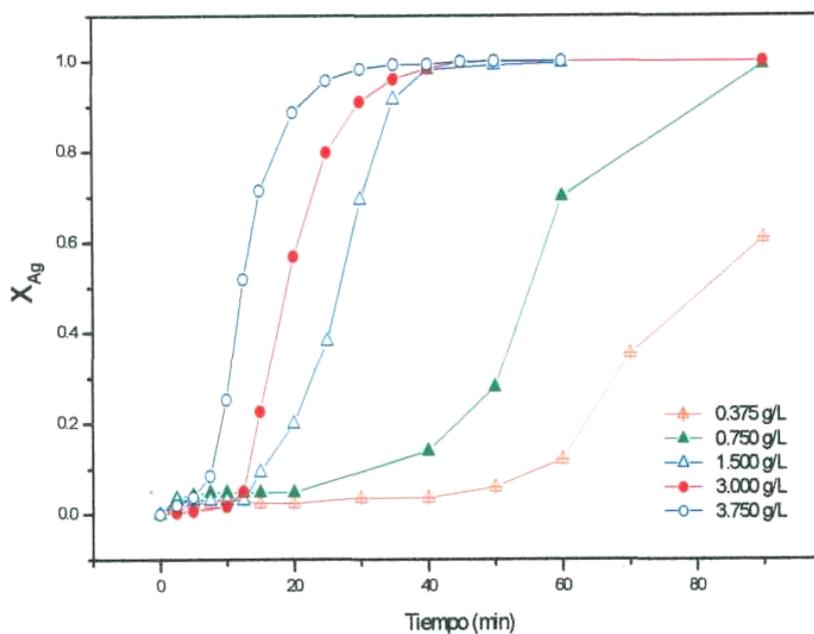


Figura 4.39 Fracción de Ag precipitada en función de **[Ag]** a Temperatura = 25 °C, pH = 11, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]= 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCN}]= 4 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.32 Dependencia de K_{exp} frente a la concentración de Ag

[Ag] (g L⁻¹)	log [Ag]	K_{exp}	log K_{exp}
0.375	-0.42597	0.01251	-1.9027
0.750	-0.12494	0.01812	-1.7418
1.500	0.17609	0.03441	-1.4633
3.000	0.47712	0.03831	-1.4166
3.750	0.57403	0.04107	-1.3864

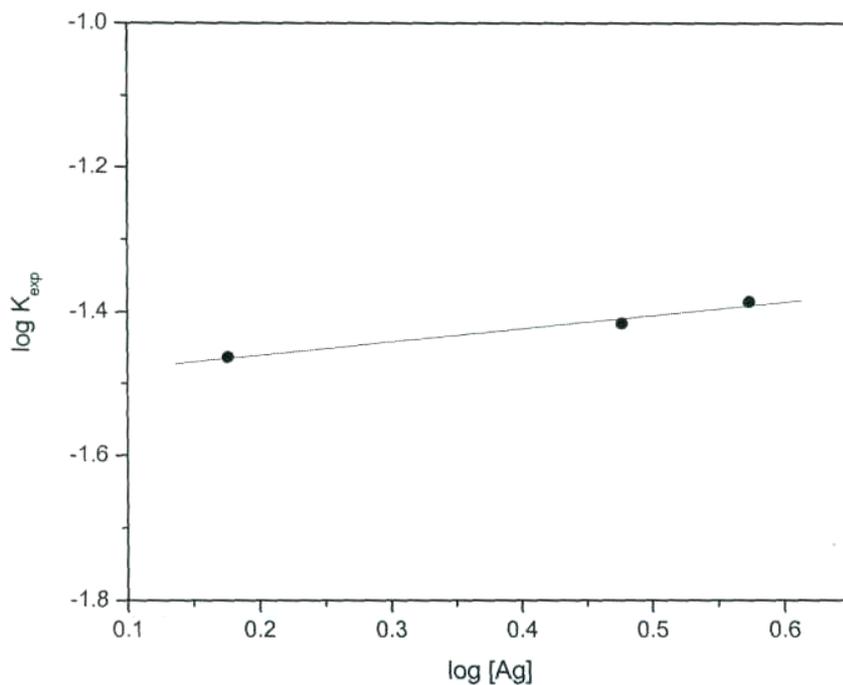


Figura 4.40 Dependencia de la K_{exp} frente a la concentración de Ag, orden de reacción $n = 0.1842$

4.3.7 EFECTO DEL pH

Para el estudio del efecto del pH sobre la velocidad global de precipitación, se realizaron una serie de experimentos variando el pH y manteniendo los demás parámetros constantes.

Las condiciones experimentales son las que se muestran a continuación: Parámetro

variable: pH = 8, 9, 10, 11, 12 y 13

Parámetros constantes: temperatura = 25 °C, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3.0 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL.

El pH se evaluó durante todo el estudio experimental mediante un estricto control, utilizando solución de NaOH 0.5 M, para mantener constante el pH durante todo el experimento. El avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de Ag a los distintos tiempos de reacción.

Los resultados obtenidos durante los experimentos, para los diferentes valores de pH utilizados, son los que se muestran en las tablas 4.33 a 4.38, especificando el tiempo de reacción, concentración de Ag en la solución, Ag precipitada (la cual se proporciona en ppm con respecto a la contenida en la solución) y la conversión de $X_{[Ag]}$ de precipitación.

El comportamiento de los valores obtenidos en la serie de experimentos, se representan gráficamente en las figuras 4.41 a 4.46.

En las gráficas, se observan las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Ag. El comportamiento del proceso es equivalente a los descritos en los efectos estudiados anteriormente; es decir, la reacción presenta una zona de inducción, una zona de precipitación progresiva y una zona de estabilización, donde para todos los valores de pH utilizados, la conversión de Ag es cercana o igual a 1.

De la etapa de precipitación progresiva, se calculan las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}), para cada pH estudiado.

Las constantes experimentales, fueron calculadas mediante regresión lineal, tomando los valores de tiempo y factor de conversión de Ag; con lo cual, la pendiente de la línea recta representa tales K_{exp} . Así, para pH= 8, se tienen velocidades de 0.1274 min^{-1} y para pH= 13, se, tienen velocidades de 0.1850 min^{-1} .

Estos valores muestran una cierta dependencia de la velocidad de precipitación de Ag frente al pH. Cabe hacer mención que los valores del coeficiente de regresión lineal r de las rectas en todos los casos es superior a 0.99.

Tabla 4.33 Precipitación de Ag, efecto $\text{pH} = 8$, velocidad de agitación 500 min^{-1} , temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$,
 $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3.0 \text{ g L}^{-1}$, volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)”	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2840	0.000	0.00000
2.5	1500	1340	0.47183
5	415	2425	0.85387
10	101.5	2739	0.96426
15	21.5	2819	0.99243
20	15.5	2825	0.99454
30	1.46	2839	0.99949
40	1.30	2839	0.99954
50	0.76	2839	0.99973
60	0.68	2839	0.99976
90	0.56	2839	0.9998
120	0.56	2839	0.99983

$$K_{\text{exp}} = 0.1274 \text{ min}^{-1}$$

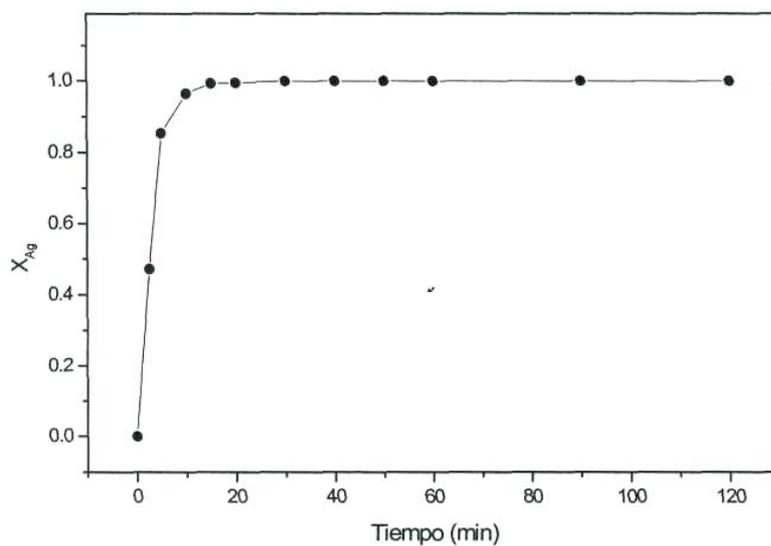


Figura 4.41 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo, $\text{pH} = 8$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3.0 \text{ g L}^{-1}$
temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, L^{-1} , velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.34 Precipitación de Ag, efecto $\text{pH} = 9$, temperatura = $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, $[\text{NaCN}] = 4\text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3.0\text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20\text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)”	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2610	0.000	0.00000
2.5	2585	25	0.00958
5	963	1647	0.63103
10	123	2487	0.95287
15	54.5	2556	0.97912
20	11	2599	0.99579
30	1.67	2608	0.99936
40	1.55	2608	0.99941
50	0.66	1	0.99975
60	0.95	1	0.99964
90	0.72	1	0.99972
120	0.27	1	0.99983

$$K_{\text{exp}} = 0.0838\text{ min}^{-1}$$

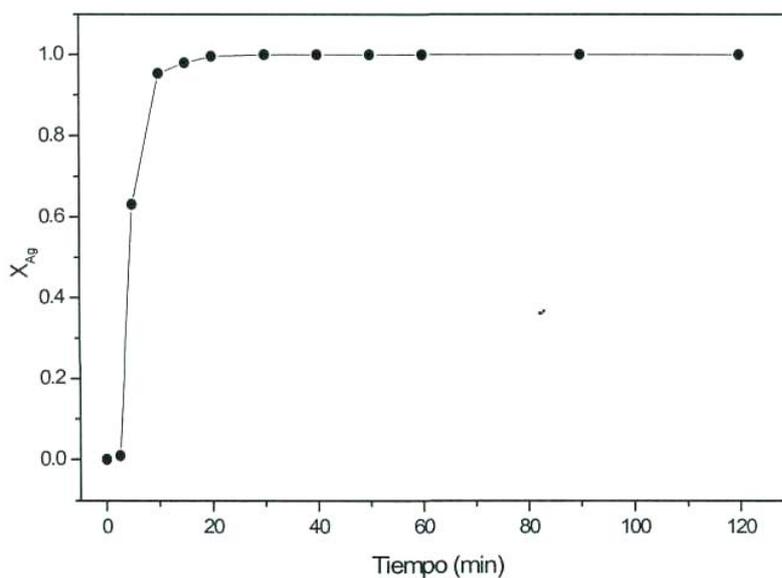


Figura 4.42 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo, $\text{pH} = 9$, $[\text{NaCN}] = 4\text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3.0\text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20\text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25\text{ }^{\circ}\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.35 Precipitación de Ag, efecto $\text{pH} = 10$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3.0 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2745	0.000	0.00000
2.5	2740	5	0.00182
5	2630	115	0.04189
10	2265	480	0.17486
15	1095	1650	0.60109
20	505	2240	0.81603
30	88	2657	0.96794
40	14.5	2731	0.99472
50	1.48	2744	0.99986
60	0.98	2744	0.99988
90	0.38	2744	0.99946
120	0.32	2744	0.99983

$$K_{\text{exp}} = 0.1490 \text{ min}^{-1}$$

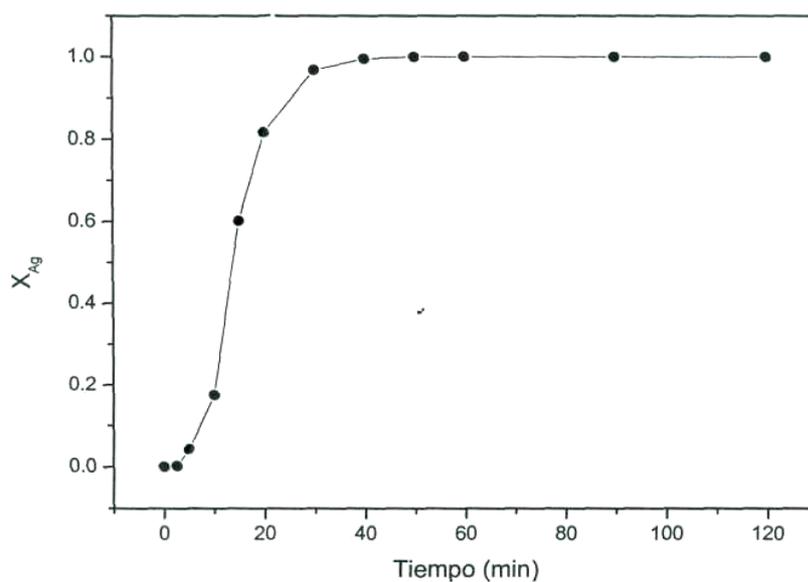


Figura 4.43 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo, $\text{pH} = 10$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Ag}] = 3.0 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4^{2-}] = 20 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.36 Precipitación de Ag, efecto $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3.0 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2750	0.000	0
2.5	2740	10	0.00364
5	2730	20	0.00727
10	2700	50	0.01818
15	2125	625	0.22727
20	1185	1565	0.56909
30	246	2504	0.91055
40	44	2706	0.984
50	6	2744	0.99782
60	3	2747	0.99891
90	1	2749	0.99964
120	1	2749	0.99964

$$K_{\text{exp}} = 0.1131 \text{ min}^{-1}$$

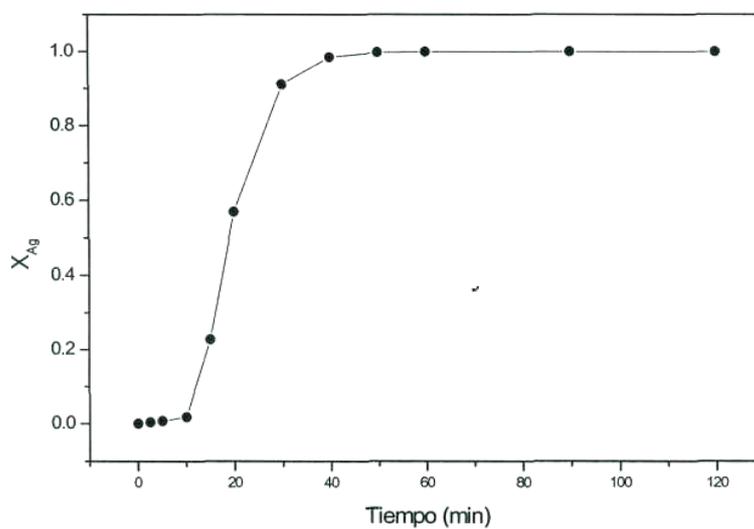


Figura 4.44 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo, $\text{pH} = 11$, $[\text{Ag}] = 3.0 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.37 Precipitación de Ag, efecto $\text{pH} = 12$, $[\text{Ag}] = 3.0 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2805	0.000	0.00000
2.5	2770	35	0.01248
5	2305	500	0.0303
10	2690	115	0.041
15	2580	225	0.08021
20	1925	880	0.31373
30	655	2150	0.76649
40	176.5	2629	0.93708
50	94	2711	0.96649
60	52	2753	0.98146
90	2	2803	0.99926
120	1.22	2804	0.99983

$$K_{\text{exp}} = 0.1761 \text{ min}^{-1}$$

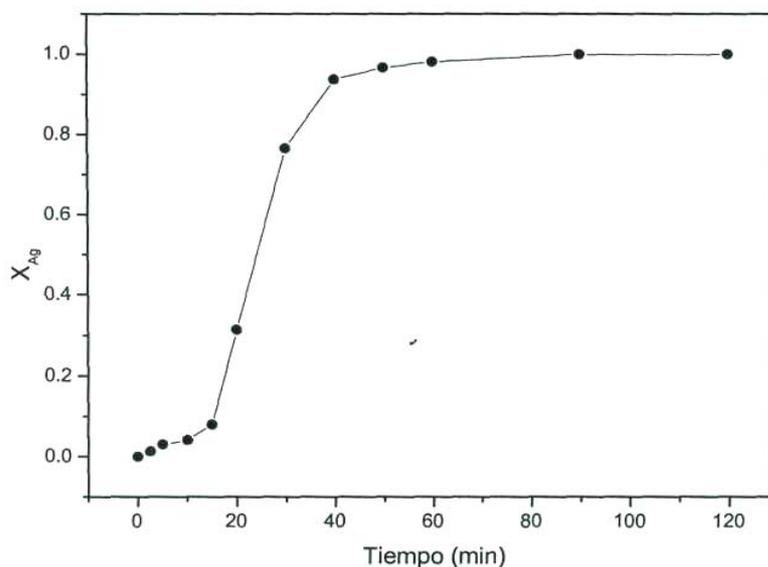


Figura 4.45 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo $\text{pH} = 12$, $[\text{Ag}] = 3.0 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.38 Precipitación de Ag, efecto $\text{pH} = 13$, $[\text{Ag}] = 3.0 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Ag}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Ag}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Ag}]}$
0	2780	0.000	0.00000
2.5	2600	180	0.06475
5	2435	345	0.1241
10	2225	555	0.19245
15	2190	590	0.21223
20	2010	770	0.27698
30	1420	1360	0.48921
40	780	2000	0.71942
50	490	2290	0.82374
60	227	2553	0.91853
90	43	2737	0.98471
120	2	2778	0.99983

$$K_{\text{exp}} = 0.1850 \text{ min}^{-1}$$

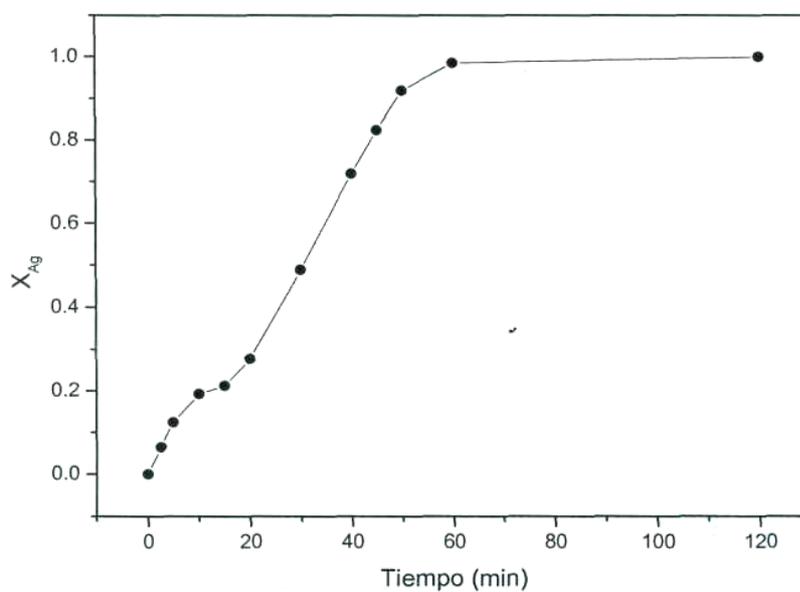


Figura 4.46 Fracción de Ag precipitada en función del tiempo, $\text{pH} = 13$, $[\text{Ag}] = 3.0 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , Volumen de la solución = 500 mL

En la figura 4.47, se representa la conversión de Ag en función del tiempo, para todas las concentraciones de pH estudiadas, los tiempos de reacción se presentan hasta 90 min., dado que es el tiempo donde se obtienen los valores máximos de precipitación de Ag. La figura muestra que al incrementar el valor de pH, la velocidad de la reacción de precipitación disminuye ligeramente; lo cual, puede atribuirse a que la reacción global de precipitación de Ag con ditionito consume protones. Sin embargo, no es recomendable trabajar a pH inferiores a 10 en presencia de cianuros, debido a que en medios ácidos, el cianuro se descompone fácilmente, formando gases tóxicos, como el ácido cianhídrico (HCN).

La figura 4.47 puede observarse que el pH tiene una considerable influencia sobre el período de inducción, ya que al incrementar el pH, el período de inducción es más grande, lo cual debe atribuirse a que al disminuir el pH, existen mayores puntos activos para la precipitación del metal precioso, al existir suficientes H^+ que la reacción requiere.

La etapa de precipitación progresiva muestra que la velocidad de precipitación, en este intervalo es similar para valores de pH de 10, 11 y 12, siendo la reacción ligeramente más rápida para valores de pH= 8 y 9, por las razones ya comentadas.

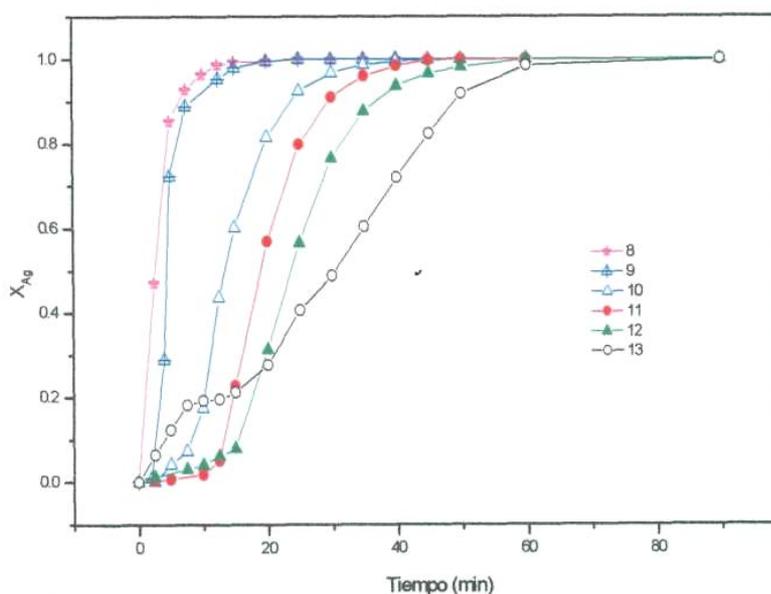


Figura 4.47 Fracción de Ag precipitada en función del pH a Temperatura= 25 °C, $[Na_2S_2O_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[NaCN] = 4 \text{ g L}^{-1}$, velocidad agitación= 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Es importante señalar, que para todos los valores estudiados de pH, se obtuvo Ag metálica, la cual fue caracterizada por MEB, siendo los resultados idénticos a los mostrados en el estudio de la naturaleza de la reacción, (figuras 4.2 y 4.3)

De esta manera, como resultado del presente estudio cinético de precipitación de Ag con ditionito de sodio, se han determinado una serie de condiciones experimentales, parámetros óptimos de recuperación del metal precioso, tales como: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]= 20 \text{ g L}^{-1}$ $[\text{NaCN}]= 4 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}= 11$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , para una concentración de $[\text{Ag}]= 3 \text{ g L}^{-1}$. Los cuales pueden ayudar a plantear un proceso de recuperación del metal precioso.

En forma general, con tales condiciones experimentales, se obtuvieron recuperaciones que oscilaron entre el 99.0 y 99.9 % de Ag, dejando en los líquidos residuales concentraciones de Ag inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente (5 mg L^{-1} de Ag).

A continuación, se presenta la aplicabilidad del estudio cinético teórico a un efluente real de Ag complejada con cianuro.

4.4 APLICABILIDAD DEL ESTUDIO CINÉTICO DE PRECIPITACIÓN DE PLATA EN EFLUENTE INDUSTRIAL.

Con los parámetros óptimos determinados durante el estudio cinético de precipitación de Ag con ditionito de sodio, se realizaron una serie de experimentos para la aplicación del proceso de precipitación de Ag a un efluente industrial base cianuro.

Es importante señalar, que estos residuos provienen de jales, los cuales tuvieron un tratamiento para la recuperación de Ag, estos jales están siendo actualmente reprocesados y las muestras utilizadas en el presente estudio proceden de la etapa de cianuración.

La solución muestreada fue filtrada para separar los sólidos en suspensión y de esta manera obtener una solución libre de ellos.

Con la finalidad de determinar la concentración de los metales presentes que se tienen en solución, en primer lugar, se tomó un volumen de 1000 mL de estos efluentes, caracterizándolos por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA).

Por otro lado, la determinación de los contenidos de cianuro y cal, agentes que son utilizados en la industria como complejante y para mantener el pH, respectivamente, fueron analizados mediante titulación volumétrica, utilizando como indicadores a AgNO_3 para la determinación de la concentración de cianuro y fenoftaleina para la concentración de cal. Los análisis obtenidos se muestran en la tabla 4.39

Tabla 4.39 Análisis químico del efluente industrial

Ag (g L ⁻¹)	Pb (g L ⁻¹)	Cu (g L ⁻¹)	Zn (g L ⁻¹)	Fe (g L ⁻¹)	Au (g L ⁻¹)	[NaCN] (g L ⁻¹)	[CaO] (g L ⁻¹)
0.337	0.27	0.0595	0.045	0.56	0.0012	1.5	0.8

Una vez caracterizado el efluente, se monto el reactor y sus accesorios utilizando un volumen de 500 mL, que fue depositado en el reactor, utilizando las condiciones determinadas durante el estudio cinético de la reacción de Ag, siendo estos: temperatura = 25 °C, [NaCN] = 4 g L⁻¹ [Na₂S₂O₄] = 20 g L⁻¹, velocidad de agitación = 500 min⁻¹, volumen de solución = 500 mL y pH= 11.

El inicio de la reacción se tomo, cuando el hidrosulfito entra en contacto con la solución. El transcurso de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo para Ag, Au, Cu y Zn a distintos tiempos de la reacción de precipitación, siendo prácticamente insignificante la reacción de precipitación para Au, Cu y Zn. El pH se mantuvo constante durante todo el transcurso de la reacción, mediante la adición al reactor de NaOH 0.5 M. En la tabla 4.40, se presentan los resultados obtenidos del proceso de precipitación, usando el efluente industrial, donde se destaca que para la Ag se obtienen recuperaciones del 99.2%.

Tabla 4.40 Análisis químico del efluente industrial a diferentes tiempos

Tiempo (min)	Ag (mg L ⁻¹)	Au (mg L ⁻¹)	Cu (mg L ⁻¹)	Zn (mg L ⁻¹)
0	337	1.86	59	45
2.5	318	1.83	47	45
5	310	1.81	45	44
10	245	1.69	42	45
15	113	1.64	41	42
20	82	1.65	41	41
30	45	1.62	40	42
40	35	1.66	43	42
50	23	1.77	41	41
60	11	1.73	42	40
90	7	1.67	41	38
120	3	1.68	44	38

En la tabla 4.41, se representan, específicamente los resultados obtenidos para la Ag precipitada en función del tiempo en que se tomaron las muestras, concentración de Ag en la solución, Ag precipitada y la conversión X_{Ag} de precipitación. En la figura 4.48, se representa en forma gráfica el comportamiento del proceso, observando que la precipitación de Ag contenida en las soluciones complejadas con CN' y utilizando como agente reductor $[Na_2S_2O_4]$, sucede como en todo el estudio cinético, apareciendo las tres etapas fundamentales del proceso de precipitación. Un primer período de inducción, donde la solución de precipitación de Ag no sufre prácticamente cambios. En el segundo período referente a la precipitación progresiva, caracterizada por un aumento considerable en la velocidad de precipitación de Ag, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde se tiene la máxima conversión de Ag, que es aproximadamente igual a 1, en un tiempo aproximado de 80 mín. El comportamiento de precipitación del efluente industrial con respecto a la solución sintética utilizada durante todo el estudio cinético es similar, únicamente que para el efluente industrial la recuperación máxima se alcanza a los 90 minutos, atribuido probablemente a las concentraciones de cal y cianuro presentes en el efluente real. La recuperación de Ag a partir del efluente industrial es del 99.73% tal como se muestra en la tabla 4.41.

Tabla 4.41 Precipitación de Ag a partir de **efluente industrial**, $[Ag] = 0.337 \text{ g L}^{-1}$, $[NaCN] = 1.5 \text{ g L}^{-1}$,
 $[Na_2S_2O_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[CaO] = 0.8 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación 500 min^{-1} ,
 volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[Ag^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[Ag]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)”	$X_{[Ag]}$
0	337	0.000	0
2.5	318	19	0.05638
5	310	27	0.08012
10	245	92	0.27300
15	113	224	0.66469
20	82	255	0.75668
30	45	272	0.86647
40	35	302	0.93175
50	23	314	0.96736
60	11	326	0.97923
90	7	330	0.9911
120	3	334	0.99733

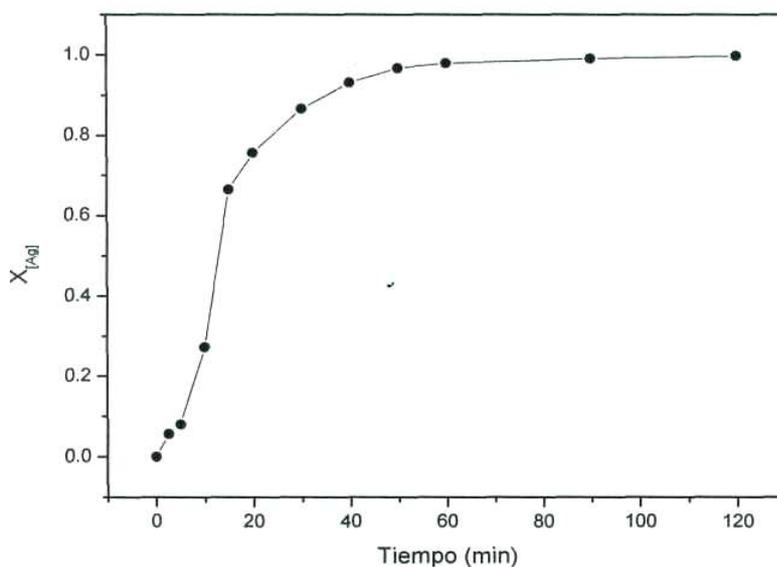


Figura 4.48 Fracción de Ag precipitada a partir de **efluente Industrial** a temperatura= $25 \text{ }^\circ\text{C}$, pH= 11,
 $[Na_2S_2O_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[NaCN]= 4 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
 volumen de la solución = 500 mL

El producto así obtenido y precipitado fue caracterizado por DRX. En la figura 4.49, se presenta el difractograma obtenido, confirmando que se trata de una sola especie presente, que es la correspondiente a Ag metálica. La figura 4.50, muestra una imagen obtenida por MEB del producto precipitado, observándose que las partículas están constituidas por agregados cristalinos esferoidales individuales menores a $1\ \mu\text{m}$, siendo las partículas idénticas a las obtenidas en el estudio cinético y presentadas en la naturaleza de la reacción, (figuras 4.2 y 4.3).

En la tabla 4.42, se presentan los resultados obtenidos del análisis por vía húmeda al sólido obtenido, producto del proceso de precipitación de Ag con ditionito de sodio, donde se destaca la pureza de la Ag, siendo esta del 99.8176%; así como también, de las impurezas contenidas de Pb, Cu, Zn, Fe y Au correspondientes al 0.1824%, alcanzando recuperaciones de Ag del 99.73%.

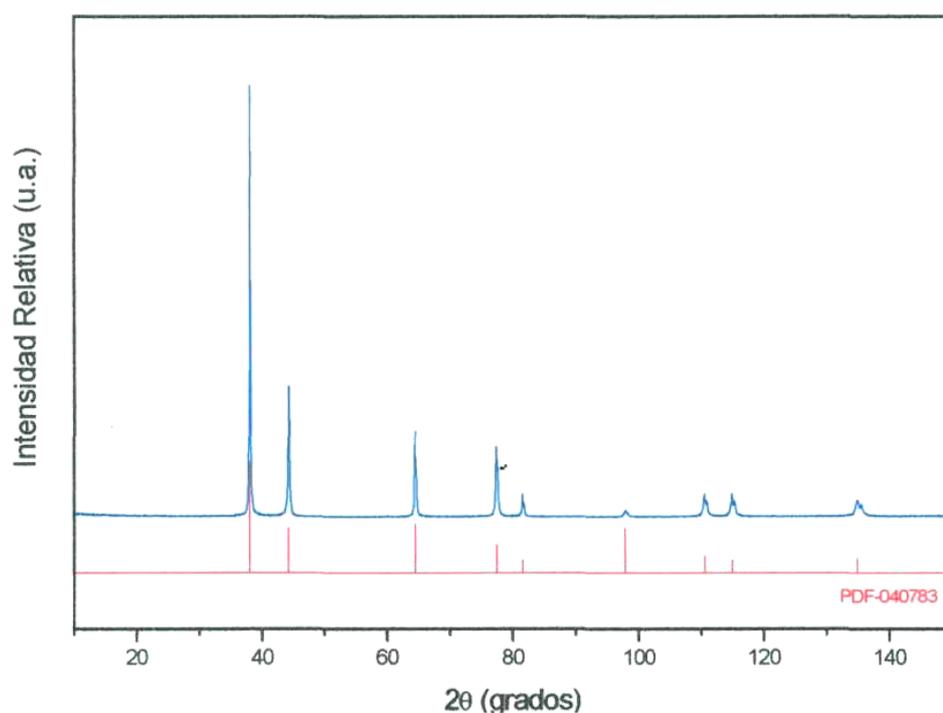


Figura 4.49 DRX del producto obtenido del efluente Industrial, confirmando que se trata de Ag metálica como única especie presente, (PDF-04-0783)

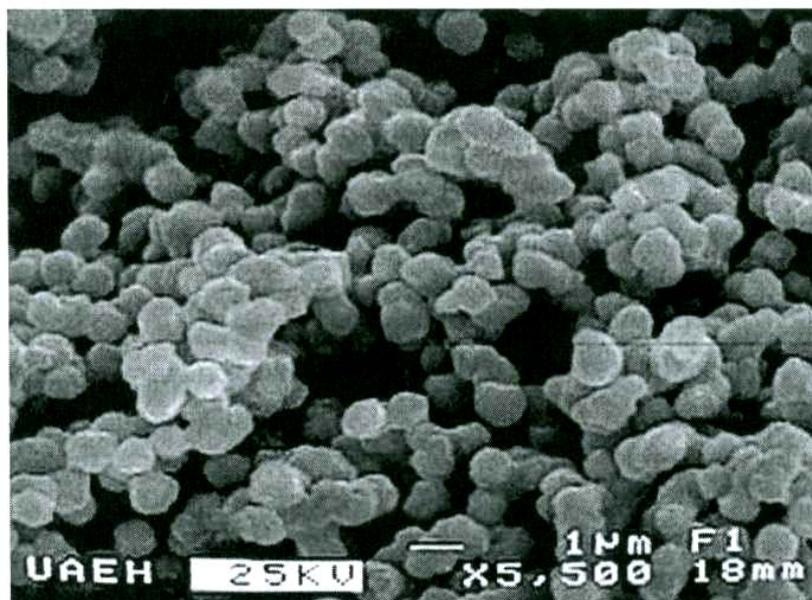


Figura 4.50 Imagen de MEB del producto precipitado a partir de efluente industrial

Tabla 4.42 Análisis por vía húmeda del producto obtenido durante la precipitación de Ag a partir de efluente industrial

Ag (%)	Pb (%)	Cu (%)	Zn (%)	Fe (%)	Au (%)
99.8176	0.0225	0.005	0.0833	0.0458	0.0258

4.5 PROCESO PROPUESTO PARA LA PRECIPITACIÓN DE PLATA

Durante el desarrollo experimental de este trabajo, se ha estudiado la cinética de precipitación de Ag con ditioníto de sodio, encontrando las condiciones óptimas de operación, las cuales fueron aplicadas a un efluente industrial, donde se ha alcanzado recuperaciones del 99.73%, además de que se ha obtenido en todos los casos Ag metálica con purezas del 99.8% y dejando en los líquidos residuales, así tratados, con concentraciones de Ag inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente, correspondientes a 5 mg L^{-1} .

Por lo anterior, además de cumplir con los objetivos y metas propuestos para esta primera parte del trabajo experimental y analizando los resultados obtenidos de la cinética de la reacción, condiciones óptimas de precipitación y aplicabilidad de las mismas a efluente industrial, así como las recuperaciones y pureza del metal precioso Ag; se propone, un proceso para la recuperación de este metal a partir de soluciones agotadas complejadas base cianuro, provenientes de los procesos Hidrometalúrgicos de la industria minera, el cual se muestra en la figura 4.51.

En esta figura, se muestra el proceso para la recuperación de Ag a partir de soluciones agotadas complejadas base cianuro, donde primeramente se realiza un análisis químico por espectrofotometría de absorción atómica, para la determinación de los metales que se encuentren presentes en solución, posteriormente se realizará el proceso de precipitación química, agregando el agente reductor hidrosulfito y controlando el $\text{pH} = 11$ de la solución mediante la adición de solución de NaOH 0.5M.

La reacción toma lugar y después de 60 minutos, se procede a la filtración, seguido para separar el metal de interés (Ag metálica), el líquido residual se encontrará con concentraciones menores de Ag, cumpliendo con ello las normas internacionales del medio ambiente, es decir que los líquidos residuales así tratados, deben contener concentraciones de Ag menores a 5 mg L^{-1} .

Después de la filtración se obtiene Ag en forma metálica, la cual puede ser tratada mediante fusión y de esta manera poder obtener lingotes de Ag de elevada pureza.

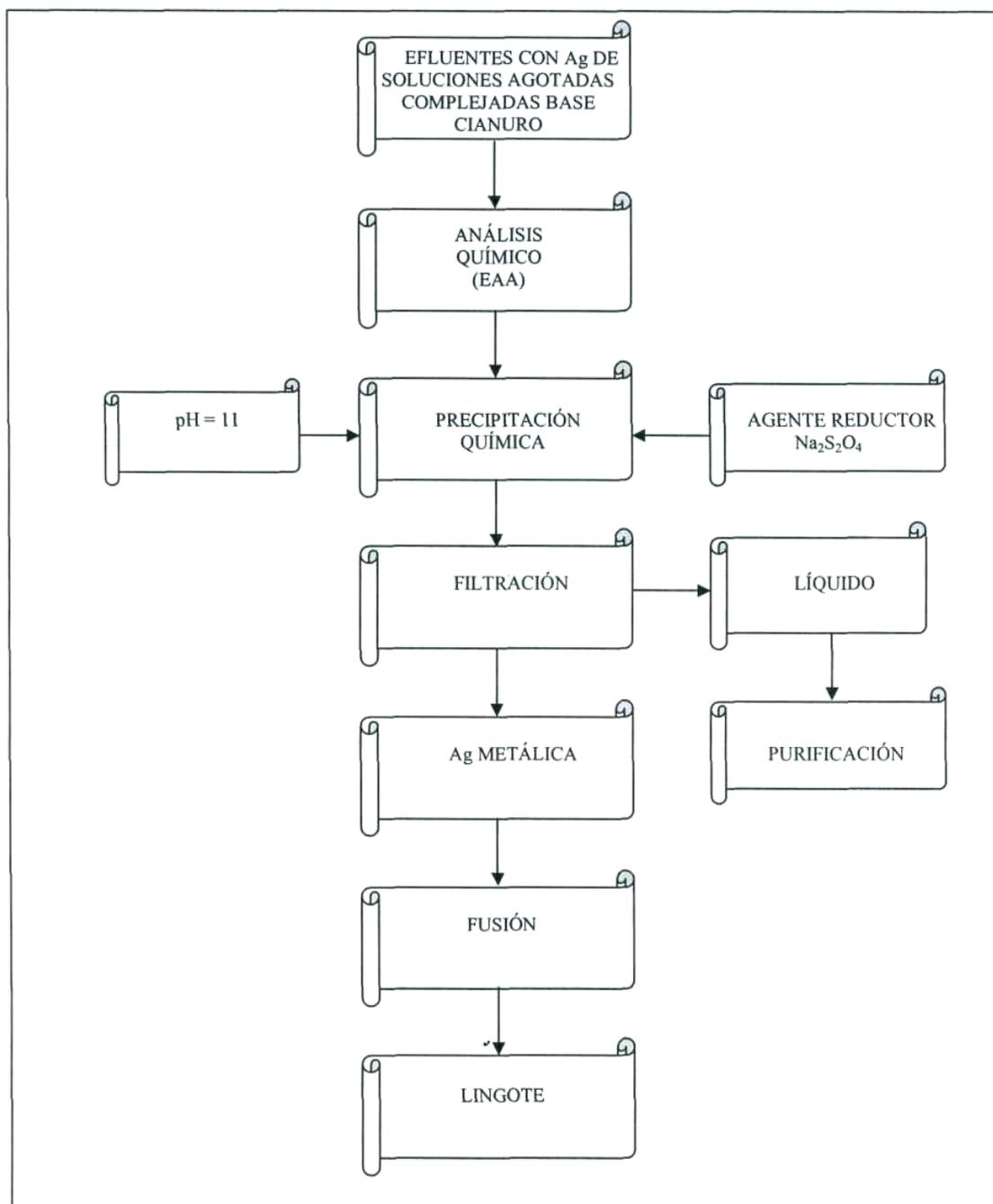


Figura 4.51 Diagrama del proceso propuesto para la recuperación de Ag a partir de efluentes industriales agotados complejados base cianuro.

4.6 NATURALEZA DE LA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN DE ORO EN EL SISTEMA Au - S₂O₃²⁻ - S₂O₄²⁻ - O₂

Para determinar la naturaleza de la reacción y calcular la estequiometría de precipitación de Au complejoado con tiosulfato, se realizaron una serie de experimentos de precipitación.

Las condiciones experimentales para uno de ellos son: temperatura 25 °C, [Na₂S₂O₄] = 1 gr L⁻¹, [Na₂S₂O₃] = 30 gr L⁻¹ pH = 6, velocidad agitación = 500 min⁻¹ [Au] = 0.25 g L⁻¹ volumen de la solución = 500 mL.

El procedimiento experimental de precipitación de Au complejoado con tiosulfato, utilizando como agente reductor ditionito de sodio, se realizó de manera similar al sistema de precipitación de Ag, de tal manera, que el pH de la solución dentro del reactor se mantuvo siempre constante a un valor determinado para cada experimento, añadiendo por medio de una bureta graduada solución de hidróxido de sodio (NaOH 0.5M).

El avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de Au a diferentes tiempos de reacción. Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 4.43, en donde se puede observar los tiempos a los cuales se monitoreo todo el proceso, así como también la concentración de Au en la solución, concentración de Au precipitado (se da en función de la concentración de Au en solución) y la conversión de precipitación de Au (X_{Au}).

La representación gráfica del comportamiento del proceso de precipitación de Au se proporciona en la figura 4.52, representando la conversión de Au en función del tiempo, solo representando intervalos de tiempos de 0 a 120 minutos, tiempo suficiente para alcanzar la máxima reacción de precipitación.

Asimismo, se muestra la existencia de tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Au con ditionito. Un primer período de inducción, una segunda zona de precipitación progresiva y una tercera zona de estabilización.

Puede observarse, que durante el período de inducción existe un proceso de nucleación, en donde no existe una formación importante de Au y la solución no sufre variaciones importantes en su contenido de Au.

Posteriormente, en la zona de precipitación progresiva se destaca un aumento considerable en la velocidad de precipitación de Au, por lo que es necesario conservar el equilibrio de la reacción controlando el pH mediante la adición de NaOH 0.5 M. Este período continúa linealmente hasta alcanzar una zona de estabilización, donde la conversión de Au es aproximadamente cercana o igual a uno en un tiempo de 60 a 90 minutos aproximadamente.

Tabla 4.43 Naturaleza de la reacción de precipitación de Au a temperatura 25 °C, $[Au] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$,
 $[Na_2S_2O_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[Na_2S_2O_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
 volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[Au^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[Au]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[Au]}$
0	258	0.000	0.0000
2.5	256	2	0.00775
5	242	4	0.00775
10	240	18	0.06977
15	210	48	0.18605
20	164	94	0.36434
30	106	152	0.58915
40	42	216	0.83721
50	28	230	0.89147
60	15	243	0.94186
90	5	253	0.98047
120	2	256	0.99219

$$K_{\text{exp}} = 0.02557 \text{ min}^{-1}$$

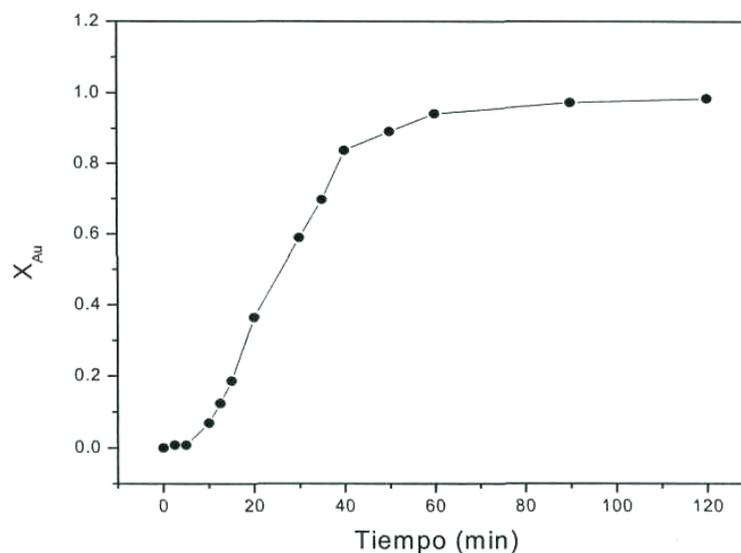


Figura 4.52 Representación gráfica de precipitación de Au en función del tiempo, temperatura= 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]= 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]= 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

De la etapa de precipitación progresiva, se calculan las constantes experimentales de velocidad, mediante regresión lineal, tomando los valores de Au frente al tiempo, obteniendo una línea recta cuyo valor representa la K_{exp} , siendo en este caso de 0.02557 min^{-1} . Es importante señalar, que el valor del coeficiente de regresión lineal de la recta es de 0.998. Bajo tales condiciones experimentales, se obtienen recuperaciones superiores al 99.2%, permaneciendo en los líquidos residuales concentraciones inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente, que son inferiores a 5 mg L^{-1}

Para la determinación de las especies que se encuentran presentes en el precipitado obtenido, se realizó un análisis por Espectroscopia Dispersiva de Energías (EDS). En la figura 4.53, se muestra el espectro obtenido del precipitado, observando como única especie al metal Au, lo que se traduce en la confiabilidad de la precipitación de Au con ditionito de sodio.

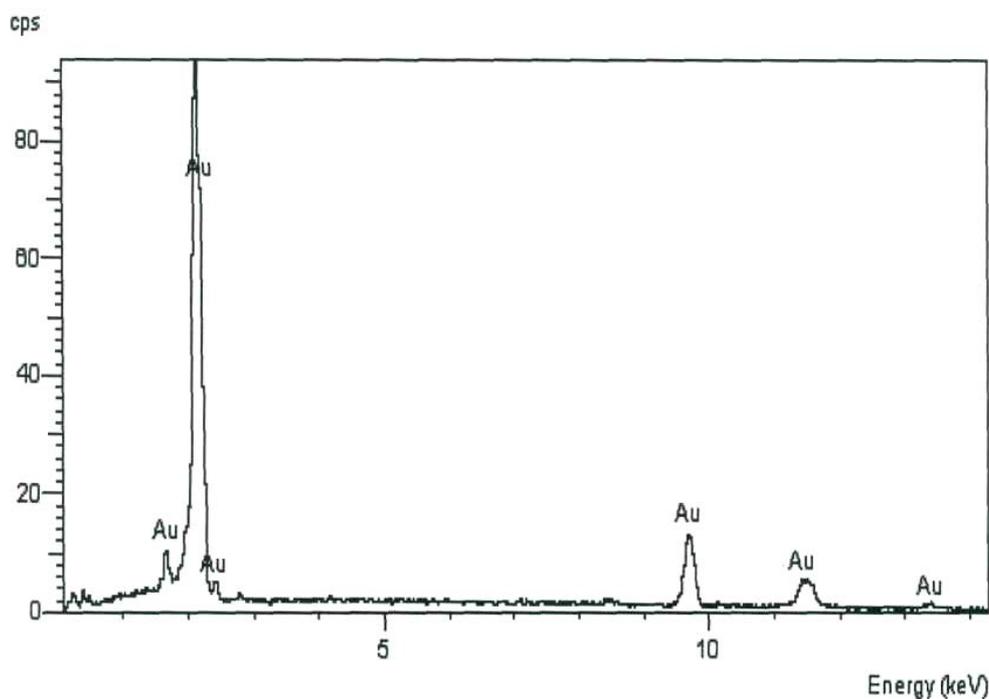


Figura 4.53 Análisis por Microscopía Dispersiva de Energías (EDS) del producto precipitado.

Cabe señalar, que la precipitación de Au ocurre inicialmente sobre las paredes del reactor, observándose la formación de una capa de Au sobre dichas paredes, semejante a un espejo y continuando la precipitación con partículas agregadas formadas en el seno de la solución. En la figura 4.55, se muestra una imagen obtenida por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB), con Electrones Secundarios (SE), donde se observa la distribución morfológica de partículas consistentes de agregados cristalinos soldados entre si y compuestos por microcristales de forma esférica, uniformes y de tamaños inferiores a $0.5 \mu m$. De los resultados obtenidos se deduce que el proceso de precipitación de Au complejo con tiosulfato y utilizando ditionito de sodio como agente reductor, es asimismo factible desde el punto de vista cinético, obteniéndose cristales de alta pureza.

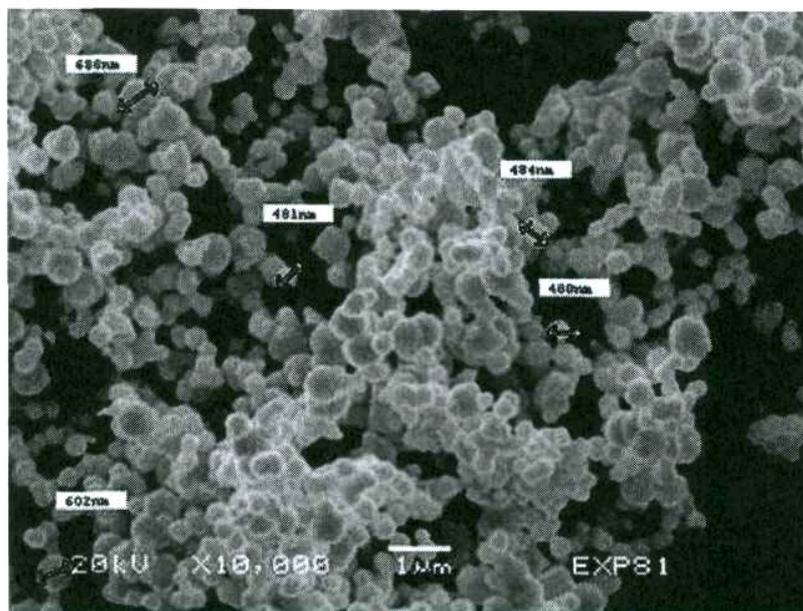


Figura 4.54 Imagen obtenida por MEB-SE del producto precipitado de Au

4.6.1 VELOCIDAD DE OXIDACIÓN DEL DITIONITO

Con la finalidad de determinar la velocidad de oxidación del ditionito de sodio, en el sistema $\text{Au-S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$, se realizaron una serie de experimentos, las condiciones experimentales para uno de ellos fueron: temperatura 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]= 1 \text{ gr L}^{-1}$ $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]= 30 \text{ gr L}^{-1}$, pH =6, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$ volumen de la solución = 500 mL.

Para la determinación de dicha velocidad de oxidación, el procedimiento consistió en montar el reactor con sus respectivos accesorios. Posteriormente, se disuelve el tiosulfato de sodio dentro del reactor, al que previamente se le adiciono un volumen de 500 mL de agua destilada a una velocidad de agitación de 500 min^{-1} , ajustando el pH a un valor de 6.0 con solución de NaOH 0.5M, tomando una muestra de 1 mL de la solución del reactor, que posteriormente se adicionó a un vial conteniendo 10 mL de solución de Au preparada con 0.25 g L^{-1} a un pH= 6. Esta muestra es considerada como la correspondiente a un tiempo 0' de la reacción de precipitación y tomada para la determinación y comprobación de la concentración inicial de Au contenido en la solución.

Una vez tomada la muestra al tiempo 0', se le adicionó inmediatamente al reactor el ditionito de sodio, considerando en este momento como inicio de la reacción, que después de cinco segundos de adicionar el ditionito y tiempo suficiente para asegurar su disolución total, se toma nuevamente una muestra de 1 mL de la solución, la cual es considerada como aquella correspondiente al tiempo 0, de igual manera que la anterior muestra, es depositada en otro vial conteniendo 10 mL de solución de Au a igual concentración. El pH se mantuvo constante tanto en la solución del reactor como en la del vial con la adición de NaOH 0.5 M.

El procedimiento fue realizado de forma similar para los distintos tiempos previamente seleccionados. El propósito de este procedimiento, es que la precipitación de Au ocurra en los viales y después de 60 min., tiempo suficiente para asegurar la máxima precipitación de Au en el vial a la concentración de ditionito correspondiente, la solución de cada vial se filtra para recuperar la concentración de Au obtenido en cada vial. La solución de las muestras es caracterizada por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), para la determinación de la concentración de Au al correspondiente tiempo.

Los resultados se presentan en la tabla 4.44, donde se especifica el tiempo en que se tomaron las muestras, la concentración de Au en el líquido residual, Au precipitado y el por ciento de oxidación de ditionito, considerando que al tiempo 0, la oxidación del ditionito es prácticamente nula. La representación gráfica de los valores alcanzados se muestra en la figura 4.55, observando que el período de inducción es casi nulo, alcanzando la máxima oxidación del ditionito de sodio en un tiempo de 240 min.

Por otro lado, el precipitado obtenido se analizó por MEB-EDS, mostrando resultados similares a los presentados en las figuras 4.53 y 4.54; lo que corrobora que el precipitado corresponde a Au metálico como única especie presente. Estos resultados confirman la oxidación del ditionito; de tal manera, que a 240 minutos, aproximadamente el 100% del agente reductor es oxidado. La velocidad de oxidación del ditionito, fue calculado tomando en consideración el tiempo de reacción frente al % de oxidación del reductor, dando una línea recta de pendiente m y por regresión lineal se determina la velocidad de oxidación del agente reductor, siendo en este caso y bajo las condiciones estudiadas de 0.43035 min^{-1} .

Tabla 4.44 Resultados experimentales de la velocidad de oxidación del ditionito de sodio a temperatura = 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	Oxidación del $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ (%)
0	71	189	0.000
2.5	82	178	5.820
5	91	169	10.582
10	103	157	16.931
15	120	140	25.926
20	141	119	37.037
30	156	104	44.974
40	173	87	53.968
50	215	45	76.190
60	234	26	86.243
90	242	18	90.476
120	253	7	96.296
240	259	1	99.471

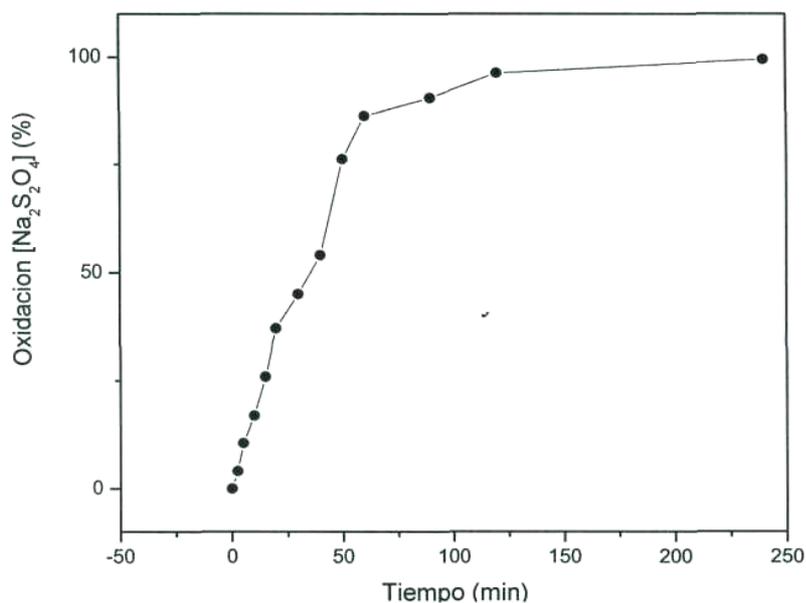


Figura 4.55 Representación gráfica de la oxidación del ditionito de sodio en función del tiempo

4.7 ESTEQUIOMETRIA DE LA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN DE Au EN EL SISTEMA Au-S₂O₃²⁻ - S₂O₄²⁻ - O₂

De los resultados mostrados en la tabla 4.44 y a tiempo 0, se puede calcular la cantidad de Au que ha reaccionado con la cantidad de ditionito de sodio usada. Por lo que, la estequiometría propuesta es la que se presenta en la ecuación (4.4):



Para comprobar la estequiometria de acuerdo a esta ecuación, teóricamente 1 mol de ditionito de sodio es capaz de precipitar 2 moles de Au. Puesto que experimentalmente se sabe que cuando no existe oxidación del ditionito (tiempo 0) y de acuerdo a la tabla 4.45, 189 mg L⁻¹ de Au son precipitados, entonces se tiene que:

$$(189 \text{ mg Au}/1000\text{mL}) / (10 \text{ mL}) = 1.89 \text{ mg Au} = 9.59 \times 10^{-6} \text{ moles Au} \quad (4.5)$$

Es decir, que 1 mL de la solución del reactor ha reaccionado con 0.189 mg Au, pero si se considera que se usa en la solución 1 g L⁻¹ de ditionito de sodio, entonces se tiene que:

$$(1000 \text{ mg Na}_2\text{S}_2\text{O}_4) / (1000 \text{ mL}) (1\text{mL}) = 1 \text{ mg Na}_2\text{S}_2\text{O}_4 \quad (4.6)$$

Lo que equivale a 4.89 x10⁻⁶ moles Na₂S₂O₄ al 85%, lo que confirma una relación estequiométrica de 1 mol de ditionito de sodio reacciona con 1.96 moles de Au, lo que es lo mismo a 2 moles de ion Au, de acuerdo a la reacción 4.4.

4.8 ESTUDIO CINÉTICO DE LA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN DE ORO EN EL SISTEMA $\text{Au-S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$

Una vez determinada la termodinámica, naturaleza y estequiometría de la reacción de precipitación de Au complejoado con tiosulfatos, es necesario abordar un estudio cinético, analizando los principales efectos que intervienen en la reacción de precipitación de Au, tales como: concentración de ditionito de sodio, concentración de tiosulfato de sodio, temperatura, velocidad de agitación, mecanismo de agitación, concentración de Au y pH.

4.8.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE DITIONITO DE SODIO

Para el estudio del efecto de la concentración inicial de ditionito de sodio sobre la velocidad de precipitación de Au, se realizaron una serie de experimentos a diferentes concentraciones del agente reductor, manteniendo los demás parámetros constantes.

Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro variable: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$ (g L^{-1}) = 1, 10, 20 y 40

Parámetros constantes: temperatura = 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ = 30 g L^{-1} , pH = 6, $[\text{Au}]$ = 0.25 g L^{-1} velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL.

Durante todo el proceso experimental se mantuvo constante el pH, adicionando al reactor, solución previamente preparada de NaOH 0.5 M. El avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de Au a los distintos tiempos de la reacción previamente seleccionados, siendo estos los mismos para todos los experimentos.

Los resultados obtenidos en los experimentos para las diferentes concentraciones iniciales de ditionito ensayadas, son las que se presentan en las tablas 4.45 a la 4.49; donde se especifican los tiempos a los cuales se tomaron las muestras, concentración de Au en la solución, Au precipitado, dando estos valores en ppm, con respecto a los contenidos en el líquido y la conversión $X_{[\text{AU}]}$ de precipitación de Au.

La representación gráfica de los valores obtenidos, se muestran en las figuras 4.56 a la 4.59. En estas figuras, se puede observar la presencia de las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Au con ditionito de sodio. Un primer período de inducción, donde no se observa formación importante de Au y la solución de precipitación no sufre cambio alguno, seguido por una segunda zona de precipitación progresiva caracterizada por un aumento considerable en la velocidad de precipitación de Au, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización donde la conversión de Au es aproximadamente cercana o igual a 1.

Por otro lado, también se observa que al incrementar la concentración de ditionito, la velocidad de reacción aumenta. Por lo que, para concentraciones de ditionito igual o superiores a 1 g L^{-1} la conversión es aproximadamente igual a 1 en tiempos cercanos a 60 min. Mientras que, para concentraciones inferiores a 1 g L^{-1} la conversión es siempre menor a 1, aun a tiempos muy prolongados.

De la zona de conversión progresiva se calcularon las constantes experimentales de velocidad (K_{exp}), al graficar el tiempo de reacción frente a la conversión X_{AU} , obteniendo líneas rectas cuyas pendientes representan una K_{exp} de velocidad.

De esta manera, para concentraciones de 1 g L^{-1} de ditionito se tienen velocidades de 0.02557 min^{-1} , incrementándose hasta velocidades de 0.05866 min^{-1} , que es la correspondiente a la concentración máxima utilizada en este estudio, que es de 40 g L^{-1}

Cabe hacer mención, que para todas las concentraciones estudiadas se lograron recuperaciones superiores al 99.2%, dejando en el líquido residual, así tratado, concentraciones de Au inferiores a 5 mg L^{-1} , que son las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente.

Por otro lado, el coeficiente de regresión lineal r de las pendientes calculadas, fue en todos los casos, superior a 0.99.

Tabla 4.45 Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$,
temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)”	$X_{[\text{Au}]}$
0	258	0.000	0.00000
2.5	256	2	0.00775
5	242	16	0.00775
10	240	18	0.06977
15	210	48	0.18605
20	164	94	0.36434
30	106	152	0.58915
40	42	216	0.83721
50	28	230	0.89147
60	15	243	0.94186
90	5	251	0.97287
120	2	256	0.99224

$$K_{\text{exp}} = 0.02557 \text{ min}^{-1}$$

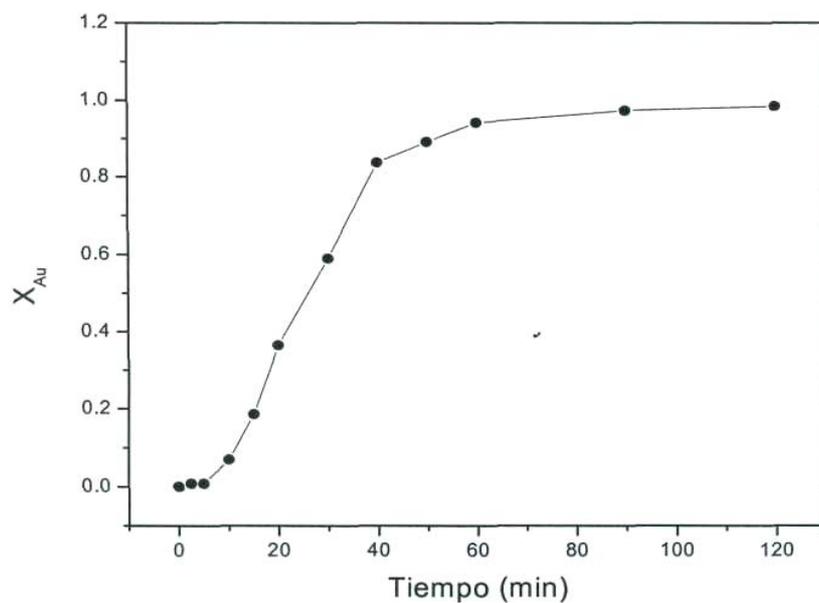


Figura 4.56 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$,
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.46 Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$,
temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)”	$X_{[\text{Au}]}$
0	308	0.000	0.00000
2.5	306	2	0.00649
5	290	18	0.05844
10	284	24	0.07792
15	244	64	0.20779
20	180	128	0.41558
30	92	216	0.70130
40	48	260	0.84416
50	26	282	0.91558
60	12	296	0.96104
90	4	304	0.98701
120	2	306	0.99351

$$K_{\text{exp}} = 0.03161 \text{ min}^{-1}$$

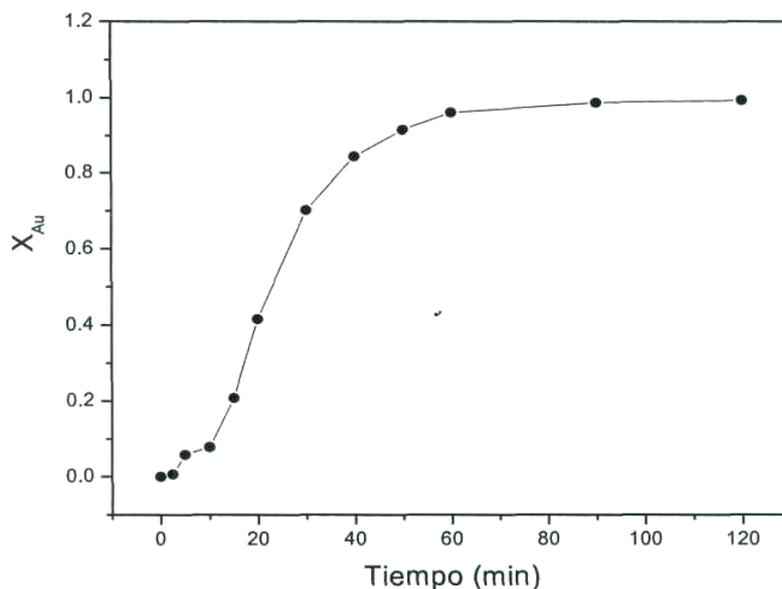


Figura 4.57 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$,
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.47 Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$,
temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Au}]}$
0	314	0.000	0.00000
2.5	268	46	0.14650
5	240	74	0.23567
10	170	144	0.4586
15	116	198	0.63057
20	66	248	0.78981
30	28	286	0.91083
40	14	300	0.98408
50	4	310	0.98726
60	3	311	0.99045
90	1	313	0.99682
120	0.8	313	0.99713

$$K_{\text{exp}} = 0.03782 \text{ min}^{-1}$$

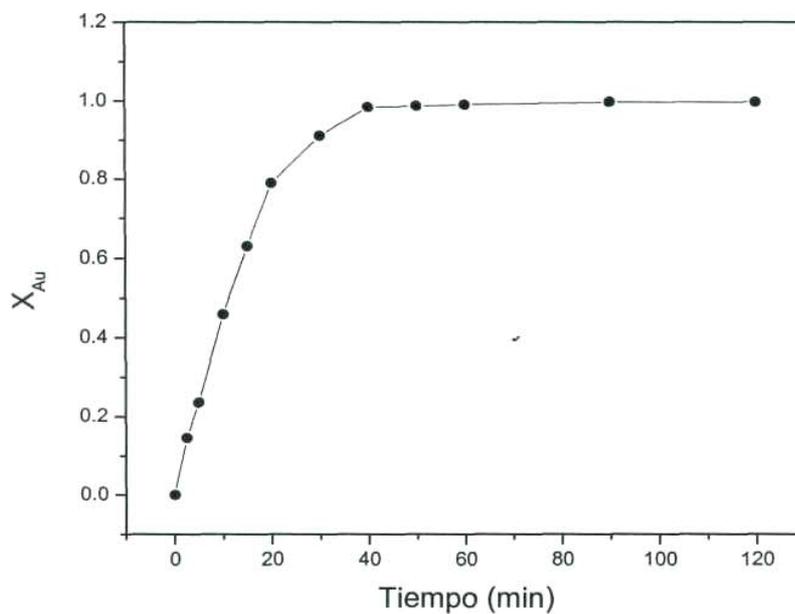


Figura 4.58 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$,
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.48 Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 40 \text{ g L}^{-1}$; $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$,
temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Au}]}$
0	278	0.000	0.00000
2.5	228	50	0.17986
5	174	104	0.37410
10	96	182	0.65468
15	30	248	0.89209
20	19	259	0.93165
30	10	268	0.96403
40	5	273	0.98201
50	3	275	0.98921
60	2	276	0.99281
90	2	276	0.99281
120	1	277	0.99640

$$K_{\text{exp}} = 0.05866 \text{ min}^{-1}$$

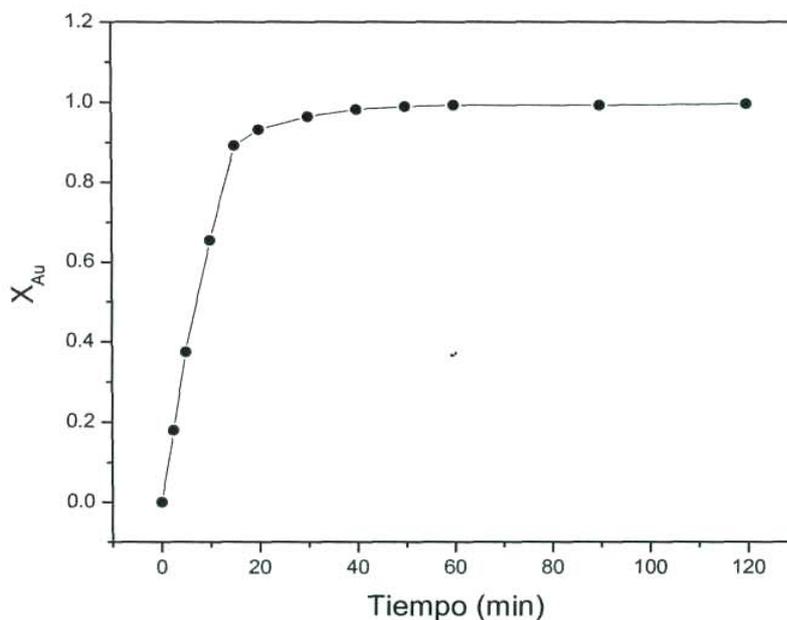


Figura 4.59 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 40 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$,
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

La representación gráfica de la conversión de Au, en función del tiempo, para todas las concentraciones analizadas se muestra en la figura 4.60, donde se representan tiempos de hasta 90 minutos, debido a que en este rango se obtuvieron los valores máximos de precipitación de Au. En esta misma figura, se puede apreciar claramente el aumento de la velocidad de precipitación de Au conforme se incrementa la concentración de ditionito. Cabe hacer mención, que en todas las concentraciones analizadas de ditionito de sodio se obtuvo Au metálico, el cual fue caracterizado por MEB-EDS, siendo los resultados similares a los mostrados en el estudio de la naturaleza de la reacción de precipitación de Au (figuras 4.53 y 4.54).

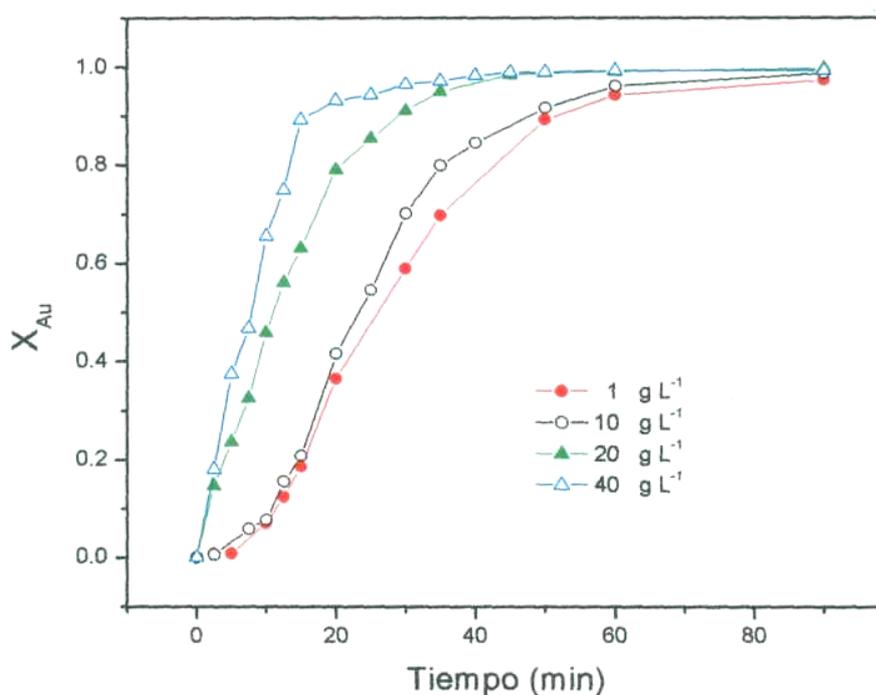


Figura 4.60 Fracción de Au precipitado en función de $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$ a temperatura = 25 °C, pH = 6, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Para calcular el orden de la reacción de precipitación de Ag frente a la concentración de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$, es necesario encontrar la dependencia de la K_{exp} respecto a las concentraciones de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.

En la tabla 4.49 y figura 4.61, se presenta en forma logarítmica la dependencia de la K_{exp} frente al log de las concentraciones de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$. Tal como se observa, dicha representación genera una línea recta, cuya pendiente representa el orden de la reacción frente a la concentración del ditionito. Presentando en este caso y bajo estas condiciones experimentales, un orden de reacción respecto a la concentración de ditionito de sodio de $n = 0.446$. Este valor indica la influencia del reductor con respecto a la velocidad global de la reacción.

Tabla 4.49 Dependencia de K_{exp} frente a la concentración de ditionito

$[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$ (g L ⁻¹)	$\log [\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$	K_{exp}	$\log K_{\text{exp}}$
1	0	0.02557	-1.59227
10	1	0.03161	-1.50018
20	1.30103	0.03782	-1.42227
40	1.60206	0.05866	-1.23166

Orden de reacción $n = 0.446$

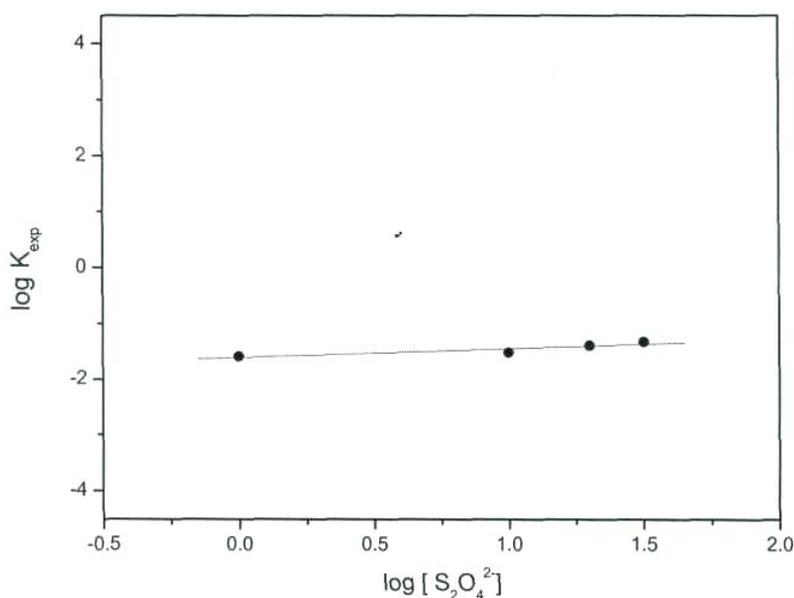


Figura 4.61 Dependencia de la K_{exp} frente a la $[\text{S}_2\text{O}_4^{2-}]$, orden de reacción $n = 0.446$

4.8.2 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE TIOSULFATO DE SODIO

Para el estudio de este efecto, se efectuaron una serie de experimentos a diferentes concentraciones de tiosulfato y manteniendo los demás parámetros constantes.

Las condiciones experimentales utilizadas se muestran a continuación:

Parámetro variable: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$ (g L^{-1}) = 10, 20, 30 y 60

Parámetros constantes: temperatura = 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]$ = 1 g L^{-1} pH = 6, $[\text{Au}]$ = 0.3 g L^{-1} , velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL.

Durante el proceso experimental, se conservó constante el pH, agregando al reactor solución previamente preparada de NaOH 0.5 M.

El progreso de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de Au a los diferentes tiempos de la reacción previamente seleccionados, siendo estos los mismos para todos los experimentos.

Los resultados obtenidos en los experimentos para las diferentes concentraciones iniciales de tiosulfato de sodio ensayadas, son las que se presentan en las tablas 4.50 a la 4.53; especificando los tiempos a los cuales se tomaron las muestras, concentración de Au en la solución, concentración de Au precipitado (proporcionando los valores en ppm con respecto a los contenidos en el líquido) y la conversión $X_{[\text{Au}]}$ de precipitación de Au.

La representación gráfica de los valores obtenidos en la serie de experimentos, se muestran en las figuras 4.62 a la 4.65. En ellas se puede observar la presencia de las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Au con ditionito de sodio.

Un primer período de inducción, donde no se observa formación importante de Au y la solución de precipitación no sufre cambio alguno, seguido por una segunda zona de precipitación progresiva caracterizada por un aumento considerable en la velocidad de precipitación de Au, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde la conversión de Au es aproximadamente cercana o igual a 1.

Por otro lado, también se observa que al incrementar la concentración del agente complejante, tiosulfato, la velocidad de reacción disminuye.

Por lo que, para concentraciones de tiosulfato igual o superiores a 60 g L^{-1} la conversión es a tiempos superiores de 60 min, mientras que para concentraciones inferiores o igual a 10 g L^{-1} , la conversión se tiene en 15 min. aproximadamente.

De la etapa de precipitación progresiva, se calculan las respectivas constantes experimentales de velocidad mediante regresión lineal, tomando los valores de tiempo y la conversión de Au, con lo cual la pendiente de la línea recta representa dicha constante experimental (K_{exp}).

De esta manera, para concentraciones de 10 g L^{-1} de tiosulfato, se tienen velocidades de 0.08358 min^{-1} disminuyendo hasta velocidades de 0.01985 min^{-1} , correspondiente a la concentración máxima de tiosulfato utilizada en este estudio, que es la correspondiente a 60 g L^{-1}

Cabe hacer mención, que para todas las concentraciones estudiadas de tiosulfatos se logran recuperaciones superiores al 99.2%, dejando en el líquido residual concentraciones de Au inferiores a 5 mg L^{-1} que son las concentraciones permitidas por las normas internacionales del medio ambiente.

Por otro lado, el coeficiente de regresión lineal r de las pendientes calculadas, fue, en todos los casos, superior a 0.99.

Tabla 4.50 Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$,
temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)”	$X_{[\text{Au}]}$
0	268	0.000	0.00000
2.5	234	34	0.12687
5	176	92	0.34328
10	68	200	0.74627
15	20	248	0.92537
20	18	250	0.93284
30	11	257	0.95896
40	10	258	0.96268
50	8	260	0.97015
60	6	262	0.97761
90	4	264	0.98507
120	2	266	0.99254

$$K_{\text{exp}} = 0.08358 \text{ min}^{-1}$$

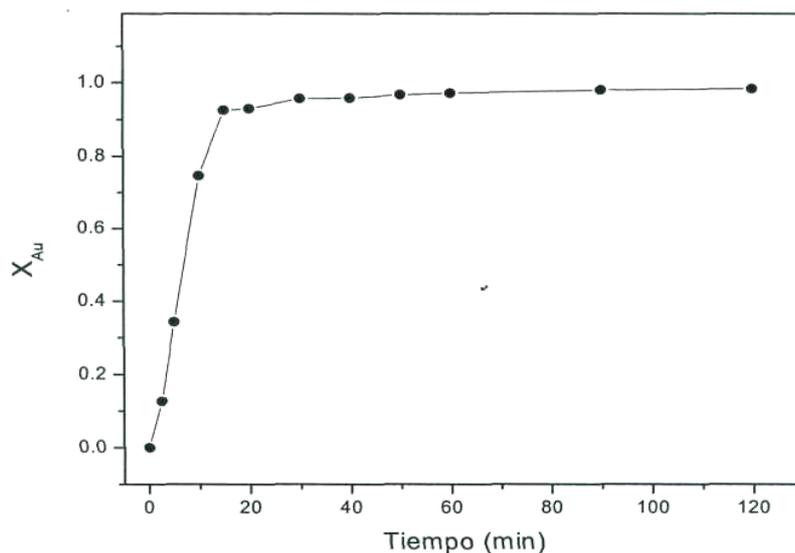


Figura 4.62 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 10 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$,
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.51 Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$,
temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)”	$X_{[\text{Au}]}$
0	290	0.000	0.00000
2.5	254	36	0.12414
5	236	54	0.18621
10	165	125	0.43104
15	68	222	0.76552
20	32	258	0.88966
30	14	276	0.95172
40	10	280	0.96552
50	8	282	0.97241
60	7	283	0.97586
90	5	285	0.98276
120	2	288	0.99310

$$K_{\text{exp}} = 0.05290 \text{ min}^{-1}$$

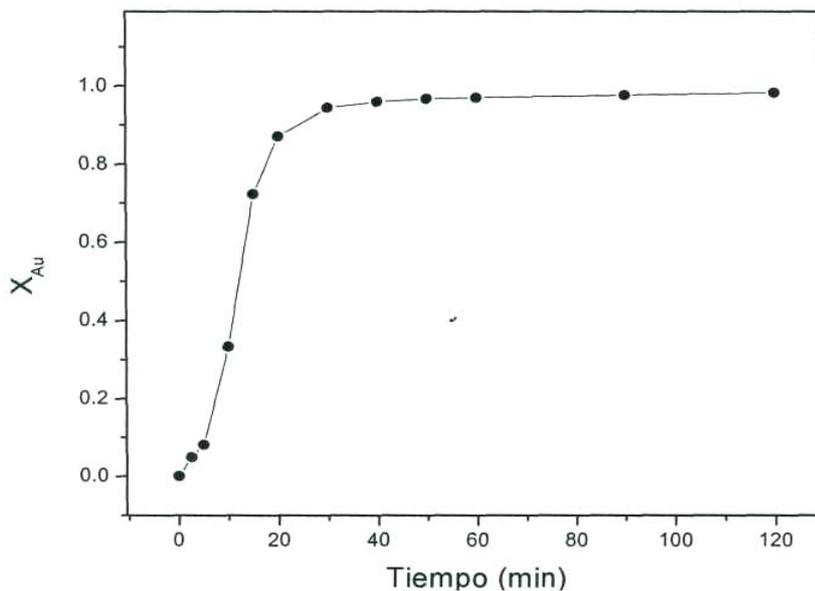


Figura 4.63 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 20 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$,
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.52 Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Au}]}$
0	258	0.000	0.00000
2.5	256	2	0.00775
5	242	16	0.00775
10	240	18	0.06977
15	210	48	0.18605
20	164	94	0.36434
30	106	152	0.58915
40	42	216	0.83721
50	28	230	0.89147
60	15	243	0.94186
90	5	253	0.97287
120	2	256	0.99225

$$K_{\text{exp}} = 0.02557 \text{ min}^{-1}$$

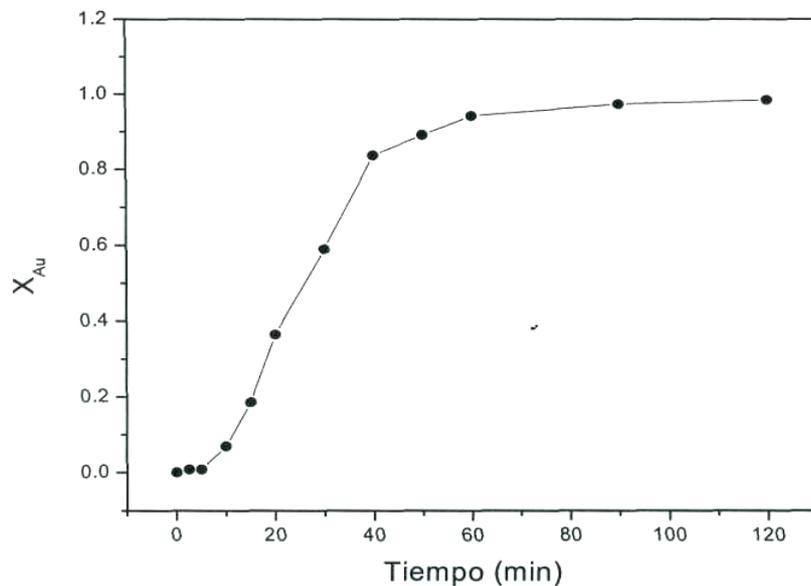


Figura 4.64 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, $\text{pH} = 6$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.53 Precipitación de Au a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 60 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Au}]}$
0	285	0.000	0.00000
2.5	266	19	0.01481
5	264	21	0.01481
10	262	23	0.02222
15	254	31	0.02963
20	250	35	0.07407
30	238	47	0.11852
40	174	111	0.35556
50	118	167	0.56296
60	78	207	0.72632
90	18	267	0.93684
120	2	283	0.99298

$$K_{\text{exp}} = 0.01985 \text{ min}^{-1}$$

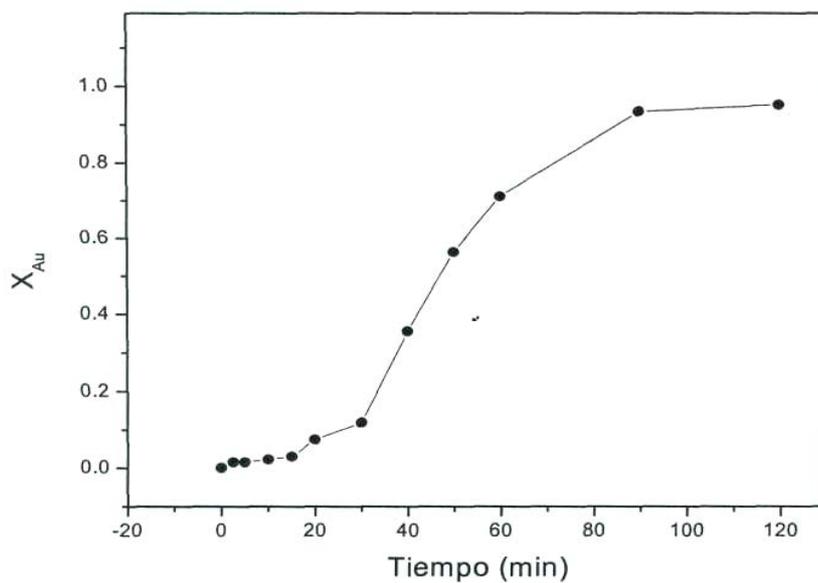


Figura 4.65 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 60 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

La representación gráfica de la conversión de Au, en función del tiempo, para todas las concentraciones de tiosulfatos analizadas se muestra en la figura 4.66, representando sólo tiempos de hasta 90 min., debido a que en este tiempo se obtienen los valores máximos de precipitación de Au. En la misma figura, se puede apreciar claramente la disminución de la velocidad de precipitación de Au conforme se incrementa la concentración de tiosulfatos. Lo que indica que el complejo tiosulfato de Au es más estable a medida que se incrementa la concentración de los tiosulfatos.

Cabe hacer mención, que en todas las concentraciones analizadas se obtuvo Au metálico, los cuales fueron caracterizadas por MEB-EDS, siendo los resultados similares a los mostrados en el estudio de la naturaleza de la reacción de precipitación de Au, (figuras 4.53 y 4.54).

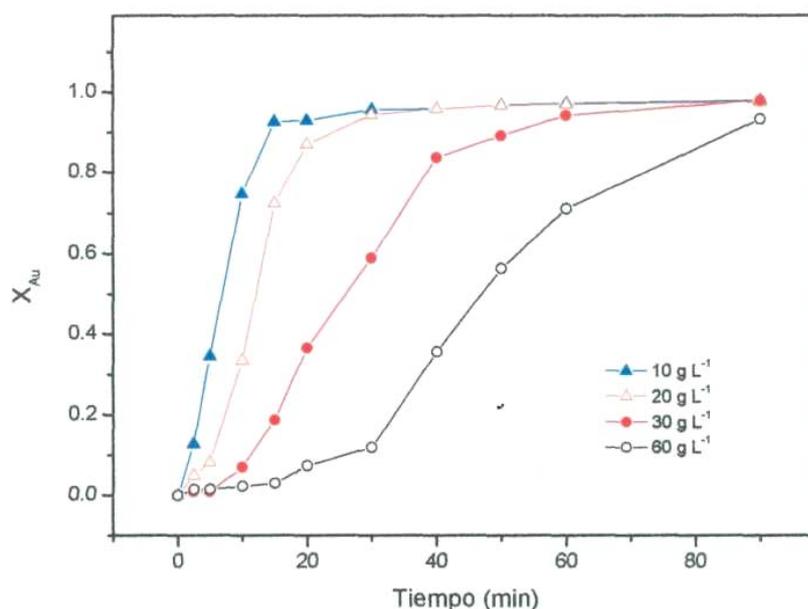


Figura 4.66 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]$, pH= 6, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]= 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}]= 0.3 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Para calcular el orden cinético de la reacción con respecto a la concentración de tiosulfatos, bajo las condiciones estudiadas, se gráfica la dependencia lineal del logaritmo de la K_{exp} frente al logaritmo de las concentraciones de tiosulfatos ensayadas, tal como se muestra en la tabla 4.54 y figura 4.67, obteniendo una línea recta cuya pendiente representa el orden de reacción frente a la concentración de tiosulfatos, determinándose mediante regresión lineal de los valores obtenidos. Para este caso se tiene un orden de reacción de $n = -0.8$. El término negativo del orden de reacción es porque en realidad, los tiosulfatos son los agentes complejantes del Au.

Tabla 4.54 Dependencia de K_{exp} frente a la concentración de tiosulfato

$[S_2O_3^{2-}]$ (g L ⁻¹)	$\log [S_2O_3^{2-}]$	K_{exp}	$\log K_{exp}$
10	1	0.08358	-1.07789
20	1.30103	0.05290	-1.27654
30	1.47712	0.02557	-1.59226
60	1.77815	0.01985	-1.70223

Orden de reacción $n = -0.8$

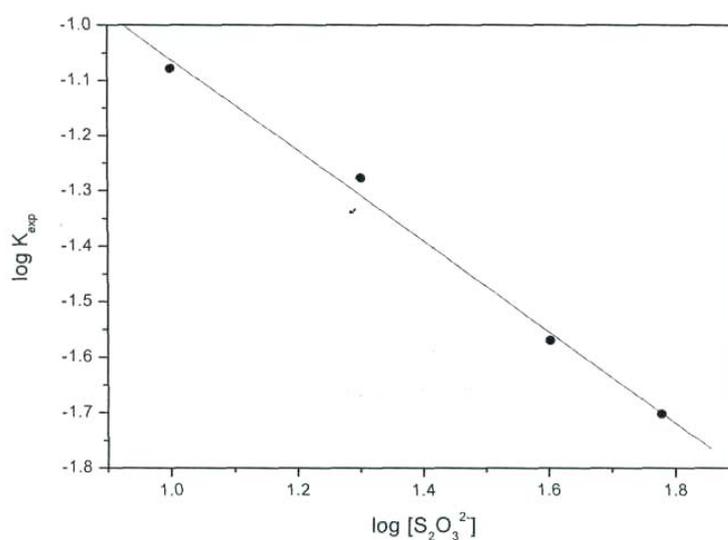


Figura 4.67 Dependencia de la K_{exp} frente a la $[Na_2S_2O_3]$, orden de reacción $n = -0.8$

4.8.3 EFECTO DE LA TEMPERATURA

Para estudiar el efecto de la temperatura sobre la velocidad global de precipitación de Au, se realizaron una serie de experimentos a diferentes temperaturas, manteniendo los demás parámetros constantes.

Las condiciones experimentales son las que se muestran a continuación: Parámetro

variable: temperatura ($^{\circ}\text{C}$) = 15, 25, 35 y 45

Parámetros constantes: $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$ $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$ $\text{pH} = 6$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$
velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL.

De similar manera que en los anteriores estudios, el pH se conservó constante durante todo el proceso experimental, adicionando al reactor solución previamente preparada de NaOH 0.5 M.

El avance de la reacción se evaluó igualmente por análisis cuantitativo de Au a los distintos tiempos de la reacción, previamente seleccionados, siendo estos los mismos para todo el estudio cinético.

Los análisis obtenidos durante los experimentos para las diferentes temperaturas ensayadas, son los que se muestran en las tablas 4.55 a 4.58 especificando en estas el tiempo de reacción, la concentración de Au en la solución, Au precipitado, (dándose en ppm con respecto a la contenida en la solución) y la conversión de $X_{[\text{Au}]}$ de precipitación.

La representación gráfica de los valores obtenidos durante el análisis cuantitativo de la serie de experimentos, son los que se muestran en las figuras 4.68 a 4.71.

En las gráficas pueden observarse las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Au con ditionito de sodio. En la etapa de inducción no se muestra ninguna formación importante de Au y la solución no sufre prácticamente cambios importantes.

Posteriormente aparece la etapa de precipitación progresiva, donde se destaca por un aumento considerable en la velocidad de precipitación de Au al incrementar la temperatura, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde para

temperaturas iguales o superiores a 25 °C, la conversión de Au es aproximadamente igual a 1, en tiempos inferiores a los 60 min.

Sin embargo, para temperaturas inferiores a 15 °C, la conversión total de Au, se produce en tiempos superiores a 120 min.

Es de suma importancia señalar, que el período de inducción desaparece a temperaturas iguales o superiores a 35 °C, lo que indica una gran influencia de la temperatura sobre la velocidad global de precipitación y en consecuencia sobre el tiempo de inducción.

De la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}) para cada temperatura estudiada, graficando el tiempo frente a la X_{Au} , cuya pendiente representa una K_{exp} de velocidad; observando, un aumento importante de la velocidad de precipitación de Au a medida que se incrementa la temperatura.

De esta manera, se tiene una velocidad de precipitación, para la temperatura de 15 °C de 0.02179 min^{-1} , la velocidad de reacción se incrementa notablemente hasta 0.07317 min^{-1} para la temperatura de 45 °C.

Cabe hacer mención que los valores del coeficiente de regresión lineal r de las rectas en todos los casos es superior a 0.99.

En todas las temperaturas estudiadas se logran recuperaciones superiores al 99.2%, dejando concentraciones de Au, en los líquidos tratados con ditionito de sodio, inferiores a 5 mg L^{-1} .

Tabla 4.55 Precipitación de Au a **temperatura = 15 °C**, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$,
 $\text{pH} = 6$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)”	$X_{[\text{Au}]}$
0	288	0.000	0.00000
2.5	266	22	0.76389
5	252	36	0.12500
10	224	64	0.22222
15	208	80	0.27778
20	192	96	0.33333
30	142	146	0.50694
40	90	198	0.68750
50	46	242	0.84027
60	36	252	0.87500
90	20	268	0.93056
120	1	287	0.99653

$$K_{\text{exp}} = 0.02179 \text{ min}^{-1}$$

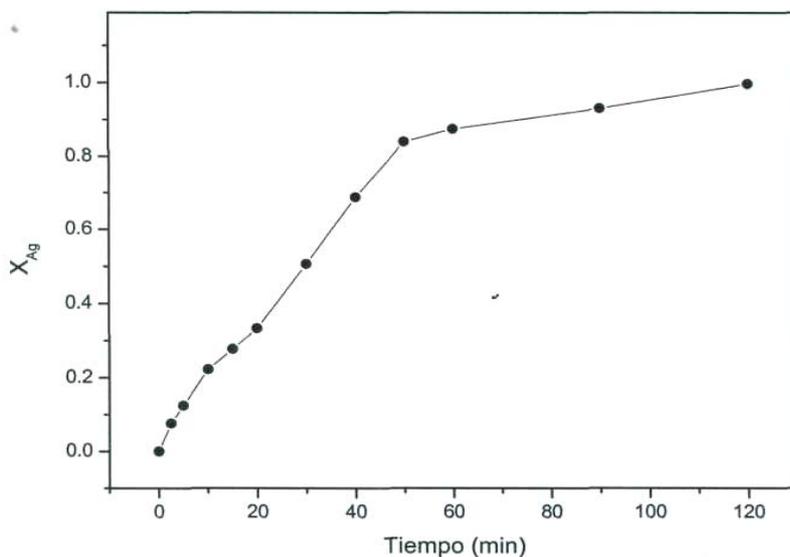


Figura 4.68 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a **temperatura = 15 °C**, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$,
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.56 Precipitación de Au a **temperatura = 25 °C**, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Au}]}$
0	258	0.000	0.00000
2.5	256	2	0.00775
5	242	16	0.06202
10	240	18	0.06977
15	210	48	0.18605
20	164	94	0.36434
30	106	152	0.58915
40	42	216	0.83721
50	28	230	0.89147
60	15	243	0.94186
90	5	253	0.98062
120	2	256	0.99225

$$K_{\text{exp}} = 0.02557 \text{ min}^{-1}$$

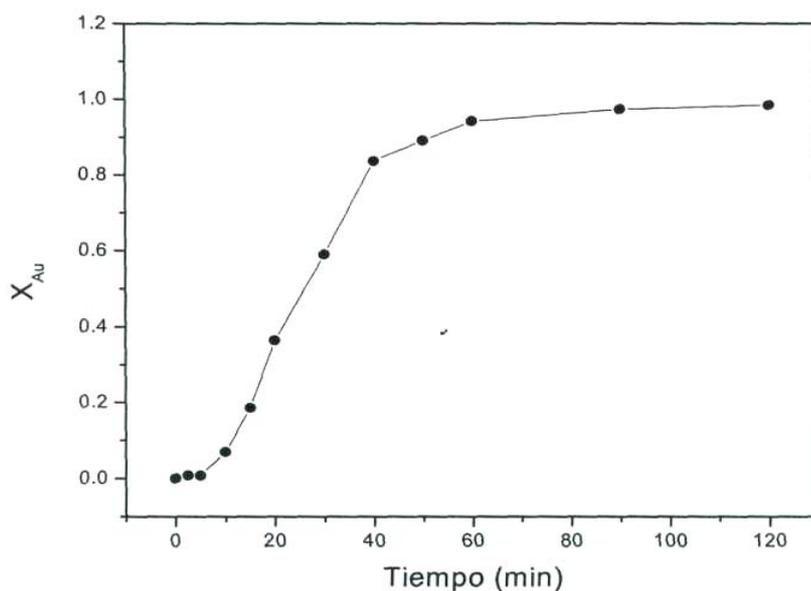


Figura 4.69 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a **temperatura = 25 °C**, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.57 Precipitación de Au a **temperatura = 35 °C**, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$,
 $\text{pH} = 6$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)”	$X_{[\text{Au}]}$
0	286	0.000	0.00000
2.5	254	32	0.11189
5	194	92	0.32168
10	154	132	0.46153
15	90	196	0.68531
20	36	250	0.87412
30	18	268	0.93706
40	8	278	0.97203
50	5	281	0.98252
60	3	283	0.98951
90	2	284	0.99301
120	1	285	0.99650

$$K_{\text{exp}} = 0.04851 \text{ min}^{-1}$$

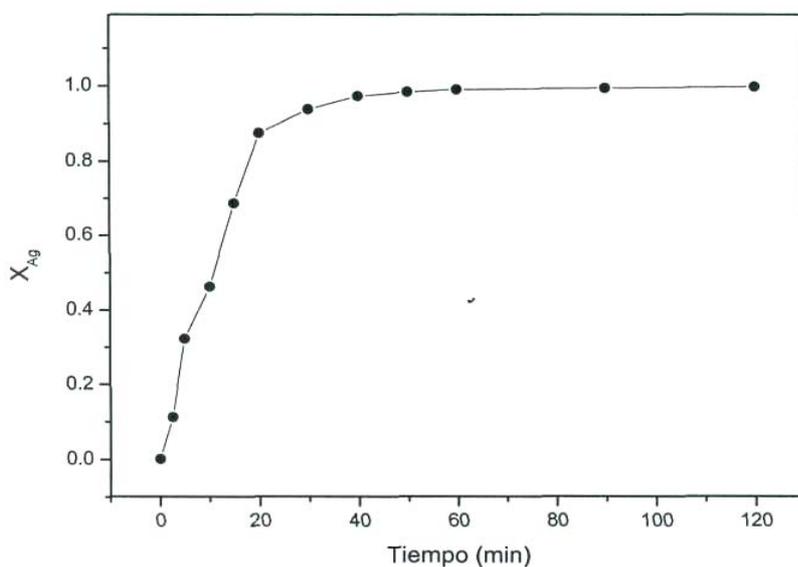


Figura 4.70 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a **temperatura = 35 °C**, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$,
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.58 Precipitación de Au a **temperatura = 45 °C**, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$,
 $\text{pH} = 6$, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)”	$X_{[\text{Au}]}$
0	288	0.000	0.00000
2.5	176	112	0.38889
5	142	146	0.50694
10	90	198	0.68750
15	56	232	0.80556
20	32	256	0.88889
30	18	270	0.93750
40	10	278	0.96528
50	5	283	0.98264
60	3	285	0.98958
90	1	287	0.99653
120	1	287	0.99653

$$K_{\text{exp}} = 0.07317 \text{ min}^{-1}$$

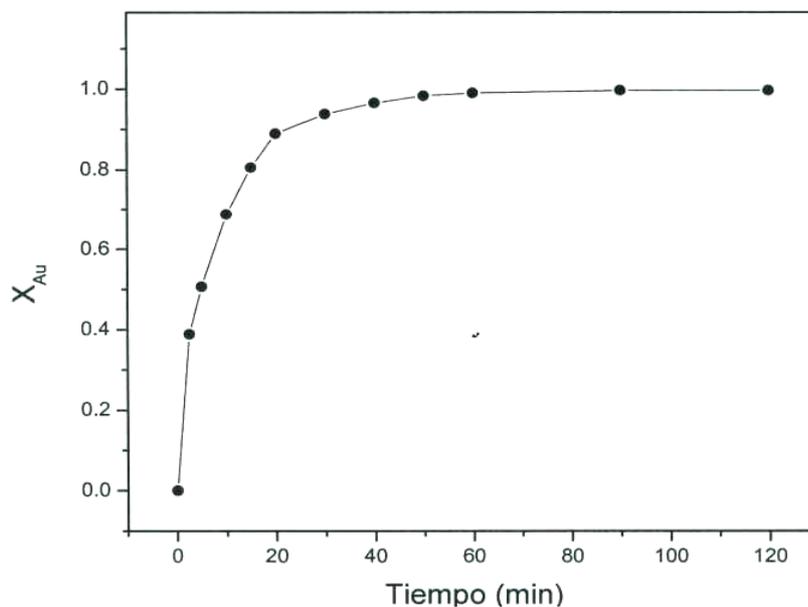


Figura 4.71 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a **temperatura = 45 °C**, $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

El efecto de la temperatura sobre la velocidad global de la reacción se muestra en la figura 4.72, donde se representan tiempos hasta 120 minutos, debido a que en este lapso de tiempo se obtuvieron los valores máximos de precipitación de Au.

En la misma figura, se puede corroborar claramente el aumento de la velocidad de precipitación de Au conforme incrementa la temperatura. Así mismo, se aprecia que a temperaturas superiores a 35 °C, el período de inducción tiende a desaparecer, lo que puede atribuirse a que la reacción probablemente presenta un control químico, caracterizado por una dependencia de la temperatura.

Por otro lado, al igual que en los anteriores efectos, en todas las temperaturas analizadas se obtuvo Au metálico, que fue caracterizado por MEB-EDS, siendo los resultados similares a los expuestos en el estudio de la naturaleza de la reacción de precipitación de Au, (figuras 4.53 y 4.54).

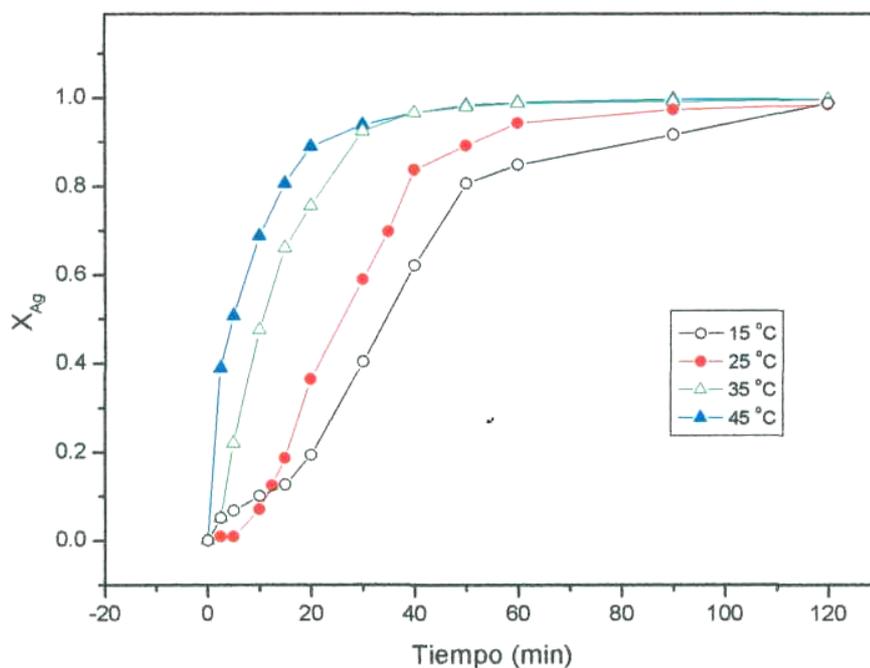


Figura 4.72 Fracción de Au precipitado en función de la **temperatura**, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]=1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH}=6$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]=30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}]=0.3 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

En las reacciones heterogéneas, la determinación de la energía de activación del sistema, es el mejor indicativo para demostrar si una reacción es controlada por la propia reacción química o por difusión; la determinación de la energía de activación se logra mediante la ecuación de Arrhenius S., presentada en la expresión (2.12).

$$\ln k = \ln k_o - \left[\frac{E_a}{R} \right] \left[\frac{1}{T} \right] \quad (2.12)$$

En el caso del estudio de la cinética de precipitación de Au, se representó primero el factor de conversión de Au, (X_{Au}), precipitado frente al tiempo (t), para las diferentes temperaturas de trabajo, obteniéndose líneas rectas en todos los casos y en considerables intervalos de tiempo, tomando los valores obtenidos en la zona de conversión progresiva.

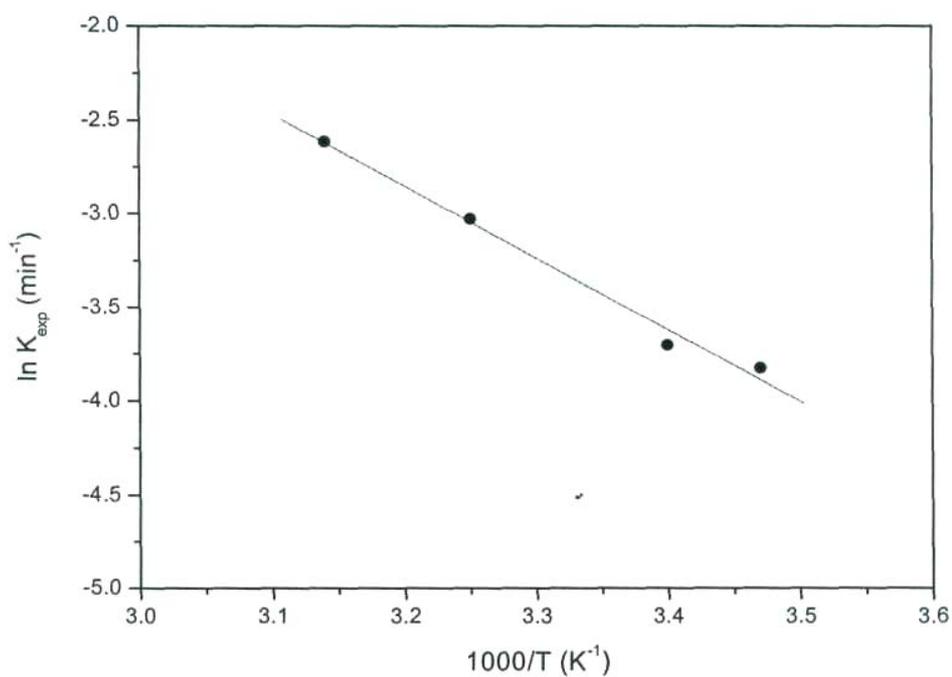
La pendiente de tales rectas representa una constante experimental de velocidad (K_{exp}), para cada temperatura de trabajo; de tal manera, que representando posteriormente el logaritmo neperiano de las K_{exp} frente a $1/T$, se obtiene una línea recta de pendiente negativa, cuyo valor es $m = -E_a/R$, lo que permite calcular la energía de activación del proceso.

En la tabla 4.59 y figura 4.73, se muestran los valores obtenidos y la representación gráfica, respectivamente, de la dependencia del logaritmo neperiano K_{exp} frente a la temperatura.

La energía de activación del sistema, para este caso es de $32.57 \text{ kJ mol}^{-1}$, en el rango de temperaturas desde $T = 15 \text{ }^\circ\text{C}$ hasta $T = 45 \text{ }^\circ\text{C}$. El obtener valores entre 20 y 40 KJ mol^{-1} , permite predecir que la etapa controlante de la velocidad de reacción de precipitación de Au con ditionito de sodio durante la reacción es llevada a cabo por un control mixto, aunque el valor obtenido tiende a ser un valor que representa un control químico.

Tabla 4.59 Dependencia de K_{exp} frente a la temperatura

Temperatura (K)	1000/T	K_{exp}	$\ln K_{exp}$
288	3.472	0.02179	-3.826
298	3.356	0.02557	-3.702
308	3.247	0.04851	-3.026
318	3.145	0.07317	-2.615

 $E_a = 32.57 \text{ KJ mol}^{-1}$ Figura 4.73 Dependencia de la K_{exp} frente a la temperatura, $E_a = 32.57 \text{ KJ mol}^{-1}$

4.8.4 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Para analizar el efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad global de precipitación de Au, se realizaron una serie de experimentos a diferentes revoluciones por minuto, manteniendo constantes los demás parámetros.

Las condiciones experimentales son las que se muestran a continuación: Parámetro

variable: velocidad de agitación (min^{-1}) = 100, 500 y 1000.

Parámetros constantes: temperatura = 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$ $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$ $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, volumen de la solución = 500 mL

Del mismo modo que en los estudios anteriores, durante todo el transcurso experimental se conservó constante el pH, adicionando al reactor solución de NaOH 0.5 M previamente preparado. Así mismo, el avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de Au a los diferentes tiempos de reacción ya señalados.

Los resultados de los análisis obtenidos durante los experimentos desarrollados para las distintas velocidades de agitación ensayadas, son los que se muestran en las tablas 4.60 a 4.62; en ellas, se especifica el tiempo en que se llevó a cabo el seguimiento de la reacción de precipitación de Au en la solución, concentración de Au en la solución, Au precipitado (el cual se proporciona en ppm con respecto al contenido en la solución) y la conversión de $X_{[\text{Au}]}$ de precipitación.

La representación gráfica de los resultados alcanzados durante el análisis cuantitativo de la serie de experimentos, son los que se muestran en las figuras 4.74 a 4.76.

En las gráficas se pueden apreciar nuevamente las tres etapas fundamentales durante todo el proceso de precipitación de Au con ditionito de sodio. Presentando un período de inducción, una zona de conversión progresiva y una zona de estabilización, en el que para todas las velocidades ensayadas la conversión de Au es igual a 1.

De la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}), para cada velocidad de agitación estudiada, observando que la velocidad global de precipitación de Au permanece inalterada a medida que aumenta la velocidad de agitación; es decir, que no existe ningún aumento significativo en la velocidad de precipitación de Au al incrementar la velocidad de agitación.

Las constantes experimentales de velocidad, fueron calculadas de la misma manera que en los efectos anteriores, siendo esta mediante regresión lineal y tomando los valores de tiempo, frente al factor de conversión de Au, con lo cual la pendiente de la línea recta representa dichas K_{exp} .

Por lo tanto, para velocidades de agitación de 100 min^{-1} se tienen velocidades de precipitación de Au de 0.02761 min^{-1} , para velocidades 500 min^{-1} se tienen velocidades de 0.02557 min^{-1} y para velocidades de 1000 min^{-1} se tienen velocidades de 0.02264 min^{-1} , lo que confirma que la velocidad de agitación no presenta ningún efecto sobre la velocidad global de precipitación de Au.

Cabe hacer mención, que los valores del coeficiente de regresión lineal r de las rectas en todos los casos es superior a 0.99.

Por otro lado, las concentraciones de Au en el líquido residual para todos los efectos de velocidad de agitación estudiada, son inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente, siendo estas inferiores a 5 mg L^{-1} .

Tabla 4.60 Precipitación de Au a **velocidad de agitación = 100 min⁻¹**, [Na₂S₂O₃] = 30 g L⁻¹, pH = 6, [Na₂S₂O₄] = 1 g L⁻¹, [Au] = 0.3 g L⁻¹, temperatura = 25 °C, volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au ⁺] _{solución} (ppm)	[Au] _{precipitada} "(ppm)"	X _[Au]
0	292	0.000	0.00000
2.5	286	6	0.02055
5	278	14	0.04795
10	265	27	0.09247
15	248	44	0.15068
20	224	68	0.23288
30	134	158	0.54110
40	52	240	0.82192
50	24	268	0.91781
60	16	276	0.94521
90	4	288	0.98630
120	2	290	0.99315

$$K_{\text{exp}} = 0.02761 \text{ min}^{-1}$$

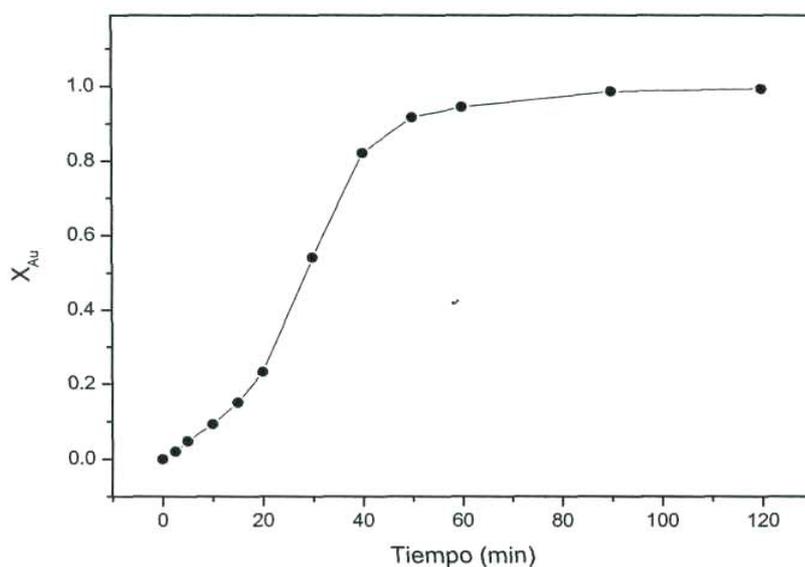


Figura 4.74 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a **velocidad de agitación = 100 min⁻¹**, temperatura = 25 °C, [Na₂S₂O₃] = 30 g L⁻¹, [Na₂S₂O₄] = 1 g L⁻¹, pH = 6, [Au] = 0.3 g L⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.61 Precipitación de Au a **velocidad de agitación = 500 min⁻¹**, temperatura = 25 °C, pH = 6, [Na₂S₂O₃] = 30 g L⁻¹, [Na₂S₂O₄] = 1 g L⁻¹, [Au] = 0.25 g L⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au ⁺] _{solución} (ppm)	[Au] _{precipitada} "(ppm)"	X _[Au]
0	258	0.000	0.00000
2.5	256	2	0.00775
5	242	16	0.06202
10	240	18	0.06977
15	210	48	0.18605
20	164	94	0.36434
30	106	152	0.58915
40	42	216	0.83721
50	28	230	0.89147
60	15	243	0.94186
90	5	253	0.98062
120	2	256	0.99224

$$K_{\text{exp}} = 0.02557 \text{ min}^{-1}$$

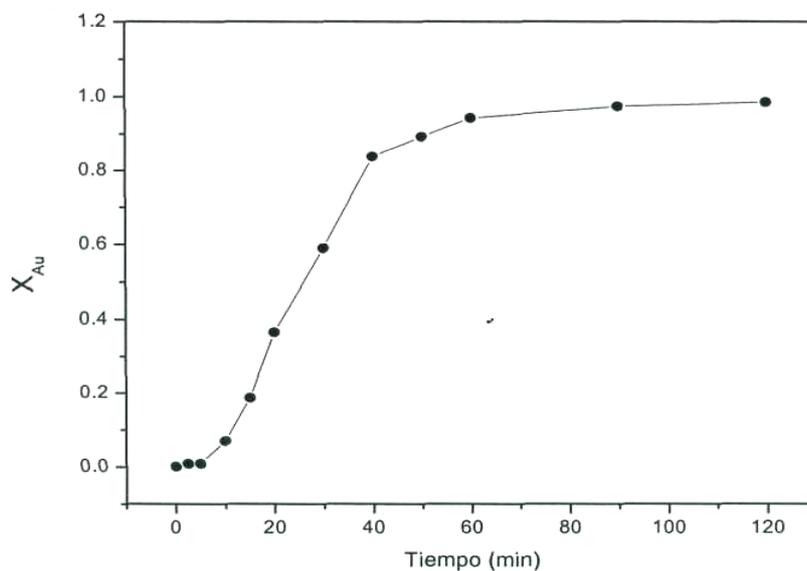


Figura 4.75 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a **velocidad de agitación = 500 min⁻¹**, [Na₂S₂O₃] = 30 g L⁻¹, [Na₂S₂O₄] = 1 g L⁻¹, [Au] = 0.25 g L⁻¹, pH = 6, temperatura = 25 °C, volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.62 Precipitación de Au a **velocidad de agitación = 1000 min⁻¹**, temperatura = 25 °C, pH = 6, [Na₂S₂O₃] = 30 g L⁻¹, [Na₂S₂O₄] = 1 g L⁻¹, [Au] = 0.25 g L⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au ⁺] _{solución} (ppm)	[Au] _{precipitada} "(ppm)"	X _[Au]
0	290	0.000	0.000
2.5	283	7	0.02413
5	274	16	0.05517
10	254	36	0.12414
15	238	52	0.17931
20	216	74	0.25517
30	138	152	0.52414
40	94	196	0.67586
50	43	247	0.85172
60	21	269	0.92758
90	4	286	0.98621
120	1	289	0.99655

$$K_{\text{exp}} = 0.02264 \text{ min}^{-1}$$

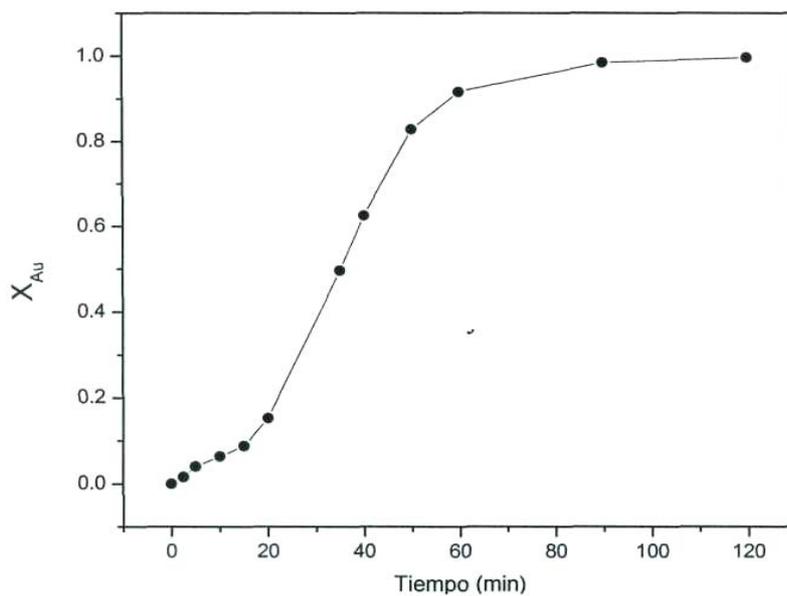


Figura 4.76 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a **velocidad de agitación = 1000 min⁻¹**, temperatura = 25 °C, [Na₂S₂O₃] = 30 g L⁻¹, [Na₂S₂O₄] = 1 g L⁻¹, pH = 6, [Au] = 0.25 g L⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

En la figura 4.77, se representa la conversión de Au en función del tiempo, para todas las velocidades de agitación estudiadas. Observando que en las etapas de inducción, precipitación progresiva y de estabilización, no presentan cambios importantes al variar la velocidad de agitación, ya que para todas las velocidades estudiadas se tiene entre los 30 y 35 minutos la precipitación máxima del metal precioso.

En la misma figura, sólo se representan las velocidades de agitación hasta 90 minutos, dado que es en este tiempo donde se obtienen los valores máximos de precipitación de Au.

Es importante señalar, que para todas las velocidades de agitación analizadas, se obtuvo Au metálico, que fue caracterizado por MEB-EDS, siendo los resultados idénticos a los mostrados en el estudio de la naturaleza de la reacción, (Figuras 4.53 y 4.54).

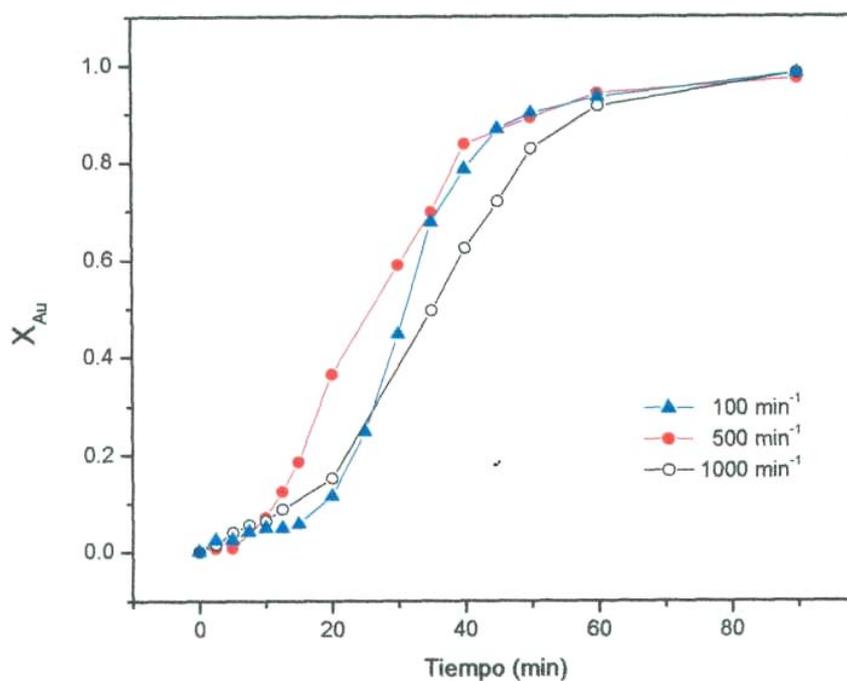


Figura 4.77 Fracción de Au precipitado en función de la **velocidad de agitación**, temperatura=25 °C, pH = 6, [Na₂S₂O₄] = 1 g L⁻¹, [Na₂S₂O₃] = 30 g L⁻¹, [Au] = 0.3 g L⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

En la tabla 4.63 y figura 4.78, se representan las constantes experimentales de velocidad en función de la velocidad de agitación. Donde se ratifica que la velocidad global de precipitación de Au, en las condiciones estudiadas, es independiente de la velocidad de agitación, lo que confirma que la reacción tiende a un control químico, caracterizado por su independencia de las variables hidrodinámicas, como lo es la velocidad de agitación.

Tabla 4.63 Dependencia de K_{exp} frente a la velocidad de agitación

Velocidad de agitación (min^{-1})	K_{exp} (min^{-1})
100	0.02761
500	0.02557
1000	0.02264

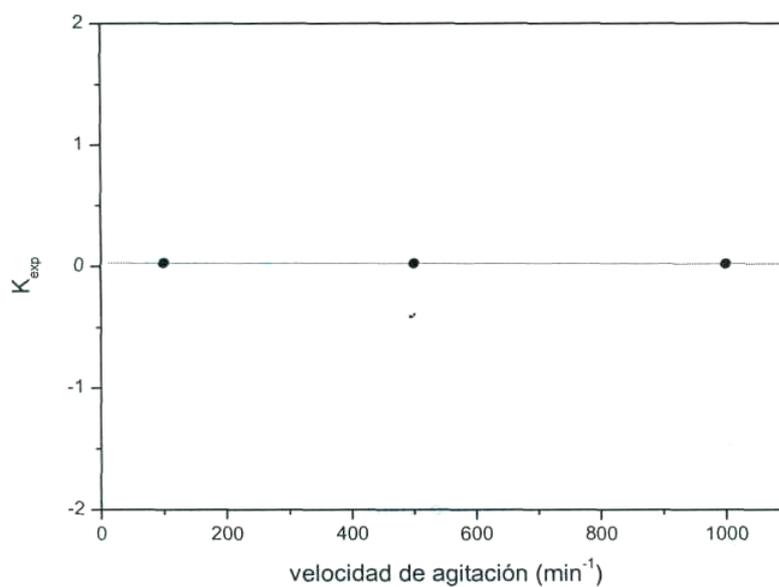


Figura 4.78 Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación

4.8.5 EFECTO DEL MECANISMO DE AGITACIÓN

Para analizar el efecto del sistema de agitación sobre la velocidad global de precipitación de Au, se utilizaron dos sistemas de agitación distintos, uno magnético y otro mecánico, los demás parámetros se mantuvieron constantes.

Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro variable: sistema de agitación = magnético y mecánico

Parámetros constantes: temperatura = 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$ $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$ $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$ pH = 6, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL.

Para el estudio de la agitación magnética, el procedimiento experimental fue semejante al realizado en los efectos anteriores y definidos en el desarrollo experimental de este trabajo de investigación.

Por otro lado, para el estudio de la agitación mecánica se utilizó un procedimiento similar, pero utilizando un agitador mecánico equipado con una hélice de cuatro aspas y medidor de revoluciones por minuto, marca Caframo Stirrer type RZR1.

Durante todo el proceso experimental se mantuvo constante el pH, adicionando al reactor solución de NaOH 0.5 M previamente preparada.

El avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de Au a los diferentes tiempos de reacción señalados.

Los resultados obtenidos en los experimentos para ambos mecanismos de agitación utilizados, son los que se muestran en las tablas 4.64 y 4.65, especificando en ellas los tiempos de reacción, concentración de Au en la solución, Au precipitado (que se proporciona en ppm con respecto al contenido en la solución) y la conversión de $X_{[\text{Au}]}$ de precipitación.

La representación detallada de los valores obtenidos durante el análisis cuantitativo de los experimentos, son los que se muestran en las figuras 4.79 y 4.80.

En las gráficas se observan nuevamente las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Au con ditionito de sodio. El comportamiento del proceso es similar a los descritos en los efectos estudiados anteriormente; por lo que, la etapa de inducción no exhibe ninguna formación trascendente de Au y por consiguiente la solución tampoco sufre cambios importantes.

La etapa de precipitación progresiva se destaca por un aumento en la velocidad de precipitación de Au, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, existiendo la precipitación de Au cercano o igual a 1.

De la etapa de precipitación progresiva, se calculan las respectivas constantes experimentales para cada velocidad de agitación estudiada.

Las constantes experimentales fueron calculadas de la misma forma que los efectos anteriores, siendo esta mediante regresión lineal, tomando los valores de tiempo frente al factor de conversión de Au; con lo cual, la pendiente de la línea recta representa tales constantes experimentales.

Por lo tanto, para el sistema de agitación magnético se tienen velocidades de precipitación de Au de 0.02557 min^{-1} , mientras que para el sistema de agitación mecánico se tienen velocidades de 0.01641 min^{-1} .

Cabe hacer mención que los valores del coeficiente de regresión lineal r de las rectas en todos los casos es superior a 0.99.

Por otro lado, las concentraciones de Au en el líquido residual para los mecanismos de agitación estudiados, son inferiores a 5 mg L^{-1} .

Tabla 4.64 Precipitación de Au utilizando un sistema de **agitación magnético** a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Au}]}$
0	258	0.000	0.00000
2.5	256	2	0.00775
5	242	16	0.06202
10	240	18	0.06977
15	210	48	0.18605
20	164	94	0.36434
30	106	152	0.58915
40	42	216	0.83721
50	28	230	0.89147
60	15	243	0.94186
90	5	253	0.98062
120	2	256	0.99224

$$K_{\text{exp}} = 0.02557 \text{ min}^{-1}$$

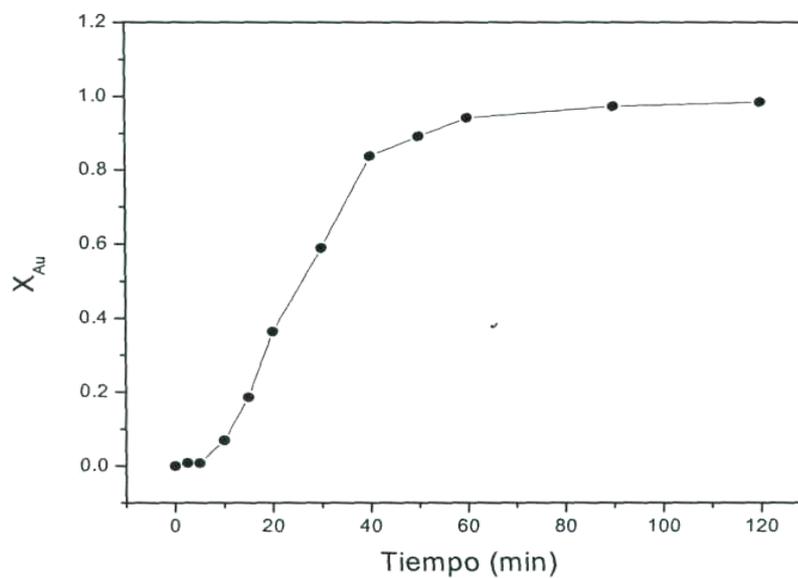


Figura 4.79 Fracción de Au precipitado en función del tiempo, utilizando un sistema de **agitación magnético** a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.65 Precipitación de Au utilizando un sistema de **agitación mecánico** a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Au}]}$
0	254	0.000	0.00000
2.5	234	20	0.07874
5	218	36	0.14173
10	211	43	0.16929
15	200	54	0.21260
20	196	58	0.22835
30	168	86	0.33858
40	98	156	0.61417
50	62	192	0.75591
60	31	223	0.87795
90	10	244	0.96063
120	2	252	0.99213

$$K_{\text{exp}} = 0.01641 \text{ min}^{-1}$$

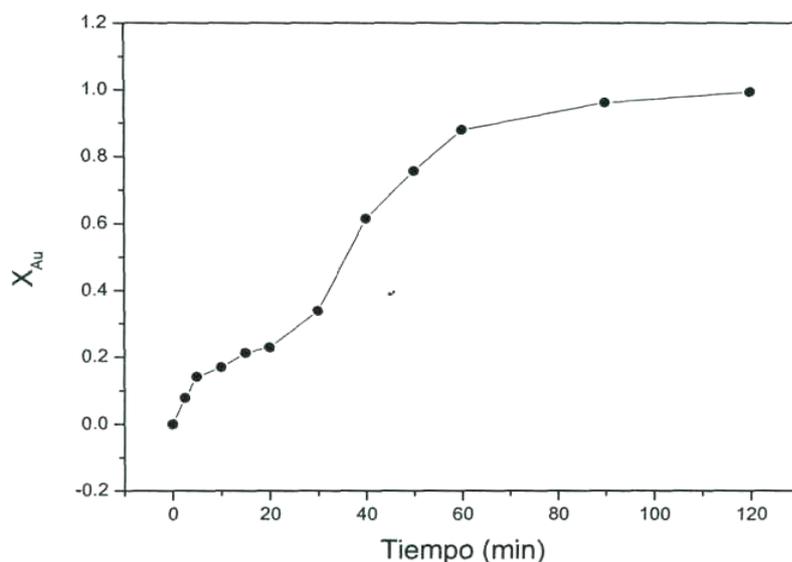


Figura 4.80 Fracción de Au precipitado en función del tiempo, utilizando un sistema de **agitación mecánico** a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

En la figura 4.81, se representa la conversión de Au frente al tiempo de reacción en función de los sistemas de agitación; observando, que la etapa de inducción se ve ligeramente afectada por el sistema de agitación magnético, en comparación con el sistema de agitación mecánico. Por otro lado, en el período de precipitación progresiva y de estabilización, no presentan efectos importantes con respecto al tiempo de precipitación, ya que para ambos mecanismos de agitación, la conversión de Au es cercana o igual 1 en tiempos muy semejantes.

En la misma figura, sólo se representan las velocidades de agitación hasta 90 minutos, dado que es en este tiempo donde se obtienen los valores máximos de precipitación de Au. Es importante señalar, que para los dos sistemas de agitación analizados, se obtuvo Au metálico, que fue caracterizado por MEB-EDS, siendo los resultados idénticos a los mostrados en el estudio de la naturaleza de la reacción. (Figuras 4.53 y 4.54).

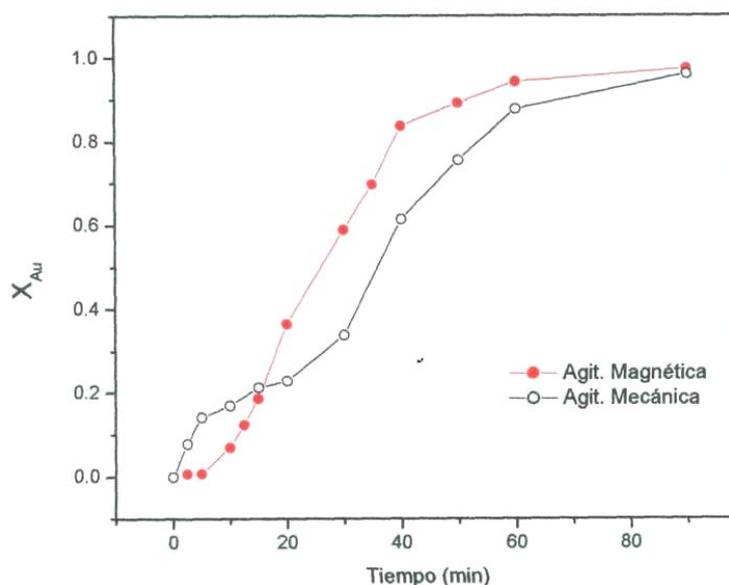


Figura 4.81 Fracción de Au precipitado en función del **sistema de agitación** a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL .

4.8.6 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE ORO

Para analizar este estudio, se tomó como parámetro variable al mismo metal precioso, realizando una serie de experimentos a diferentes concentraciones de Au y manteniendo, los demás parámetros constantes.

Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro variable: $[Au]$ ($g L^{-1}$) = 0.070, 0.125, 0.250 y 0.650

Parámetros constantes: temperatura = 25 °C, $[Na_2S_2O_3]$ = 30 $g L^{-1}$ velocidad de agitación = 500 min^{-1} $[Na_2S_2O_4]$ = 1 $g L^{-1}$ pH = 6, volumen de la solución = 500 mL.

Durante todo el estudio experimental se conservó constante el pH, adicionando al reactor solución de NaOH 0.5 M.

El avance de la reacción, de la misma manera que durante todo el proceso experimental, se evaluó por análisis cuantitativo de Au a los diferentes tiempos de la reacción.

Los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones de Au utilizadas, son los que se muestran en las tablas 4.66 a 4.69, especificando el tiempo de reacción de precipitación de Au, concentración de Au en la solución, Au precipitado (el cual es proporcionado en ppm con respecto al contenido en la solución) y la conversión de $X_{[Au]}$ de precipitación.

El comportamiento de los valores obtenidos durante el análisis cuantitativo de la serie de experimentos, se representan gráficamente en las figuras 4.82 a 4.85.

En estas gráficas se presentan análogamente las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Au con ditionito de sodio.

El comportamiento del proceso es equivalente a los descritos en los efectos estudiados inicialmente; por lo que, la etapa de inducción, no muestra ninguna formación importante de Au y la solución no sufre cambios importantes.

La etapa de precipitación progresiva se destaca por un aumento en la velocidad de precipitación de Au, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde para todas las concentraciones la conversión de Au es aproximadamente igual o cercana a 1.

De la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}), para cada concentración de Au estudiada, siendo esta mediante regresión lineal, tomando los valores de tiempo frente al factor de conversión de Au, con lo cual la pendiente de la línea recta representa estas constantes experimentales; observando que existe un aumento en la velocidad de precipitación de Au a medida que se incrementa la concentración de Au.

Por lo tanto, para la concentración de Au = 0.070 g L⁻¹ se tiene una velocidad de precipitación de Au de 0.00934 min⁻¹, mientras que para concentraciones de Au = 0.650 g L⁻¹ se tienen velocidades de 0.06564 min⁻¹.

Por lo que, existe una dependencia de la velocidad de precipitación de Au frente a la concentración del metal precioso.

Cabe hacer mención que los valores del coeficiente de regresión lineal r de las rectas en la mayoría de los casos es superior a 0.99.

Por otro lado, las concentraciones de Au en el líquido residual para todas las concentraciones del metal precioso estudiadas son inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente.

Tabla 4.66 Precipitación de Au a $[\text{Au}] = 0.070 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$,
 pH = 6, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ “(ppm)”	$X_{[\text{Au}]}$
0	61	0.00	0.00000
2.5	60	1	0.01639
5	58	2	0.04918
10	56	4	0.08197
15	53	8	0.13115
20	50	11	0.18033
30	48	13	0.21311
40	45	16	0.26230
50	41	20	0.32787
60	33	28	0.40902
90	16	45	0.73771
120	1	60	0.98361

$$K_{\text{exp}} = 0.00934 \text{ min}^{-1}$$

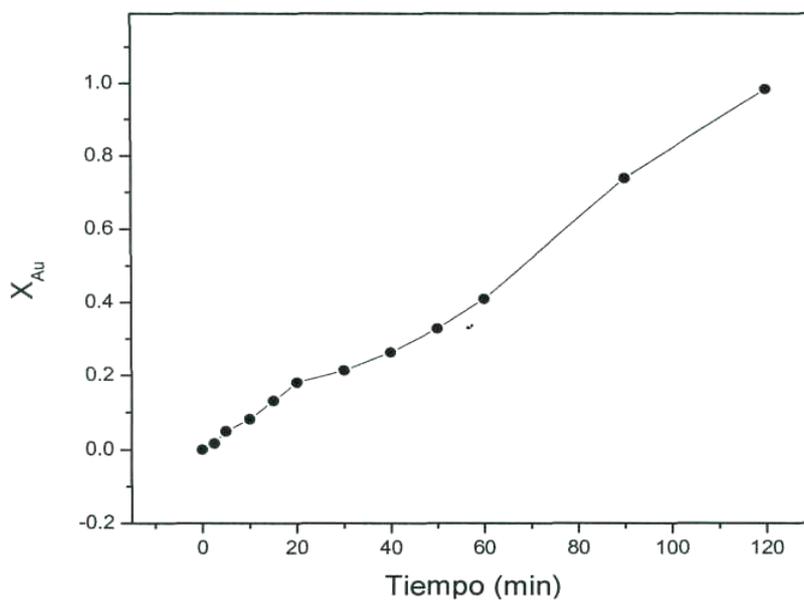


Figura 4.82 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Au}] = 0.070 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$,
 $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
 volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.67 Precipitación de Au a $[\text{Au}] = 0.125 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Au}]}$
0	123	0.000	0.00000
2.5	112	11	0.02609
5	109	14	0.05217
10	106	17	0.07826
15	105	18	0.08696
20	102	21	0.11304
30	91	32	0.20870
40	68	55	0.40870
50	36	87	0.68696
60	18	105	0.84348
90	8	115	0.93043
120	2	121	0.98374

$$K_{\text{exp}} = 0.02183 \text{ min}^{-1}$$

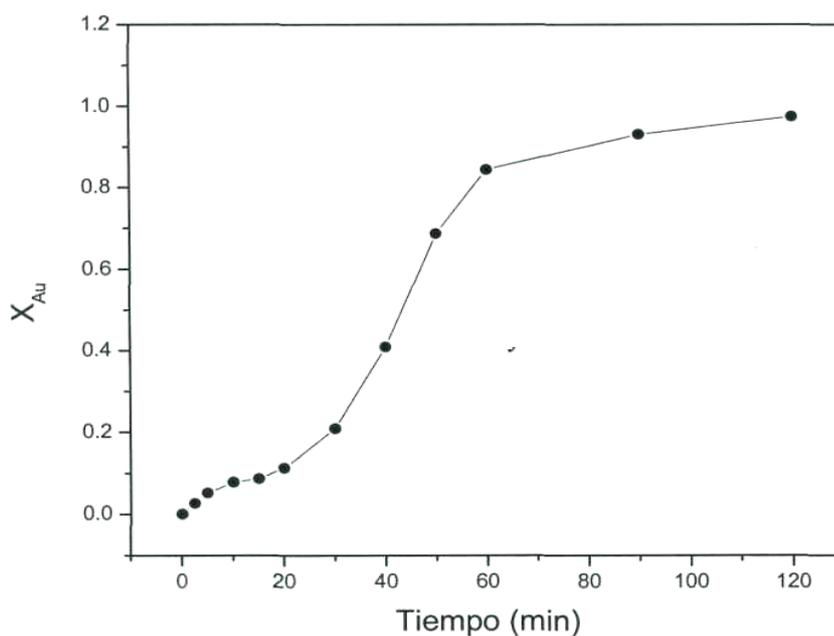


Figura 4.83 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Au}] = 0.125 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.68 Precipitación de Au a $[\text{Au}] = 0.250 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Au}]}$
0	258	0.000	0.00000
2.5	256	2	0.00775
5	242	16	0.00775
10	240	18	0.06977
15	210	48	0.18605
20	164	94	0.36434
30	106	152	0.58915
40	42	216	0.83721
50	28	230	0.89147
60	15	243	0.94186
90	5	253	0.98062
120	2	256	0.99224

$$K_{\text{exp}} = 0.02557 \text{ min}^{-1}$$

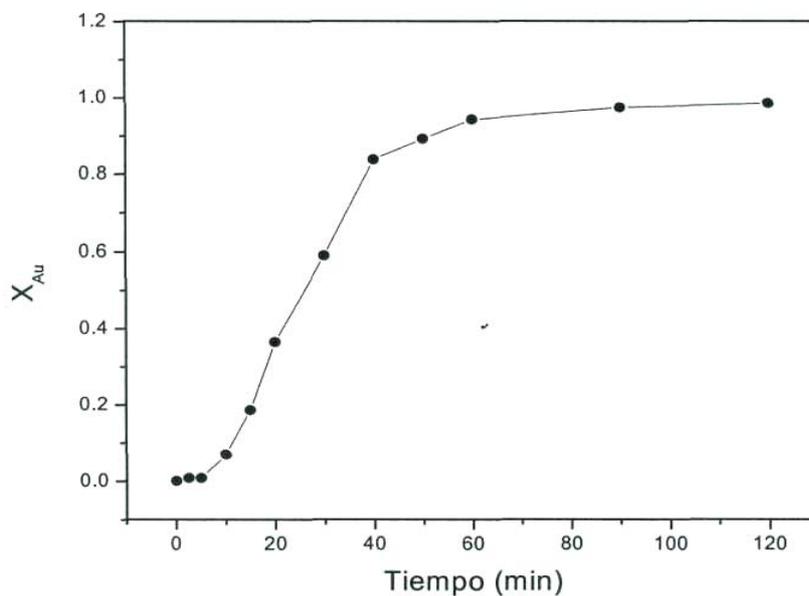


Figura 4.84 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Au}] = 0.250 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.69 Precipitación de Au a $[\text{Au}] = 0.650 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Au}]}$
0	632	0.000	0.00000
2.5	624	8	0.01266
5	496	136	0.21519
10	254	378	0.5981
15	112	520	0.82278
20	54	578	0.91456
30	22	610	0.96519
40	7	625	0.98892
50	4	628	0.99367
60	3	629	0.99525
90	2	630	0.99684
120	1	631	0.99842

$$K_{\text{exp}} = 0.06564 \text{ min}^{-1}$$

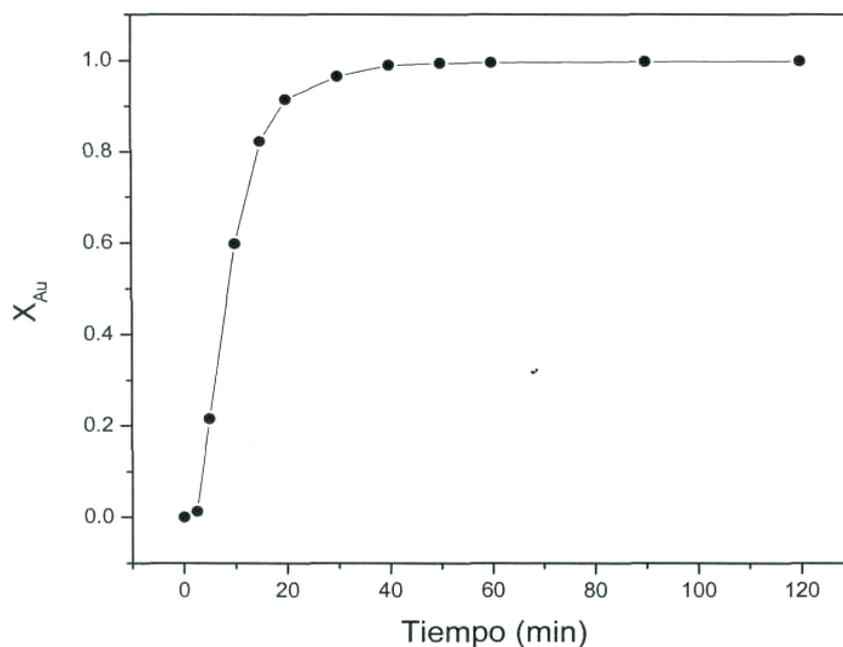


Figura 4.85 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $[\text{Au}] = 0.650 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

En la figura 4.86, se representa la conversión de Au en función del tiempo, para todas las concentraciones estudiadas, los tiempos de reacción se presentan hasta 120 minutos, dado que es el tiempo donde se obtienen los valores máximos de precipitación de Au.

También se observa, que la velocidad de precipitación aumenta conforme se incrementa la concentración de Au.

La explicación de tal incremento en dicha velocidad global de reacción, se atribuye a que probablemente a menor concentración de Au, los tiosulfatos forman un complejo Au-S₂O₃ mucho más estable en comparación a cuando existe mayor concentración del metal precioso.

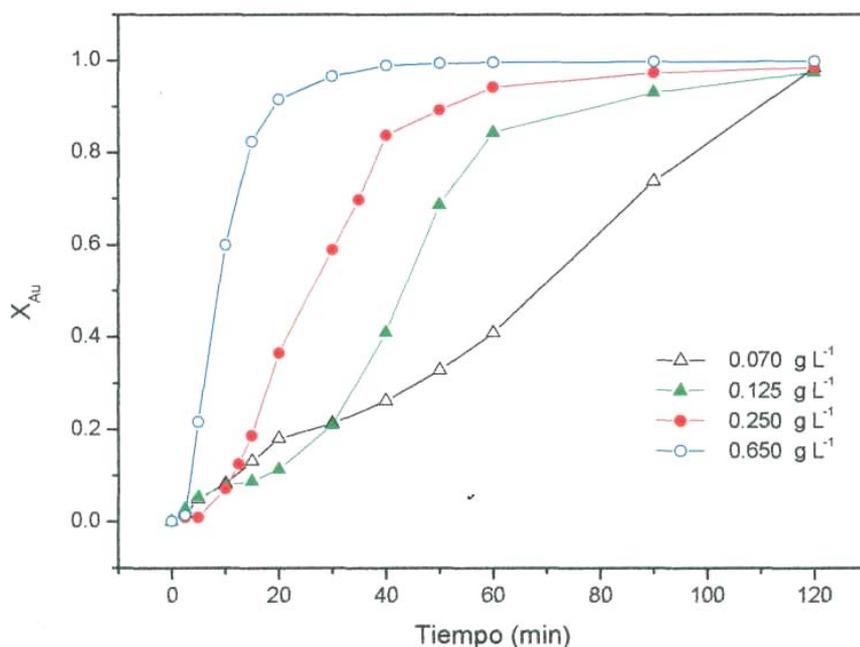


Figura 4.86 Fracción de Au precipitado en función de la **[Au]**, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4]= 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3]= 30 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

La tabla 4.70, representa la dependencia de la concentración de Au frente a las constantes experimentales de velocidad (K_{exp}). La representación gráfica de tales valores se muestra en la figura 4.87, donde la pendiente de la recta obtenida representa el orden de reacción con respecto a la [Au] obteniendo para este caso un orden de reacción de $n = 0.81$. Es de suma importancia señalar, que para todas las concentraciones de Au analizadas, se obtuvo Au metálico, que fue caracterizado por MEB-EDS, siendo los resultados idénticos a los mostrados en el estudio de la naturaleza de la reacción. (Figuras 4.53 y 4.54)

Tabla 4.70 Dependencia de K_{exp} frente a la concentración de Au

[Au] (g L ⁻¹)	log [Au]	K_{exp}	log K_{exp}
0.070	-1.1549	0.00934	-2.0297
0.125	-0.9031	0.02183	-1.6609
0.250	-0.6021	0.02557	-1.5923
0.650	-0.1871	0.06564	-1.1828

Orden de Reacción $n = 0.81$

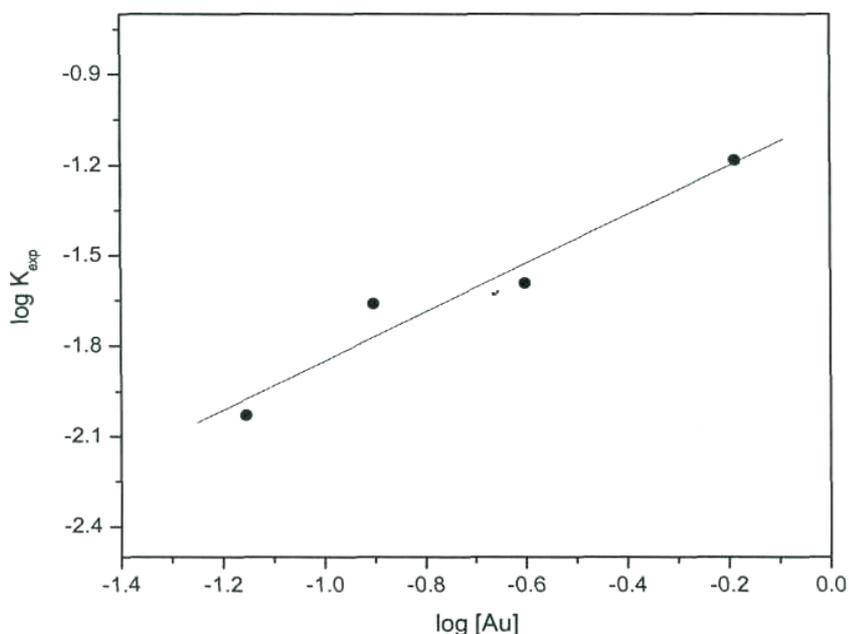


Figura 4.87 Dependencia de la K_{exp} frente a la [Au]

4.8.7 EFECTO DEL pH

Para el estudio del efecto pH sobre la velocidad global de precipitación de Au, se realizaron una serie de experimentos a diferentes pH, manteniendo los demás parámetros constantes.

Las condiciones experimentales son las que se muestran a continuación: Parámetro

variable: pH = 4, 5, 6 y 7

Parámetros constantes: temperatura = 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$ $[\text{Au}] = 0.3 \text{ g L}^{-1}$ $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$ velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Para el desarrollo de este efecto y durante todo el estudio experimental, fue necesario mantener el pH constante con valor predeterminado, a través de un preciso control, mediante la adición al reactor de solución de NaOH 0.5 M.

Esto fue efectuado de la misma manera que en los anteriores estudios y el avance de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo de Au a los distintos tiempos de la reacción.

Los resultados obtenidos durante las pruebas realizadas para los distintos valores de pH utilizados, son los que se muestran en las tablas 4.71 a 4.74; en ellas, se especifica el tiempo de reacción, concentración de Au en la solución, Au precipitado (proporcionado en ppm con respecto al contenido en la solución) y la conversión de $X_{[\text{Au}]}$ de precipitación.

El comportamiento de estos valores adquiridos durante el análisis cuantitativo de la serie de experimentos, se representan gráficamente en las figuras 4.88 a 4.91.

En estas gráficas, se señalan las tres etapas fundamentales durante el proceso de precipitación de Au con ditionito de sodio.

El procedimiento del proceso es similar a los descritos en los efectos estudiados anteriormente; donde la etapa de inducción, no presenta ninguna formación importante de Au y como consecuencia la solución no sufre cambios importantes.

La etapa de precipitación progresiva se destaca por un aumento en la velocidad de precipitación de Au, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde para todos los valores utilizados, la conversión de Au es aproximadamente igual a 1.

De igual forma que en los anteriores efectos, de la etapa de precipitación progresiva, se calcularon las respectivas constantes experimentales de velocidad (K_{exp}), para cada valor de pH estudiado.

Las constantes experimentales de velocidad, fueron calculadas mediante regresión lineal, tomando los valores de tiempo, frente al factor de conversión de Au, con lo cual la pendiente de la línea recta representa tales constantes experimentales.

Por lo tanto, para valores de pH=5, se tienen velocidades de precipitación de Au de 0.00922 min^{-1} , lo que representa cierta dependencia de la velocidad global de precipitación en función del pH, alcanzando velocidades de 0.06541 min^{-1} , correspondiente a pH=7.

Por otro lado, las concentraciones de Au en el líquido residual, para todas las concentraciones estudiadas fueron inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente.

Es importante señalar, que para todas las concentraciones de pH analizadas, se obtuvo Au metálico, que fue caracterizado por MEB-EDS, siendo los resultados idénticos a los mostrados en el estudio de la naturaleza de la reacción, (figuras 4.53 y 4.54).

Tabla 4.71 Precipitación de Au a pH = 4, [Au] = 0.25 g L⁻¹, temperatura = 25 °C, [Na₂S₂O₃] = 30 g L⁻¹, [Na₂S₂O₄] = 1 g L⁻¹, velocidad de agitación = 500 min⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au ⁺] _{solución} (ppm)	[Au] _{precipitada} “(ppm)”	X _[Au]
0	278	0.000	0.00000
2.5	276	2	0.00719
5	274	4	0.01439
10	268	10	0.03597
15	266	12	0.04317
20	265	13	0.04676
30	264	14	0.05036
40	262	16	0.05755
50	260	18	0.06475
60	259	19	0.06834
90	258	20	0.07194
120	257	21	0.07554

$$K_{\text{exp}} = 0.002569 \text{ min}^{-1}$$

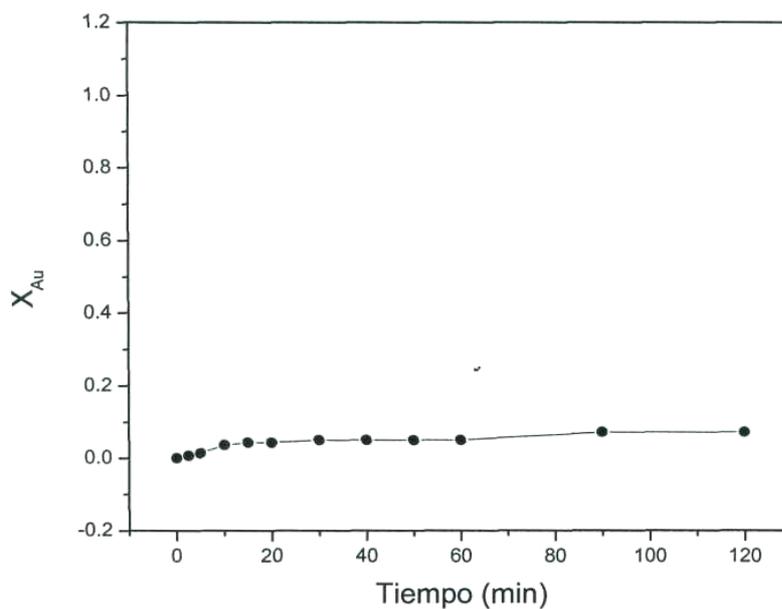


Figura 4.88 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a pH = 4, [Na₂S₂O₄] = 1 g L⁻¹, [Au] = 0.25 g L⁻¹, [Na₂S₂O₃] = 30 g L⁻¹, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.72 Precipitación de Au a $\text{pH} = 5$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$,
temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{\text{[Au]}}$
0	260	0.000	0.00000
2.5	258	2	0.00769
5	252	8	0.03077
10	230	30	0.11538
15	205	55	0.21154
20	188	72	0.27692
30	166	94	0.36154
40	135	125	0.48077
50	94	166	0.63846
60	65	195	0.75000
90	16	244	0.93846
120	2	258	0.99230

$$K_{\text{exp}} = 0.00922 \text{ min}^{-1}$$

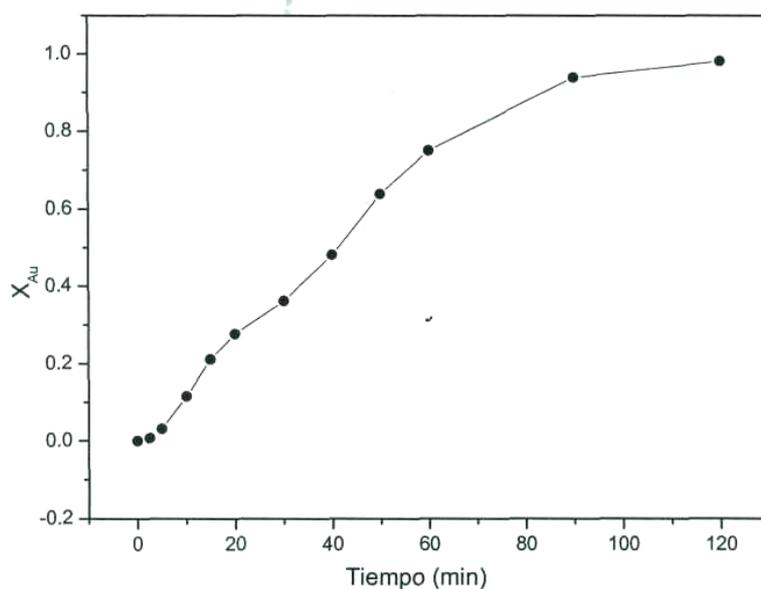


Figura 4.89 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a $\text{pH} = 5$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$,
 $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} ,
volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.73 Precipitación de Au a **pH = 6**, $[\text{Au}] = 0.250 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[\text{Au}^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[\text{Au}]_{\text{precipitada}}$ "(ppm)"	$X_{[\text{Au}]}$
0	258	0.000	0.00000
2.5	256	2	0.00775
5	242	16	0.06202
10	240	18	0.06977
15	210	48	0.18605
20	164	94	0.36434
30	106	152	0.58915
40	42	216	0.83721
50	28	230	0.89147
60	15	243	0.94186
90	5	253	0.98062
120	2	256	0.99225

$$K_{\text{exp}} = 0.02557 \text{ min}^{-1}$$

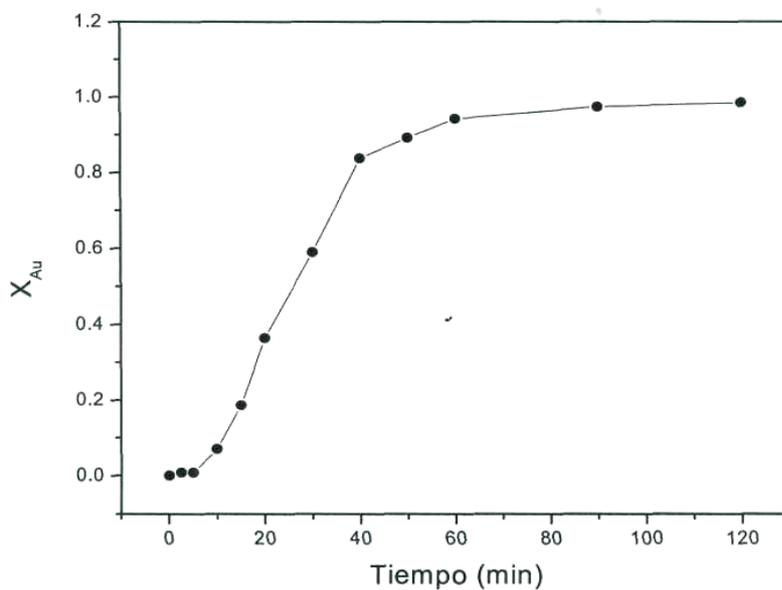


Figura 4.90 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a **pH = 6**, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.250 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tabla 4.74 Precipitación de Au a pH = 7, [Au] = 0.25 g L⁻¹, [Na₂S₂O₃] = 30 g L⁻¹, [Na₂S₂O₄] = 1 g L⁻¹, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au ⁺] _{solución} (ppm)	[Au] _{precipitada} "(ppm)"	X _[Au]
0	266	0.000	0.00000
2.5	260	6	0.02256
5	254	12	0.04511
10	220	46	0.17293
15	130	136	0.51127
20	104	162	0.60902
30	32	234	0.87969
40	14	252	0.94736
50	12	254	0.95488
60	10	256	0.96241
90	7	259	0.97368
120	2	264	0.99248

$$K_{\text{exp}} = 0.06541 \text{ min}^{-1}$$

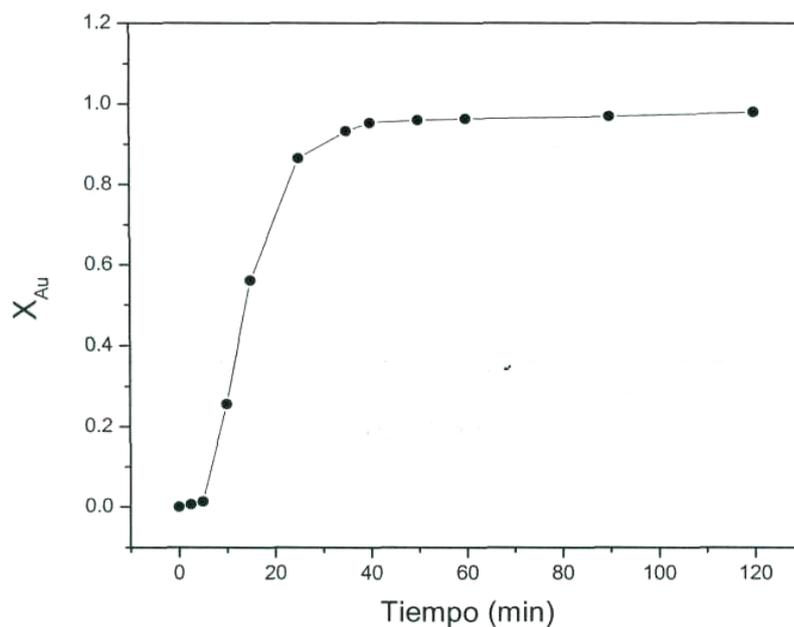


Figura 4.91 Fracción de Au precipitado en función del tiempo a pH = 7, [Na₂S₂O₃] = 30 g L⁻¹, [Au] = 0.25 g L⁻¹, [Na₂S₂O₄] = 1 g L⁻¹, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

En la figura 4.92, se representa la conversión de Au en función del tiempo, para todos los valores de pH estudiados, los tiempos de reacción se presentan hasta 90 minutos, dado que es el tiempo donde se obtienen los valores máximos de precipitación de Au.

Como puede observarse, a medida que se incrementa el valor de pH de 5 hasta 7, la velocidad global de la reacción tiende a aumentar, sin embargo el efecto no es significativo en los rangos estudiados.

Los resultados obtenidos para el valor de pH = 4 se deben a la inestabilidad del ditionito de sodio en medios ácidos⁽⁶⁾

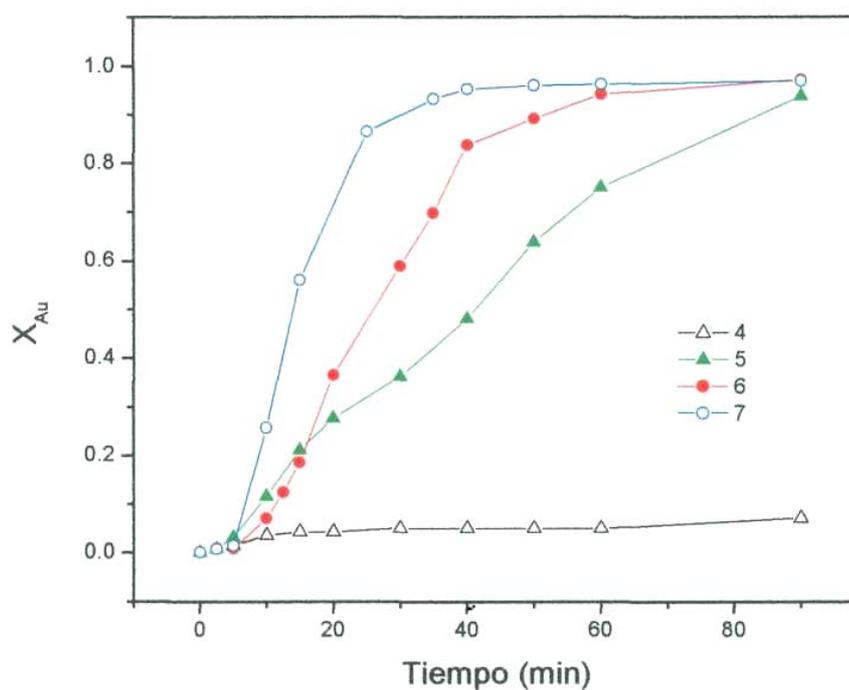


Figura 4.92 Fracción de Au precipitado en función del pH a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Au}] = 0.25 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

De todo lo anterior, los resultados obtenidos durante el presente estudio cinético de precipitación de Au con ditionito de sodio, permiten determinar una serie de condiciones óptimas experimentales para alcanzar las máximas recuperaciones de Au contenido en los complejos Au-S₂O₃. La determinación de los parámetros óptimos así obtenidos son: [Na₂S₂O₄] = 1 g L⁻¹, [Na₂S₂O₃] = 30 g L⁻¹, pH = 6, temperatura = 25° C, velocidad de agitación = 500 min⁻¹, para una concentración de [Au] = 0.25 g L⁻¹ los cuales permitirán plantear un posible proceso de recuperación de este metal precioso a partir de efluentes de Au complejado con tiosulfatos en el sistema Au - S₂O₃²⁻ - S₂O₄²⁻ - O₂.

En forma general, con estas condiciones experimentales, se alcanzaron recuperaciones superiores al 99 % de Au, dejando en los líquidos residuales concentraciones de Au inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente (5 mg L⁻¹). A continuación, se presenta la aplicabilidad de estos parámetros cinéticos a un efluente real, conteniendo concentraciones de Au complejado con tiosulfatos.

4.9 APLICABILIDAD DEL ESTUDIO DE PRECIPITACIÓN DE ORO EN EFLUENTE INDUSTRIAL

Con los resultados obtenidos durante el estudio cinético de precipitación de Au con ditionito de sodio y en base a los parámetros óptimos determinados, se realizó una serie de experimentos para la aplicación del proceso de precipitación de Au en un efluente industrial base tiosulfatos, procedente de la industria minera.

Para iniciar el proceso, se analizó en primer lugar la solución por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), para determinar la concentración de Au contenido en el efluente industrial, siendo esta de 0.625 g L⁻¹. Es importante señalar, que la solución agotada es producto de afino electrolítico, la cual es recuperada posteriormente por el método usual de electrólisis. El transcurso de la reacción se evaluó por análisis cuantitativo para Au a distintos tiempos de la reacción de precipitación de Au, manteniendo constante el pH de la solución mediante un estricto control con la adición al reactor de NaOH 0.5 M.

Los resultados procedentes del proceso de precipitación de Au, se presentan en la tabla 4.75, especificando el tiempo en que se tomaron las muestras, concentración de Au en la solución, Au precipitado (en función de la concentración de Au en la solución) y la conversión X_{Au} de precipitación. En la figura 4.93, se representa en forma gráfica el comportamiento del proceso, observando que la precipitación de Au en soluciones complejadas con $S_2O_3^{2-}$ y utilizando como agente reductor $S_2O_4^{2-}$, sucede en tres etapas fundamentales de precipitación, tal como en el estudio cinético. Un primer período de inducción. Seguido por un segundo período, referente a la precipitación progresiva, que se caracteriza por un aumento considerable en la velocidad de precipitación del Au, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde se tiene la máxima conversión de Au, que es aproximadamente cercana a 1, en un tiempo aproximado de 60 min. Es decir, el comportamiento de este efluente es similar al obtenido con la solución sintética.

Tabla 4.75 Precipitación de Au de efluente industrial, $[Au] = 0.625 \text{ g L}^{-1}$, $[Na_2S_2O_3] = 80 \text{ g L}^{-1}$, $[Na_2S_2O_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, pH= 6, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	$[Au^+]_{\text{solución}}$ (ppm)	$[Au]_{\text{precipitado}}$ "(ppm)"	$X_{[Au]}$
0	625	0.000	0.0000
2.5	590	35	0.0560
5	550	75	0.1200
10	495	130	0.2080
15	385	240	0.3840
20	330	295	0.4720
30	200	425	0.6800
40	80	545	0.8720
50	32	593	0.9488
60	19	606	0.9696
90	12	613	0.9808
120	4	621	0.9936

$$K_{\text{exp}} = 0.02299$$

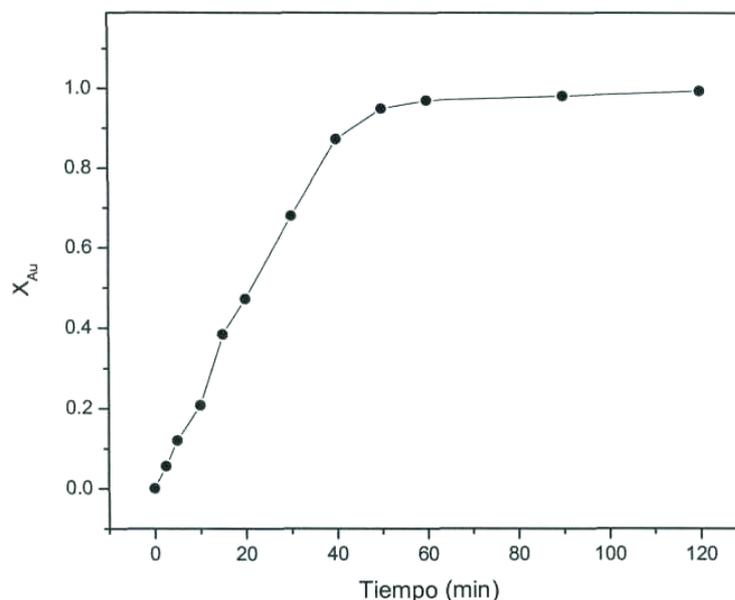


Figura 4.93 Fracción de Au precipitado a partir de efluente industrial a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $\text{pH} = 6$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, temperatura = $25 \text{ }^\circ\text{C}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

A manera de corroborar los resultados emanados en la tabla 4.75, el sólido obtenido se caracterizó por MEB-EDS. La figura 4.94, muestran la imagen obtenida por MEB-SE, del producto precipitado, observándose que las partículas están constituidas por agregados cristalinos esferoidales individuales con tamaños menores a $1 \mu\text{m}$, mientras que la figura 4.95, muestra el espectro por EDS del precipitado obtenido, observando como única especie al metal Au.

Estas figuras son semejantes a las obtenidas durante todo el estudio cinético, (Figuras 4.53 y 4.54). Confirmando con ello la factibilidad del proceso para la recuperación de Au complejoado con tiosulfato y utilizando ditionito de sodio como agente reductor.

Es importante señalar que al producto precipitado y obtenido, se le realizó análisis por vía húmeda con la finalidad de conocer la pureza del Au, siendo esta de 99.85 % y con una recuperación del 99.36% en un tiempo máximo de 120 min.

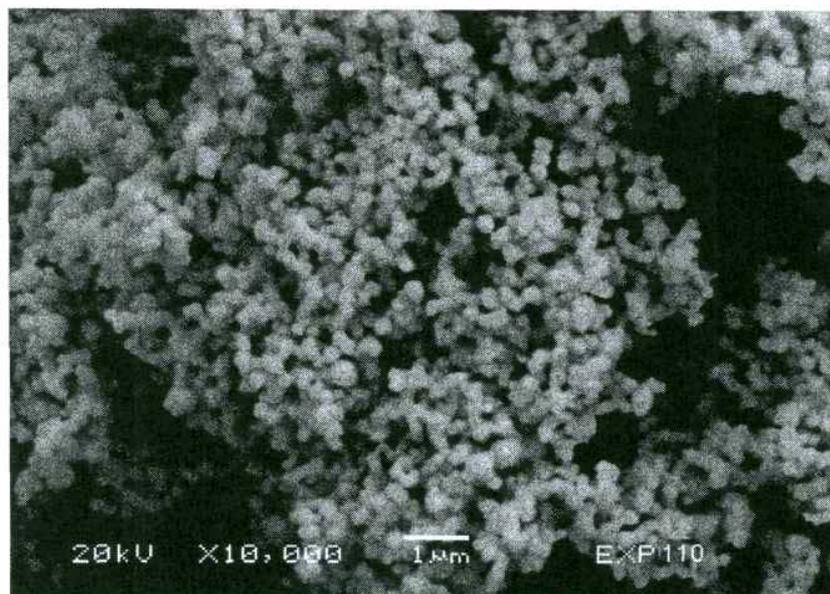


Figura 4.94 Imagen de MEB-SE de Au precipitado a partir de efluente industrial

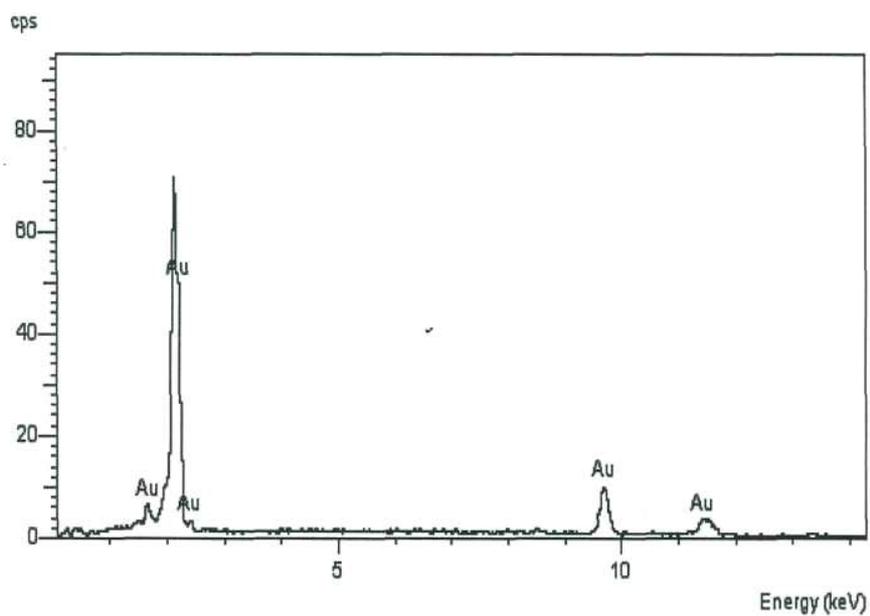


Figura 4.95 Análisis por EDS del precipitado obtenido a partir de efluente industrial

4.10 APLICABILIDAD DEL ESTUDIO DE PRECIPITACIÓN DE ORO A PARTIR DE CHATARRA DE JOYERÍA

Además de la aplicabilidad del proceso a un efluente industrial, se realizó una serie de experimentos para la aplicación del proceso de precipitación de Au a partir de chatarra de joyería; el cual consistió; en primer lugar, en tomar un peso de 1.375 gr de joyería de Au de 6 kilates, para posteriormente disolverla en agua regia hasta disolución total y aforando a un volumen de 500 mL con agua destilada, para de esta manera obtener una solución rica en Au.

La solución fue caracterizada por Espectrofotometría de Absorción Atómica, para la determinación de los principales elementos que se encuentran presentes en la solución, así como las concentraciones de cada uno de ellos. Los análisis obtenidos se muestran en por ciento en la tabla 4.76.

Tabla 4.76 Análisis químico de chatarra de joyería

Ag (%)	Ni (%)	Cu (%)	Zn (%)	Fe (%)	Au (%)
6.20	1.74	56	11	0.08	25

De la solución obtenida se realizó un experimento de precipitación bajo las siguientes condiciones experimentales: temperatura = 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL. La solución obtenida de la chatarra, se puso a reaccionar; en primer lugar, con el agente complejante $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$ controlando el pH = 6 con solución de NaOH 0.5M.

El transcurso de la reacción, se evaluó por análisis cuantitativo para Au, Cu Ni y Zn a distintos tiempos de la reacción de precipitación de Au. Durante la reacción se mantuvo constante el pH.

En la tabla 4.77, puede observarse claramente el éxito de la precipitación de Au, con ditionito de sodio, a partir de la solución de chatarra de joyería, dejando en la solución, así tratada, concentraciones de Au menores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente

Tabla 4.77 Resultados obtenidos de la precipitación de Au contenido en solución proveniente de chatarra de joyería a temperatura =25 °C, pH = 6, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	Au (mg/L)	Cu (mg/L)	Zn (mg/L)	Ni (mg/L)
0	260	560	130	28
2.5	255	551	130	29
5	250	545	129	28
10	250	539	129	26
15	248	533	129	26
20	237	528	129	28
30	204	525	128	26
40	147	522	130	29
50	94	521	129	27
60	61	520	130	27
90	18	518	131	27
120	2	518	130	27

Los resultados obtenidos del proceso de precipitación para Au, se presentan en la tabla 4.78, especificando el tiempo en que se tomaron las muestras, concentración de Au en la solución, Au precipitado (con respecto a la concentración de Au en la solución) y la conversión X_{Au} de precipitación.

En la figura 4.96, se representa en forma gráfica el comportamiento del proceso, observando que la precipitación de Au proveniente de chatarra de joyería complejada con $S_2O_3^{2-}$ y utilizando como agente reductor $S_2O_4^{2-}$, sucede en las tres etapas fundamentales de precipitación. Un primer período de inducción, donde la solución de precipitación de Au no sufre prácticamente cambios. Un segundo período referente a la precipitación progresiva, caracterizada por un aumento considerable en la velocidad de precipitación de Au, continuando linealmente hasta alcanzar la zona de estabilización, donde se tiene la máxima conversión de Au, que es cercana a 1, en un tiempo aproximado de 120 min. El comportamiento de esta solución es similar con respecto a la solución sintética, ya que en ambas se obtienen recuperaciones de Au superiores al 99.2%. Cabe hacer mención, que la reacción de precipitación es mayoritariamente para Au, mínima para Cu y sin afectar considerablemente a los demás elementos presentes.

Tabla 4.78 Precipitación de Au contenido en soluciones provenientes de chatarra de joyería a pH = 6, [Au] = 0.260 g L⁻¹, [Na₂S₂O₃] = 30 g L⁻¹, [Na₂S₂O₄] = 1 g L⁻¹, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min⁻¹, volumen de la solución = 500 mL

Tiempo (min)	[Au] _{solución} (ppm)	[Au] _{precipitado} "(ppm)"	X _[Au]
0	260	0.000	0.00000
2.5	255	5	0.01923
5	250	10	0.03846
10	250	10	0.03846
15	248	12	0.04615
20	237	23	0.08846
30	204	56	0.21538
40	147	113	0.43462
50	94	166	0.63846
60	61	199	0.76538
90	18	242	0.93076
120	2	258	0.99231

$$K_{exp} = 0.01231$$

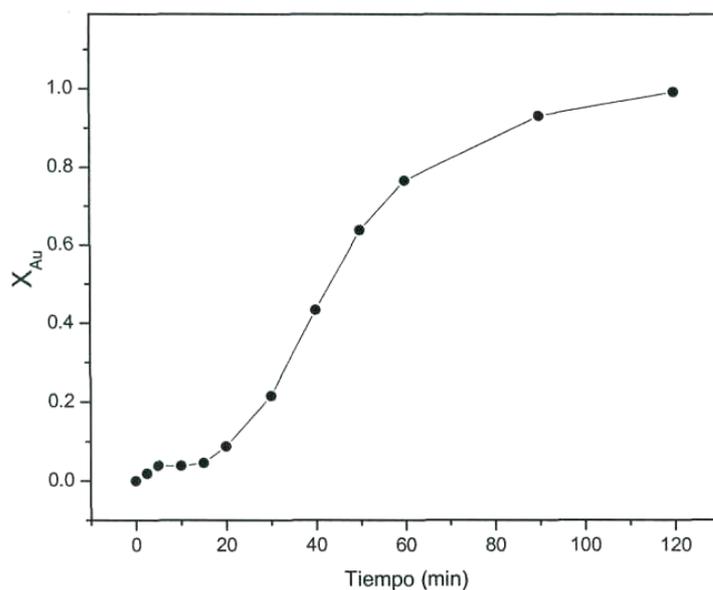


Figura 4.96 Fracción de Au precipitado contenido en soluciones provenientes de chatarra de joyería a $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3] = 30 \text{ g L}^{-1}$, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4] = 1 \text{ g L}^{-1}$, pH = 6, temperatura = 25 °C, velocidad de agitación = 500 min^{-1} , volumen de la solución = 500 mL

La figura 4.97, muestra una imagen obtenida por MEB-SE del producto precipitado, observándose que las partículas están constituidas por agregados cristalinos esferoidales individuales menores a $1 \mu\text{m}$, idénticas a las obtenidas en el estudio cinético, (figuras 4.53 y 4.54).

Es importante señalar que al producto obtenido, se le realizó análisis por vía húmeda, con la finalidad de conocer la pureza del Au, siendo esta del 99.05 % y con una recuperación del 99.23% en un tiempo de 120 min.

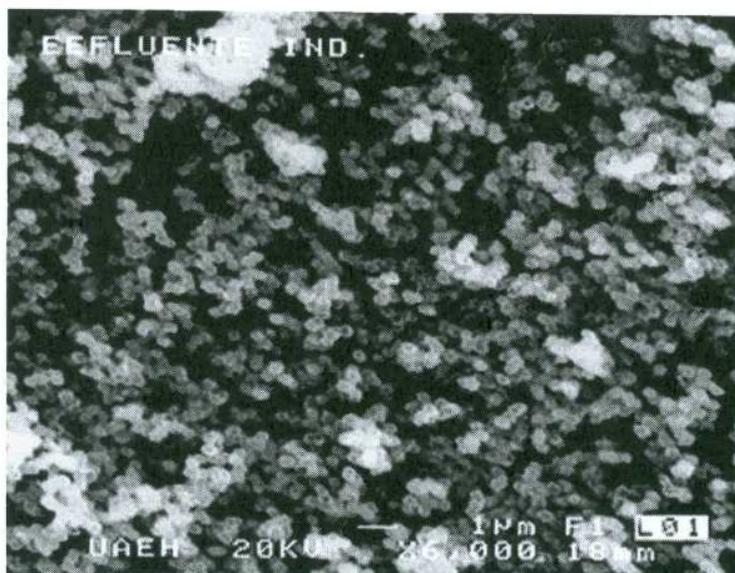


Figura 4.97 Imagen de MEB de Au precipitado a partir de soluciones provenientes de chatarra de joyería

4.11 PROCESO PROPUESTO PARA LA PRECIPITACIÓN DE ORO

Es importante señalar que los productos obtenidos durante todo el estudio, se caracterizaron por MEB-EDS e indican que los resultados en todos los casos el producto precipitado se trata de Au metálico, cuya morfología consiste en agregados cristalinos de Au de tipo esferoidal y con tamaños de partículas inferiores a $1 \mu\text{m}$. Es decir, los resultados son semejantes a los mostrados en las figuras 4.53 y 4.54, confirmando la viabilidad del proceso de recuperación del metal.

De esta manera, se ha estudiado la cinética de precipitación de Au complejado con tiosulfatos, utilizando ditionito de sodio como agente reductor, encontrando las condiciones óptimas para su recuperación industrial, de las cuales se ha propuesto un proceso con excelentes resultados y alcanzando recuperaciones superiores a 99.8%, dejando en los líquidos residuales concentraciones inferiores a 5 mg L^{-1} . Por lo que, basándose en los resultados generados de este estudio, el proceso propuesto de recuperación de Au contenido en soluciones complejadas base tiosulfato, se presenta en el diagrama mostrado en la figura 4.98.

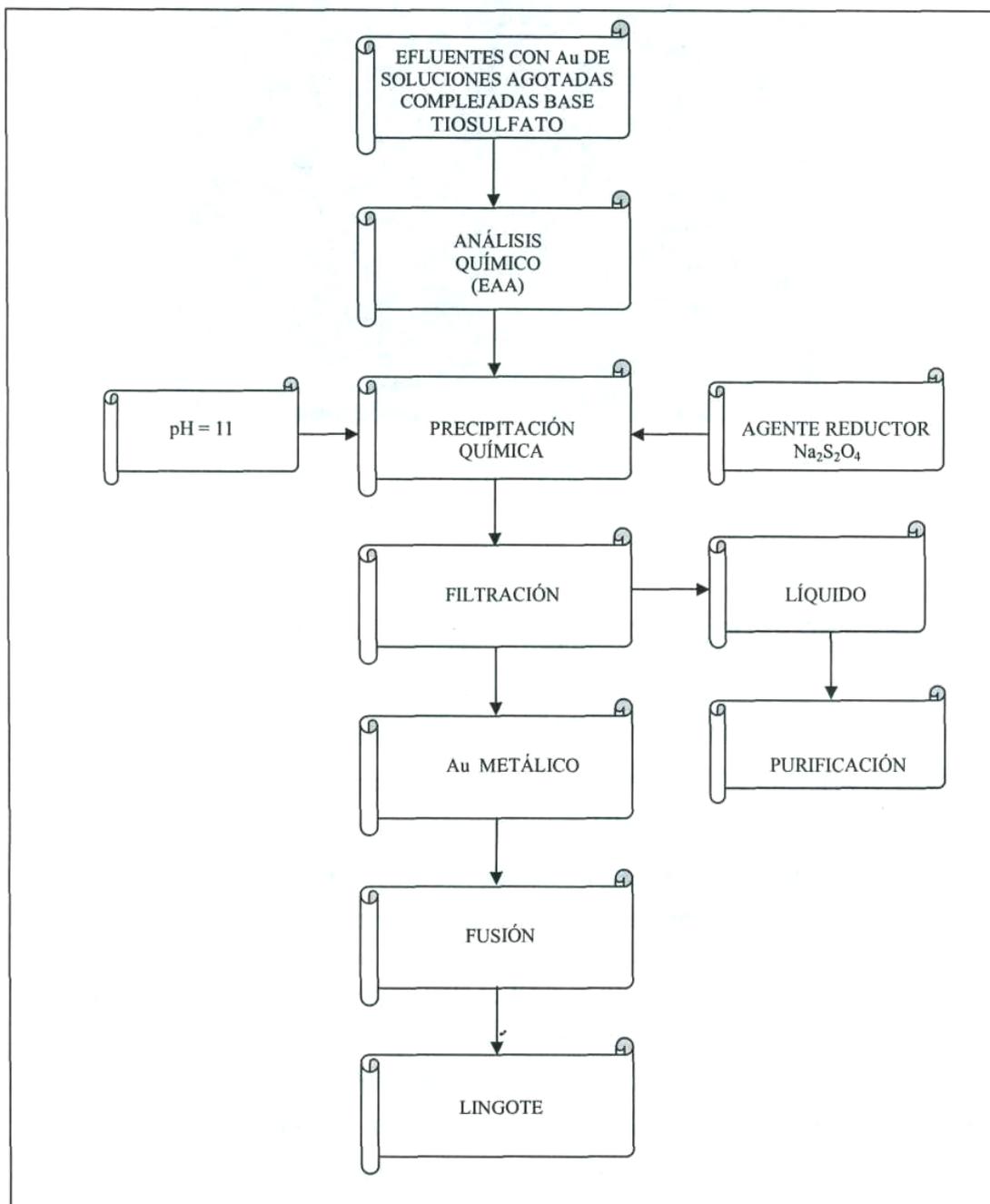


Figura 4.98 Diagrama del proceso propuesto para la recuperación de Au contenido en soluciones complejadas base tiosulfatos

CAPITULO V

CONCLUSIONES

- 1) Bajo ciertas condiciones experimentales de precipitación de Ag en el sistema $\text{Ag}^+ - \text{CN}^- - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$, tales como: temperatura 25 °C, $[\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_2] = 20 \text{ g L}^{-1}$ pH =11, $[\text{Ag}] = 3 \text{ g L}^{-1}$ $[\text{NaCN}] = 4 \text{ g L}^{-1}$, , velocidad de agitación=500 min^{-1} ; la reacción de precipitación de Ag complejada con cianuro presenta un AE = 0.830 V, lo que indica que bajo tales condiciones, la reacción se ve favorecida desde el punto de vista termodinámico.
- 2) La estequiometría de la reacción de precipitación de Ag sucede de acuerdo a la siguiente ecuación:

$$\text{S}_2\text{O}_4^{2-}(\text{aq}) + 4\text{OH}^-(\text{aq}) + 2[\text{Ag}(\text{CN})_2]_{(\text{aq})} \Rightarrow 2\text{Ag}^0(\text{s}) + 4\text{CN}^-(\text{aq}) + 2\text{SO}_3^{2-}(\text{aq}) + 2\text{H}_2\text{O}$$
- 3) La naturaleza de la reacción de precipitación de Ag en el sistema $\text{Ag}^+ - \text{C}^- - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$, bajo las condiciones experimentales determinadas, se caracteriza por la obtención de curvas de precipitación del tipo "S", presentando tres periodos: un primer período de inducción, seguido de un período de precipitación progresiva y un período de estabilización.
- 4) Durante el período de inducción no se observa precipitación importante de Ag, presentándose un fuerte incremento de precipitación en la zona de conversión progresiva; por otro lado, en la zona de estabilización se alcanza la máxima recuperación de Ag y la máxima conversión del metal, siendo cercana a 1.
- 5) La caracterización por EAA, DRX y MEB-EDS del producto obtenido, confirma que se trata de Ag metálica como única especie presente en el precipitado. La morfología del precipitado obtenido es idéntica en todos los efectos estudiados y consiste de agregados cristalinos de Ag del tipo esferoidal y tamaños de partícula menores a 1 μm .

- 6) La velocidad global de precipitación de Ag se incrementa cuando la concentración del ditionito y temperatura aumentan. Así mismo, dicha velocidad disminuye cuando la concentración de cianuro aumenta.
- 7) La velocidad de agitación y sistema de agitación no presentan ningún efecto sobre la velocidad global de precipitación de Ag.
- 8) La temperatura tiene un marcado efecto sobre la velocidad global de precipitación de Ag, la reacción presenta una energía de activación de 65.07 KJ mol⁻¹, valor que indica que la reacción de precipitación de Ag esta controlada por la propia reacción química.
- 9) La velocidad de precipitación de Ag, muestra un orden de reacción de n= 2 frente a la concentración de S₂O₄²⁻.
- 10) La velocidad de precipitación de Ag, muestra un orden de reacción de n= -1.1 frente a la concentración de CN⁻.
- 11) A medida que disminuye el valor de pH la velocidad global de precipitación de Ag tiende a aumentar.
- 12) Se propone un proceso, de recuperación de Ag, complejada con cianuro, generado a partir del estudio cinético, aplicado a efluentes industriales, obteniendo recuperaciones de Ag superiores al 99.7%, dejando en los líquidos residuales concentraciones inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente. La pureza de la Ag se encuentra en el orden del 99.8%.
- 13) Bajo ciertas condiciones experimentales de precipitación de Au en el sistema Au - S₂O₃²⁻ - S₂O₄²⁻- O₂, tales como [Na₂S₂O₄]= 1 g L⁻¹ [Na₂S₂O₃]= 30 g L⁻¹, velocidad de agitación = 500 min⁻¹ pH = 6, temperatura = 25 °C, [Au] = 0.3 g L⁻¹ la reacción presenta un AE = -0.40 V, lo que indica que bajo tales condiciones la reacción favorecida desde el punto de vista termodinámico.

- 14) La estequiometría para la reacción de precipitación de Au ocurre de acuerdo a la siguiente ecuación:



- 15) La naturaleza de la reacción de precipitación de Au presenta curvas del tipo "S", destacándose tres períodos principales, correspondientes al de inducción, seguido por una precipitación progresiva, alcanzando la máxima conversión de Au que es cercana a 1, el cual pertenece al período de estabilización.
- 16) De acuerdo a la caracterización realizada, al producto obtenido por EAA y MEB-EDS, confirman que la única especie presente es Au metálico durante todo el estudio cinético. La morfología del precipitado obtenido consiste de agregados cristalinos de Au de tipo esferoidal con tamaños menores a $0.5 \mu\text{m}$.
- 17) La velocidad de precipitación de Au, muestra un orden de reacción de $n = 0.44$ frente a la concentración de $\text{S}_2\text{O}_4^{2-}$.
- 18) La velocidad de precipitación de Au, muestra un orden de reacción de $n = -0.8$ frente a la concentración de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.
- 19) El aumento en la concentración de Au presenta un incremento en la velocidad global de precipitación, obteniendo en este caso un orden de reacción de $n = 0.81$.
- 20) El aumento de temperatura afecta considerablemente la velocidad de precipitación de Au, puesto que a mayores temperaturas la velocidad de precipitación aumenta notablemente, presentando una energía de activación de $32.57 \text{ KJ mol}^{-1}$, lo que indica que la etapa controlante de velocidad es llevada por un control mixto, tendiente a un control químico.
- 21) La velocidad y mecanismo de agitación no afectan a la velocidad global de precipitación de Au en las condiciones estudiadas.

- 22) Se propone un proceso de recuperación de Au contenido en soluciones complejadas con tiosulfatos; el cual fue aplicado a dos efluentes, alcanzando, para ambos, recuperaciones de Au superiores al 99.2%, dejando en los líquidos residuales concentraciones inferiores a las permitidas por las normas internacionales del medio ambiente. La pureza de Au obtenido a partir de los efluentes industriales, es el orden del 99.8%.

BIBLIOGRAFÍA

- 1) Kimbrough W.P. y Wong J.K., a Critical Review of Photographic and Radiographic Silver Recycling. *Journal of Solid Waste Technology and Management*, (1996).
- 2) Consejo de Recursos Minerales, Panorama Minero de Investigación y Conocimiento de Recursos Minerales Economía y Patrimonio Minero, Publicación, (2005).
- 3) Ullmann'S Encyclopedia of Industrial Chemistry. Executive Editor Wolfgang Gerhartz, Vol. A24 pp 114-136 (1993), Silver Compounds and Silver Alloys, Sixth Edition, vol 32, pp 585-663, (2003).
- 4) LeBlanc G.A., The influence of Speciation on the Toxicity of Silver to Fathead Minnow (pimephales, promelas). *Environmental Toxicology and Chemistry*, num. 3 pp 37-46, (1994).
- 5) Picozzi B.A. Mercado Internacional y Minería del Oro en Chile. 108-2005, Comisión Chilena del Cobre, (2005).
- 6) Rivera L.I., Estudio Cinético de Precipitación/Lixiviación de Plata en el Sistema O_2 - $S_2O_3^{2-}$ - $S_2O_4^{2-}$. Aplicación a Efluentes Industriales, Tesis Doctoral, Universitat de Barcelona, Facultat de Química, (2003).
- 7) Espiell F., C. Nuñez y Roca A. Nuevo Procedimiento para la Recuperación de la Plata y del Soporte Plástico a partir de Materiales Sólidos Fotográficos. Informe del Departament d'Enginyeria Química i Metal.lúrgia, Facultat de Química. Universitat de Barcelona, (1987).
- 8) Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Edited by Grayson M. and Wiley - Interscience, New York, vol 22, pp 163-195, (1997).
- 9) Lamisse M. G., Metal Recovery Process. *Res. Discl. England*. Vol 201, pp 3-20, (1981).

- 10) Clelland J.R., Silver Recovery and Polyester Recycling from Photographic Film Scrap. Res. Discl. England. Vol 201, pp21 -28, (1981).
- 11) Craig T. y W. Boyd. Treatment of X-Ray Film to Recover the Plástico Film and Silver Therefrom. Brit. U.K. Patente GB 2, 131, 008, 3 pp, (1984).
- 12) Kenneth M. Method and Apparatus For Recovering Silver and Plástico from Used film. United States of America. Patente US 4, 392, 889, 10 pp, (1985).
- 13) Nojima S. y Oku N., Recovery of Silver from Photographic film by Microorganisms. Patente Jpn. Kokai Tokkyo Koho 8172, 139, 5 pp, (1981).
- 14) Kasahara Y., Recovery of Silver from Scrap Photographic film. Japan. Patente Jpn. Kokai Tokkyo Koho 81 13, 446, 2 pp, (1981).
- 15) Viñals J., Roca A, M. Cruells, Casado J., Juan E., Recovery of Precious Metals from Scrap Metals, By-products, Concentrates or Minerals Using Oxygen and Ozone as Leaching Agents. Informe del Departament d'Enginyeria Química i Metal·lúrgica, Fac. Química. Universitat de Barcelona, (2002).
- 16) Lamisse M.G., Metal Recovery Process. Res. Discl. England. Vol 201, pp3-20, (1981).
- 17) Lamisse M.G., Metal Recovery. Brit. U.K. Patente. Eur.Pat.Appl. 27, 769, 22 PP-, (1981).
- 18) Machida K., Recovery of Silver in Spent Photographic Bleaching – Fixing Solution. Japan. Patente Jpn. Kokai Tokkyo Koho 81 131, 141, 3 pp., (1981).
- 19) King J., Silver. Silver Removal Apparatus and Method. United States of America. Patente US 4, 331, 473, 6 pp., (1984).
- 20) Bogdan L.C., Galea B. and Duschka E. T., Voilean. Silver Recovery from Spent fixing Solution in Photography. Rom. Patente RO 88164, 2 pp., (1985).
- 21) Grau J. and Bisang M., Silver Electrodeposition from Photographic Processing Solutions. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, vol 53, pp 105 - 110, (1992).

-
-
- 22) Sathaiyan N. and Adaikkalam P., Electrolytic for Treating Waste Effluent from Photographic Processing. Brit. U.K. Patente. EurPatAppl. EP787, 689, 14 pp., (1997).
 - 23) Fyson J.R., Method Electrolytic for Treating Waste Effluent from Photographic Processing. Brit. U.K. Patente. Eur.Pat.Appl. Ep 787, 689, 14 pp., (1997).
 - 24) Lacoste G. and Olive H., Electrolytic Recovery of Metals from Aqueous Solutions Using a Porous Electrode. Brit. U.K. Patente. Eur.Pat.Appl. 37, 325, 20 pp., (1982).
 - 25) Kashina T. and Ivanitskii N., Optimun Conditions for the Electrolytic Recovery of Silver. Poligrafiya, vol 12, pp 29 - 34, (1983).
 - 26) PeresyPKina G., Sidnin A. and Sheberstov V., Electrolytic Recovery of Silver from Fixing Solutions. Poligrafiya, vol 9, pp 23 - 32, (1983).
 - 27) Goshima N. and Koboshi S., Method for Recovering Silver from Photographic Processing Solution by Electrolysis. Japan. Patente Jpn. Kokai Tokkyo Koho. JP 03157643, 13 pp., (1991).
 - 28) Jeyaseelan S., Clean Technology for Treatment of Photographic Wastes and Silver Recovery. Environmental Monitoring and Assessment, Netherlands, vol 44, pp 219-229, (1997).
 - 29) Foster D.G. and Jome J., Silver Electrodeposition from Sodium and Ammonium Thiosulfate Solutions. Meeting of the Electrochemical Society, USA, vol 573, pp 316-322, (1998).
 - 30) Cooley A., The Effect of the Chemical Components of Fixer on Electrolytic Silver Recovery. *Journal of Imaging Technology*, USA, vol 12 (6), pp 316 - 322, (1998).
 - 31) Dartnell N.J., C.B. Rider. Electrolytic Recovery of Metal from Solution. *United States of America. Patente*. Eur. Pat. Appl. EP 972, 858, 14 pp., (2000).
 - 32) Dartnell N.J., C.B. Rider. Recovery of Metal from Solution. *United States of America. Patente* US 2001040101, 17 pp., (2001).

-
-
- 33) Chatelut M., Gobert E. and Vittori O., Silver Electrowinning from Photographic Fixing Solutions Using Zirconium Cathode. *Hydrometallurgy*, vol 54 (2), pp 79 - 90, (2000).
 - 34) Sathaiyan N., Pandiammal M. Vicent S. and Adaikkalam P., Cost Effective Potentiostatic Control Unit for Recovery of Silver from Photographic Fixer Solution. *Electrochemistry Journal*, vol 18 (7), pp 333 - 336, (2002).
 - 35) Cooley A., Ion -Exchange Silver Recovery for Process EP - 2 With Nonregenerated Bleach -Fix. *Journal Applied Photographic Engineering*, vol 7 (4), pp 106-110, (1981).
 - 36) Miyoshi O., Recovery of Silver. *Japan. Patente Jpn. Kokai Tokkyo Koho* 80, 161,034, 6 pp., (1980).
 - 37) Wilhelm E., Hofmann H. and Kloeppel J., Apparatus for Recovering Silver from Photographic Wash Solutions. *Germany. Patente DE* 3, 034, 102, 22 pp., (1982).
 - 38) Betzel D., Silver Recovery from Printing Laboratory. *Tekh. Kino Telev Russ*, Num.10, pp. 41 -52,(1983).
 - 39) Atluri V. and Raghavan S., Recovery of Silver from Ammoniacal Thiosulfate Solutions by Resin Ion - Exchange. *Precious and Rare Metal Technologies. Book*. Edited by Elsevier Science Publishers, Amsterdam, Netherlands, pp 291 -295, (1989).
 - 40) Garai T. and Devay J., Recovery of Silver Sodium Thiosulfate and Calcium Sulfate from Photographic and Film Industry Wastes. *Patente Hung. Teljes* 20,178, 10 pp., (1981).
 - 41) Nuñez C, Espiell F. and Roca A., Recuperación de Plata de Líquidos de Fotografía y Procedimiento Pirometalúrgico para Obtener Plata del Sulfuro de plata. *Informe 115 - 84 del Departament d'Enginyeria Química i Metal.lúrgia, Fac. Química. Universitat de Barcelona*, (1984).

-
-
- 42) Friar L.B. and Smith K., Recovery of silver from photographic processor effluents. *United States of America. Patente US 4,279,644*, 5 pp., (1984).
- 43) Galgón U. and Petzold I., Recovery of Silver from Enriched Fixing Baths. *Germany (East), Patente DD 203, 413*, 5 pp., (1984).
- 44) Posey F. and Palco A., Recovery of Silver from Waste Photographic Fixer Solutions. *United States of America. Patente US 4,445,935*, 8 pp., (1984).
- 45) Kunda W., Processing of Photographic Spent Solution by Chemical Methods. *Precious Metals. Book*. Edited by Reese, David A. Pergamon. Toronto, Canadá, pp 185 - 195, (1988).
- 46) Bonk M., Recovery of Silver From Photographic Fixing Solution by Precipitation as Sulfide. *Germany. Patente DE 3, 718, 583*, 3 pp., (1988).
- 47) Kunda W. and Etsell T., Silver recovery from spent photographic solutions. *Canadá. Patente CA 2, 033, 788*, 28 pp., (1999).
- 48) Ivanova L.S., Krichevskaya G.V. and Danilenko V.G., Recovery of Silver from Fixing Solutions and Washing Water in Cinematographic Industries. *Journal of Imaging Science and Technology*, Num. 39 (5), pp 210 - 216, (1999).
- 49) Kamata S., Silver Extraction for Pollution Control of Photographic Fixing Solution With Tetramethylthiuram Disulfide. *Bulletin of the Chemical Society of Japan*, vol 69 (12), pp 3499 - 3504, (1998).
- 50) Nakamura T. and Iwano H., Self - Ripening Precipitation Process - a Linear Polymeric Precipitant and Cross - Flow Microfiltration System to Remove Silver from Photoprocessing Wash Water. *Journal of Imaging Science and Technology*, Num. 39 (5), pp 419-424, (1999).
- 51) Dasch A. and Julius E., Editor in Chief, *MacMillan Encyclopedia of Earth Sciences*. Volume 2. Simón and Schuster MacMillan, New York, p. 914-915, (1996).

- 52) Earle B.A., "Gold Recycling in the United States in 1998": *Flow Studies for Recycling Metal Commodities in the United States*, Scott F. Sibley (ed.), pp. 5-15, (2005).
- 53) Environmental Protection Agency, 2002a. "Recycling Old Computers". Accessed November, (2005).
- 54) Environmental Protection Agency, 2002b. "Life Cycle of Old Computers". Accessed November, (2005).
- 55) Robin I., "Gold without Gold Mining? Electronics Recycling Breaks New Ground". PRWeb Press Release. Accessed November, 2005. pp. 1-2, (2004).
- 56) Kyle E.M. and Carol P. Recycling Computers. Accessed Recycling Importance of Gold and Lead. November, (2005).
- 57) Navarro P., Vargas C. and Alguacil F.J., Absorción de Oro en Carbón Activado en medio Tiosulfatoamoniaco. Departamento de Ingeniería Metalúrgica, Universidad de Santiago de Chile. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (SCIC), 28040 Madrid, España, (2004).
- 58) Habashi F., a textbook of Hydrometallurgy, Chapter 8: The Role of Microorganisms. University of Laval, Quebec, Canadá, pp. 185-189, (1992).
- 59) Brierley J. A., Biotechnology for the Extractive Metals Industries, JOM, Vol. 40, No. 1, January 1990, pp. 28, (1990).
- 60) Hutchins S.R., Davidson M.S., Brierley JA and Brierley C.L., Microorganisms *O* in the Reclamation of Metals. Ann. Rev. Microbiol. 40:311-336, (1986).
- 61) Tsekouras G., Stephen F., William R., Price E. and Gordon G.W., Gold Recovery Using Inherently Conducting Polymer Coated Textiles *Intelligent Polymer Research Institute, University of Wollongong, Northfields Avenue, Wollongong, NSW 2522, Australia, Fibers and Polymers* 2004, Vol.5, No.1, 1-5, (2003)

-
-
- 62) Kinoshita T., Akita S., Ozawa S., Niji S., Kawaizumi F. and Takahashi K., a Study on Gold(III) Recovery Via Foam Separation with Nonionic Surfactant in Baten Mode, *Nagoya Municipal Industrial Research Institute, 3-4-41 Rokuban, Atsuta-ku, Nagoya 456-0058, Japan, Department of Chemical Engineering, Nagoya University, Chikusa-ku, Nagoya 464-8603, Japan* Vol. 2, No.2, pp 71- 82, printed in the USA, (2003).
- 63) Lukey G.C., Van Deventer J.S. and Shallcross D.C., *Hydrometallurgy*, Sybron Chemicals Inc. Brochure, *ionac sr3, Selective Ion Exchange Resin for Gold Recovery*, Extracción de Oro, Cobre y Cinc, con una Resina de Intercambio Iónico a partir de Soluciones de Yodo - Yoduro. Vol. 59, 001, pp. 101-113, (2000).
- 64) Plattner R. and C. Schnabel. *Handbook of Metallurgy*, vol. 1, 3er. Ed., Macmillan, London, 936-1134, (2001).
- 65) Moleswoeth, *Handbook of Metallurgy*, vol. 1, 3er. Ed., Macmillan, London, 760 -880, (2001).
- 66) Elsner L. and R.S. Shoemaker. *Precious Metals, Mining, Extraction and Processing*. Ed. Kudry, V., Corring, DA, and Liang, W.W., SME-AIME 4 -10, (1984).
- 67) Lulham J.P. and Lindsay D. *Gold Recovery from Thiosulfate ore Leaching Solutions*. Intenational Patent Application, WO9111539, 18 pp, (1991).
- 68) Murthy D.S.R., *Some Studies on the Extraction of gold and Silver from Lead- Zinc Sulfide Flotation Tailings Through Non-cyanide Leachants*. *Trans. Indian Inst. Met.* Vol. 44 (5), pp 349-354, (1991).
- 69) Block-Bolten A. and Torma A.E., *Thiosulfate Leaching of Gold from Sulfide Wastes*. *Metallurgy (Berlín)*, Vol. 40 (7), pp 687-690, (1986).
- 70) Bagdasaryan K.A., Episkoposyan M. and Arakelyan K.A., *Kinetics of Gold and Silver Dissolution in Sodium Thiosulfate Solutions*. *Tsvetnaya Metallurgiya*, num. 5pp. 64-68, (1983).

-
-
- 71) Umetsu Y. and Tozawa K., Dissolution of Gold in Ammoniacal Sodium Thiosulfate Solution. **Bul**. Res. Inst. Miner. Dressing Metall. Vol. 28, pp 15-21, (1980).
 - 72) Langhans J.W., Lei K.P.V. and Carnahan T.G., Copeer-catalyzed Thiosulfate Leaching of Low-grade Gold ores. Hydrometallurgy. Vol. 29, pp. 191-203, (1992).
 - 73) Gong Q., Hu J. and Cao C, Kinetics of Gold Leaching from Sulfide Gold Concentrates with Thiosulfates Solutions trans. Nonferrous Met. Vol. 3 (4), pp 30-36,(1993).
 - 74) Cao C, Hu J. and Gong Q., Leaching Gold by Low Concentraron Thiosulfate Solution. Randol Gold Forum. Publisher: Randol Int., Golden, pp 293-298, (1993).
 - 75) Abbruzzese C, Fornari P., Massidda R. and Veglio F., Thiosulphate Leaching For Gold Hydrometallurgy. Hydrometallurgy, Vol 39, pp 265-276, (1995).
 - 76) Kazakov V. P., A-I. Lapshin et al. Russssian Journal of Inorganic Chemistry, 9, 708-709, (1964).
 - 77) Piga L., Abbruzzese C, Fornari P., Massidda R. and Ubaldini S., Proceeding of the XIX Internacional Mineral Processing Congress. Pub. Society for Mining, Metallurgy and Exploration, Inc., Vol 4, pp 43-46. San Francisco, (1995).
 - 78) Sergent R.G., Proc. Randol Int. Gold Conf. Peth, Australia, Randol Int. LTD, Golden, Co, USA. pp 167 - 169, (1988).
 - 79) Dagar A., JOM, pp 7-41, (1989).
 - 80) Dadgar A., Shin C.C. Galey M.D. and Sergent R.H., Proc. 12th IPHI Annual Meeting. pp 5 - 9. Boston, (1989).
 - 81) Jacobson R. and Murphy J., SME - AIME Conference, Denver, (1987).
 - 82) Liddell D.M., Handbook of Non-ferrous Metallurgy, Vol 2, Recovery of Metals, McGraw-Hill, New York, (1945).

-
-
- 83) González S.M., Estudio de Sistemas de Extracción con Disolventes de Au (III) en Medio Clorhídrico con Aminas y Derivados Organofosforados Neutros. Centro Nacional de Investigaciones Metalúrgicas (CSIC). Facultad de Ciencias Químicas. Universidad Complutense de Madrid. Tesis Doctoral, (1996).
- 84) Kashefi K., Jason M., Kelly T., Nevin P. and Derek R. L. Reductive Precipitation of Gold by Dissimilatory Fe(III)-Reducing *Bacteria* and *Archaea*. Department of Microbiology, University of Massachusetts, Amherst, Massachusetts 01003. Appl. Environ Microbiol. 2001 July; 67(7): 3275-3279. doi: 10. 1128/AEM. 67.7.3275-3279, (2001).
- 85) Rosenqvist T., Fundamentos de Metalurgia Extractiva, capítulo 5, Cinética de la Reacción. Limusa, México, 2ª Edición, pp 127-161, (1987).
- 86) Viñals J., Cinética de las Reacciones Heterogéneas en Metalurgia Extractiva, Síntesis, España, 1ª Edición, Vol 1, Capítulo 7 pp 169-198, (2000).
- 87) Rivera L.I., Patino C.F., Cruells M., Roca A. y J. Viñals., Precipitación de Plata de Efluentes Electrolíticos. Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia, UAEH. Facultat de Química, Universitat de Barcelona, Revista de Metalurgia, Madrid 40, pp 369-373, (2004).
- 88) Juárez L.G., Rivera L.I. y Patino C.F., Mecanismos de la Reacción de Precipitación de Plata desde Soluciones Complejadas con Cianuro. XL Congreso Mexicano de Química. Sociedad Química de México, Centro de Investigaciones en Materiales y Metalurgia., Morelia Mich. Vol. 49, pp 122, (2005).
- 89) Juárez L.G., Rivera L.I. y Patino C.F., Cinética de la reacción para la Precipitación de Ag desde soluciones complejadas base CN". Aplicabilidad en Efluentes Industriales. XVI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, Saltillo Coahuila, Vol 1, pp 95-107, (2006).
- 90) Juárez L.G., Rivera L.I. y Patino C.F., Termodinámica y Naturaleza de la Reacción de Precipitación de Plata Contendida en Efluentes Base Cianuro. XLI Congreso Mexicano de Química. Revista Sociedad Química de México. México, D.F. Vol 50, pp 101, (2006).

- 91) Juárez L.G., Rivera L.I., Patino C.F., Salinas R.E., y Hernández C.L., Determinación de los Parámetros Cinéticos de la Reacción de Precipitación de Plata en el Sistema $\text{Ag}^+ - \text{CN}^- - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$. XVII Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva. Sonora, Hermosillo. Vol 2, pp 25, (2007).
- 92) Kira, Othmer Enciclopedia of Chemical Technology. Edited by Grayson, M.; Wiley. Interscience, New York, vol 22, pp 163-193, (1997).
- 93) Juárez L.G., Rivera L.I. y Patino C.F., Cinética de Precipitación de Ag en el Sistema $\text{Ag}^+ - \text{CN}^- - \text{S}_2\text{O}_4^{2-} - \text{O}_2$. Rev. Metalurgia, Madrid, España (enviado), (2007).
- 94) González L.J.M., Recuperación de Plata de Efluentes Electrolíticos Base Cianuro, Utilizando Ditionito de Sodio como Agente Reductor. Tesis Master, Departamento de Química e Ingeniería Metalúrgica, Facultad de Química, Universidad de Barcelona, (2003).
- 95) González L.J.M., Rivera L.I., Patino C.F., Cruells M. y Roca A., Silver Recovery from Effluents by Precipitation With Sodium Dithionite. VI International Conference Metallurgy, Refractories And Environmet, Ed. Departament of Integrated Management, Faculty of Metallurgy, Technical University of Kosice, Slovakia, pp 73-79, ISBN 80-8073-132-4, (2004)