

CAPÍTULO III

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

III.1. LIXIVIACIÓN DE LA PLATA

III.1.1. Caracterización de la plata utilizada

En el estudio de lixiviación de la plata con ozono, se utilizaron dos tipos de muestra:

- A) Plata en polvo de elevada pureza (99.9%), constituida por agregados de cristales isométricos de tamaños comprendidos entre 1-10 μm . Ésta se utilizó en experimentos de determinación de consumos y estequiometría, que requieren de altas velocidades de reacción.

- B) Lámina de plata de elevada pureza (99.9%) de 1mm de espesor y 21.1 cm^2 de superficie para la determinación de constantes cinéticas y velocidades de reacción, donde es necesario conocer la superficie con exactitud (figura 28).

Ambas muestras fueron caracterizadas por SEM (figuras 31 y 32) en conjunción con EDS (figura 33).

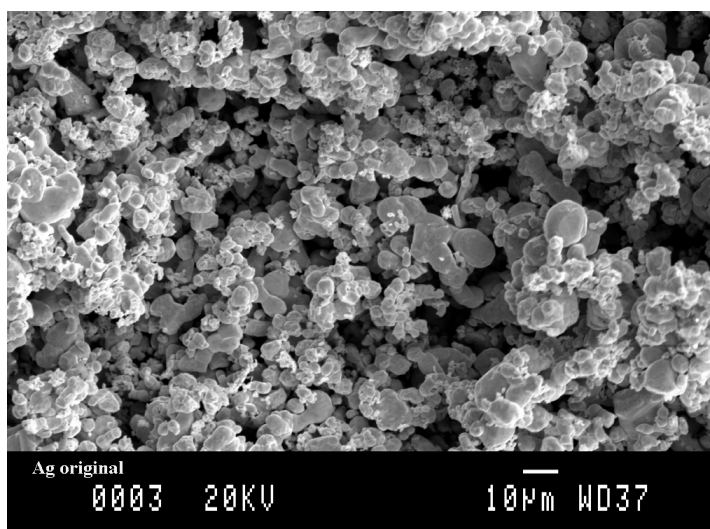


Figura 31. Polvo de plata original (SE)

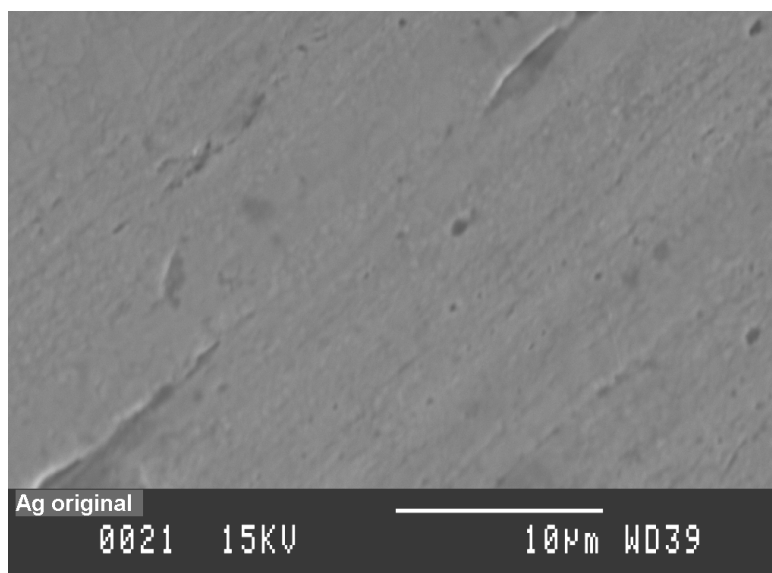


Figura 32. Lámina de plata original (SE)

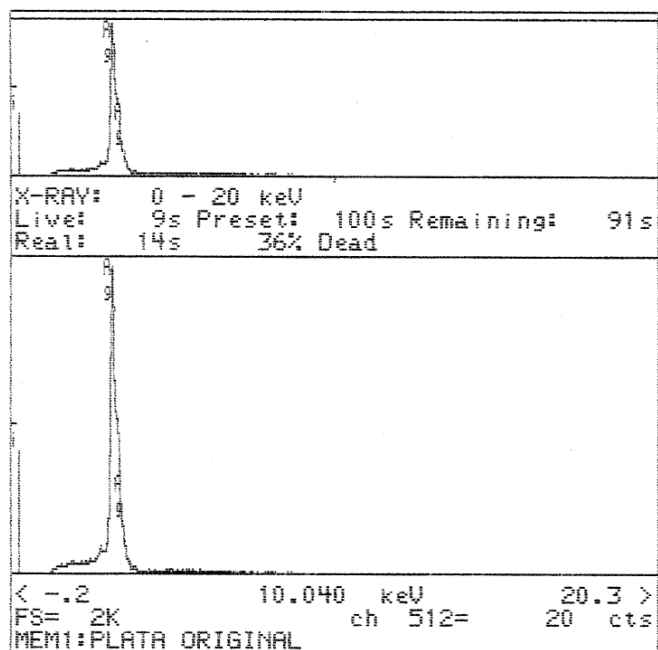


Figura 33. EDS de la plata original

III.1.2. Estequiometría

En el caso de la plata, la estequiometría se determinó tanto por el método directo como por el método por diferencia. En ambos casos se procedió según la metodología descrita en el apartado II.2 del presente trabajo.

1) Método directo

Para determinar la estequiometría del proceso de lixiviación con ozono mediante el método indirecto, se saturaron 550 cm³ de H₂SO₄ 0.25M mediante la inyección de un caudal de 21.5 L/h de O₃/O₂ a presión atmosférica y 20°C, con una presión parcial de ozono de 0.049 atm. La concentración de ozono medida en dichas condiciones fue de 6.3*10⁻⁴ M (30.1 mg/L).

Saturada la solución se cerró la entrada del gas y se introdujeron 2 gramos de plata en polvo y se cerró herméticamente el reactor. El reactor se mantuvo en agitación magnética durante 48 horas, extrayéndose muestras de solución a las 24, 34.5 y 48 h para la determinación de los moles de plata atacados. Los resultados obtenidos se incluyen en la tabla 12. En la figura 33 se ha representado el cociente de los moles de ozono iniciales y los de plata lixiviados respecto el tiempo.

Tabla 12. Resultados de la estequiometría de la plata.

Moles de O ₃ iniciales en el reactor: 3.47*10 ⁻⁴			
tiempo (h)	Ag (mg/L)	moles de Ag	moles O ₃ /moles Ag
24	65.1	3.32 *10 ⁻⁴	1.05
31.5	68.0	3.47 *10 ⁻⁴	1.00
48	65.3	3.33 *10 ⁻⁴	1.04

A priori para la plata existen dos estequiometrías posibles (representadas mediante líneas discontinuas en la figura 34): la correspondiente a la oxidación a Ag⁺ (moles O₃/moles Ag = 0.5) [38] y la de oxidación a Ag²⁺ (moles O₃/moles Ag =1) [37], menos frecuente.

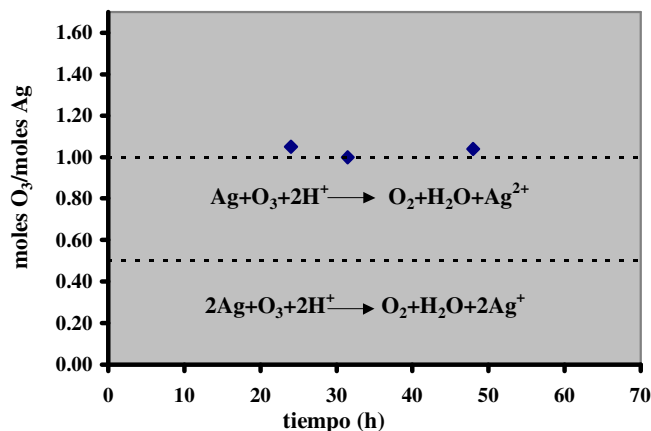
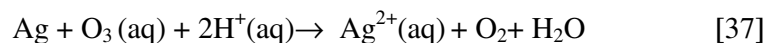
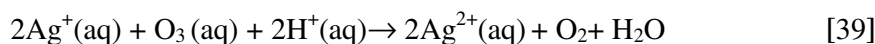
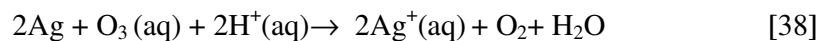


Figura 34. Estequiometría observada en el ataque de la plata con O₃/O₂/H₂SO₄ 0.25 M

Como puede observarse en la figura 34, la estequiometría más consistente con los resultados experimentales es:



El proceso podría, sin embargo, funcionar directamente según la reacción [37] o bien a través de dos etapas:



Esta última reacción ha sido descrita por Cotton⁽²⁾, quien asigna al potencial Ag²⁺/Ag⁺ (HClO₄ 4M), un valor de 2.00V, muy próximo al del ozono de 2.076V.

2) Método por diferencia

La determinación se realizó en las siguientes condiciones experimentales:

Volumen de solución: 500 cm³

Velocidad de agitación: 900 min⁻¹

Temperatura: 25°C

Masa de plata: 33 g

[H₂SO₄]: 0.25M

Tamaño de partícula: 1-10 μm

Caudal de gases: 9.2 L/h

Altura del líquido: 17.3 cm

P_{O₃}: 0.049 atm; P_{O₂}: 0.95 atm

Se introdujeron 33 g de Ag en el reactor que contenía 500 cm³ de H₂SO₄ 0.25M y se inyectó una corriente de 9.2 L/h de O₃/O₂ previamente calibrada (q: 3.11*10⁻⁴ moles O₃/min). Se determinaron los moles de plata lixiviados y los moles de ozono residuales durante el ataque.

En este método, la determinación de la estequiometría del proceso requiere conocer el consumo de ozono y los moles de plata lixiviados por la acción del mismo durante el proceso de lixiviación. El primero se determinó a partir de la diferencia entre los moles de ozono inyectados (3.11*10⁻⁴ moles/min) y los moles de ozono residuales (1.11 *10⁻⁴ moles/min), resultando un consumo de 2.00 * 10⁻⁴ moles /min (tabla 13).

En la figura 35 se han representado los moles de Ag lixiviados (línea continua azul), los moles de ozono consumidos en el mismo intervalo de tiempo (línea continua amarilla), los cuales resultan, como se ha comentado previamente, de la diferencia de la pendiente de la recta de los moles de ozono inyectados (línea discontinua roja) y la pendiente de los moles de ozono residuales en el tiempo (línea discontinua rosa).

Tabla 13. Moles de plata lixiviados y moles de ozono residuales medidos durante la lixiviación de la plata en polvo con un caudal másico de: 3.11*10⁻⁴ mol O₃/min.

tiempo (min)	moles Ag* 10 ³	moles O ₃ residuales * 10 ³
0	0	0
16	7.02	1.75
30	9.90	2.25
46	13.5	3.95
60	15.4	5.78
75	18.5	7.90
90	20.9	10.2
Velocidad de ozono residual: 1.11 *10 ⁻⁴ moles/min		
Velocidad de consumo de ozono: 2.00 *10 ⁻⁴ moles/min (por diferencia)		
Velocidad de lixiviación de la plata: 2.18 *10 ⁻⁴ moles/min		

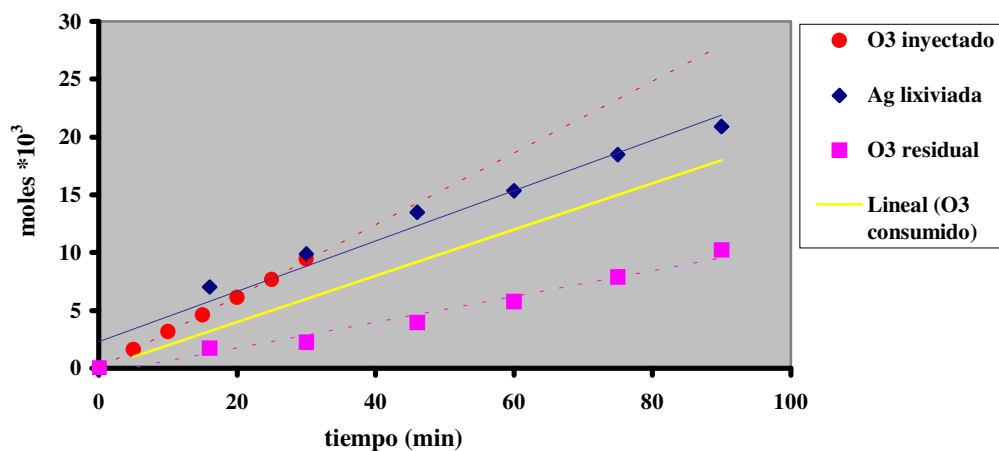


Figura 35. Comparación entre la velocidad de lixiviación de la plata y el consumo de ozono

La relación entre los moles de ozono absorbidos y los moles de plata atacados es de 1:1, confirmándose nuevamente la estequiometría [37]. De todas formas el consumo de ozono (64%), determinado mediante el cociente de la velocidad de consumo de ozono y el caudal másico de ozono, es ligeramente más bajo al consumo de ozono estequiométrico (70%). Este hecho podría probablemente estar relacionado con la existencia de una reacción paralela de lixiviación de plata sin consumo de ozono:



Este proceso, únicamente se observaría al trabajar con concentraciones elevadas de plata metálica, generándose grandes cantidades del ión inestable Ag^{2+} a cada instante, esto explicaría la ausencia de este fenómeno en el método directo de determinación estequiométrica.

III.1.3. Cinética de la lixiviación de la plata con ozono

El estudio de la cinética de la lixiviación de la plata con ozono comprendió el seguimiento de cuatro efectos: agitación, presión parcial de ozono (P_{O_3}), temperatura y acidez y la propuesta de un modelo de lixiviación.

1. Efecto de la velocidad de agitación

Se realizaron diversos experimentos de lixiviación de plata con ozono en las mismas condiciones variando únicamente la velocidad de agitación (min^{-1}). Para ello se trabajó en el intervalo de $300\text{-}1600 \text{ min}^{-1}$. Las condiciones de trabajo fueron:

Lámina de plata de 21.1 cm^2 de superficie

Volumen de solución: 500 cm^3

Temperatura: $24 \pm 1^\circ\text{C}$

$[\text{H}_2\text{SO}_4]$: 0.25M

Caudal de gases: 21.5 L/h

P_{O_3} : 0.049 atm ; P_{O_2} : 0.95 atm

Velocidad agitación: 300 min^{-1} , 500 min^{-1} , 700 min^{-1} , 900 min^{-1} y 1600 min^{-1}

Los resultados obtenidos en los experimentos para las distintas velocidades de agitación ensayadas, se muestran en la tabla 14 y en la figura 36, donde se han representado los moles de plata lixiviados por unidad de superficie de la lámina frente el tiempo de ataque, para las diferentes condiciones hidrodinámicas.

Tabla 14. Moles de Ag lixiviados por unidad de superficie a diferentes tiempos y para las distintas velocidades de agitación estudiadas.

tiempo (min)	(moles Ag/ m^2) *10					
	300 min^{-1}	500 min^{-1}	700 min^{-1}	700 min^{-1} bis	900 min^{-1}	1600 min^{-1}
0	0	0	0	0	0	0
15	0.24	0.24	0.29	0.42	0.39	0.68
30	0.46	0.41	0.60	0.76	0.78	1.27
45		0.62	0.90	1.13	1.14	1.89
50	0.74					
60		0.86		1.48	1.54	2.56
63			1.39			
70	1.05					
90	1.35	1.21	1.97	2.18	2.23	4.03
120	1.77	1.59	2.54	2.94	2.99	5.44
150	2.12					
153		1.96				

La velocidad de lixiviación de la plata, expresada en moles/(m² s), se calculó mediante el análisis por regresión lineal de las series de los valores obtenidos para las diferentes velocidades de agitación, las rectas se muestran en la misma figura 36.

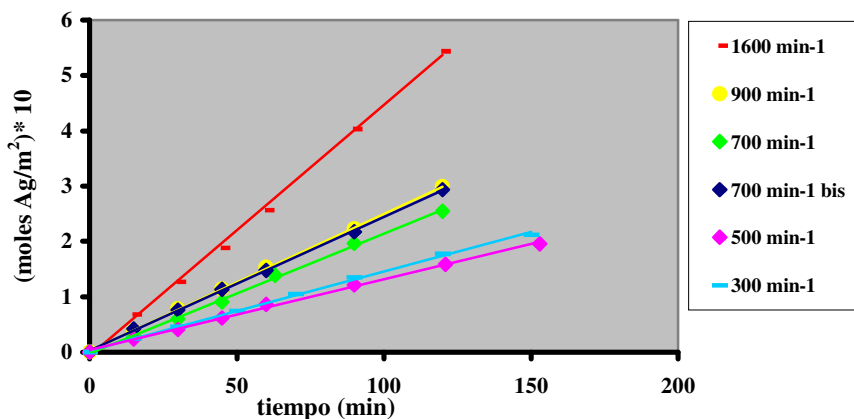


Figura 36. Moles de plata lixiviados por unidad de superficie a diferentes tiempos para las distintas velocidades de agitación.

La dependencia de la velocidad de lixiviación de plata con la velocidad de agitación, parece indicar que la reacción de lixiviación de la plata con ozono está controlada por transporte, siendo el transporte de ozono a la interfase sólido-líquido la etapa limitante.

Asumiendo control por transporte y mediante la ecuación [46] (véase apartado 2. Modelo de lixiviación), se calcularon las correspondientes constantes de transporte a partir de las velocidades de lixiviación de la plata obtenidas para las distintas velocidades de agitación. Dado que la concentración de ozono en medio es un valor constante ($5.4 \cdot 10^{-4}M$), independiente de la agitación, el aumento de la velocidad de ataque con la agitación, es el resultado directo del incremento de las constantes de transporte (tabla 15). La dependencia de la velocidad de lixiviación (v) con la agitación (W) responde a una ecuación del tipo:

$$v = W^n \quad [41]$$

Donde n es un factor de potencia. Para el reactor empleado en el estudio cinético, la dependencia de la velocidad con la agitación se manifiesta con una n igual a 0.8. En la figura 37 puede observarse la dependencia lineal de la constante de transporte frente a la velocidad de agitación elevada al exponente 0.8.

Tabla 15. Valores de las constantes de transporte y velocidades de lixiviación de la plata a diferentes velocidades de agitación.

W (velocidad de agitación)(min^{-1})	(moles Ag/($\text{m}^2 \text{s}$)) * 10^5	k_t (m/s)* 10^5
0	0	0
300	2.38	4.41
500	2.13	3.95
700	3.62	6.69
700 bis	4.03	7.46
900	4.13	7.96
1600	7.55	14.0

Concentración de ozono $[\text{O}_3]=5.4 * 10^{-4} \text{ M}$

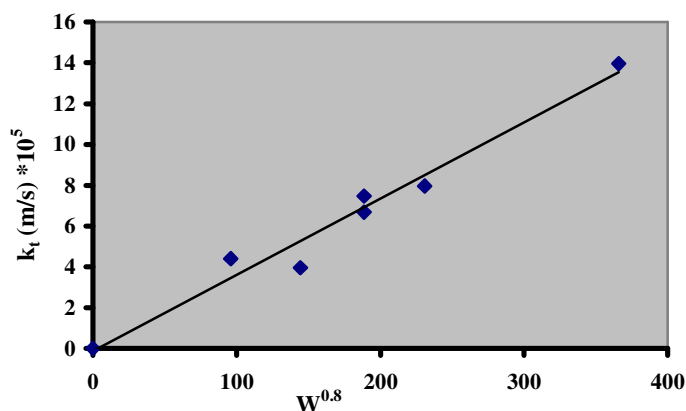


Figura 37. Relación entre las constantes de transporte y la velocidad de agitación

Asumiendo un control por transporte en película líquida, la velocidad de reacción depende poco de la temperatura y es sensible a las variables hidrodinámicas y, por tanto, a la velocidad de agitación. Esta dependencia, se concreta en la ecuación cinética [46] deducida del modelo de lixiviación propuesto para la lixiviación de la plata con ozono, el cual se describe en el siguiente apartado.

$[O_3]_{sat}$: concentración de O_3 en la interfase gas-líquido (mol/m^3).

$[O_3]_i$: concentraciones de O_3 en la interfase líquido-sólido (mol/m^3).

Δx : espesor de la película líquida estacionaria (m), puede considerarse constante en condiciones hidrodinámicas fijas

v : velocidad de lixiviación metal por unidad de superficie ($mol/(m^2 s)$)

Como la reacción química es muy rápida, los moles de ozono se consumen de forma inmediata en la superficie de la plata:

$$[O_3]_i = 0 \quad [43]$$

Si según la estequiometría:

$$N_{Ag} = N_{O_3} \quad [44]$$

Donde N_{Ag} es el número de moles de plata que desaparecen del sólido.

La velocidad de reacción resultante es:

$$v = -\frac{1}{A} \frac{dN_{Ag}}{dt} = \frac{D_{O_3}}{\Delta x} [O_3]_{sat} \quad [45]$$

En condiciones de régimen hidrodinámico estacionario, el término $D_{O_3}/\Delta x$ es la constante de transporte k_t (m/s) (o coeficiente de transferencia de ozono k_{O_3}), que dependerá esencialmente de la velocidad de agitación.

Sustituyendo en la ecuación [45], la relación entre la constante de transporte y la velocidad específica resulta:

$$k_t = \frac{v}{[O_3]_{sat}} \quad [46]$$

3. Efecto de la presión parcial de ozono y de la concentración de ozono

Para el estudio del efecto de la concentración de ozono (en el medio de reacción) sobre la velocidad de extracción de la plata, se realizaron una serie de experimentos en igualdad de condiciones, variando únicamente la presión parcial de ozono en el gas de entrada al reactor (presión total del gas 1 atm). Se operó en todo el rango de intensidades disponibles en el aparato de ozonización, trabajando siempre con el mismo caudal de oxígeno de entrada al ozonizador (60L/h). Para cada intensidad aplicada se obtuvo una determinada concentración de ozono/oxígeno en el gas de salida del ozonizador. Las condiciones experimentales fueron:

Lámina de plata de 21.1 cm² de superficie
 Volumen de solución: 500 cm³
 Temperatura: 24±1°C
 [H₂SO₄]: 0.25M
 Caudal de gases: 21.5 L/h
 P_{O₃}: 0.014 atm, 0.018 atm, 0.024 atm, 0.040 atm y 0.049 atm
 P_{O₂}: 0.99 atm, 0.98 atm, 0.98 atm, 0.96 atm y 0.95 atm
 Velocidad de agitación: 700 min⁻¹

Los resultados obtenidos para las distintas presiones parciales de ozono ensayadas, se muestran en la tabla 16, la representación gráfica de dichos valores se da en la figura 39.

Tabla 16. Moles de Ag lixiviados por unidad de superficie a diferentes tiempos y para las distintas presiones parciales de ozono.

	(moles Ag/ m ²)*10				
tiempo (min)	0.014 atm	0.018 atm	0.024 atm	0.040 atm	0.049 atm
0	0	0	0	0	0
15	0.07	0.13	0.16	0.27	0.29
30	0.10	0.21	0.29	0.51	0.60
45	0.13	0.32	0.42	0.76	0.90
60	0.17	0.41	0.56	0.99	
63					1.39
86			0.79		
90	0.23	0.64		1.45	1.97
120		0.84	1.10	1.93	2.54
125	0.32				
145	0.38				
150			1.39		

La velocidad de lixiviación de la plata, expresada en moles/(m² s), se calculó mediante el análisis por regresión lineal de las series de los valores obtenidos a las diferentes presiones parciales de ozono, las correspondientes rectas se muestran en la figura 39.

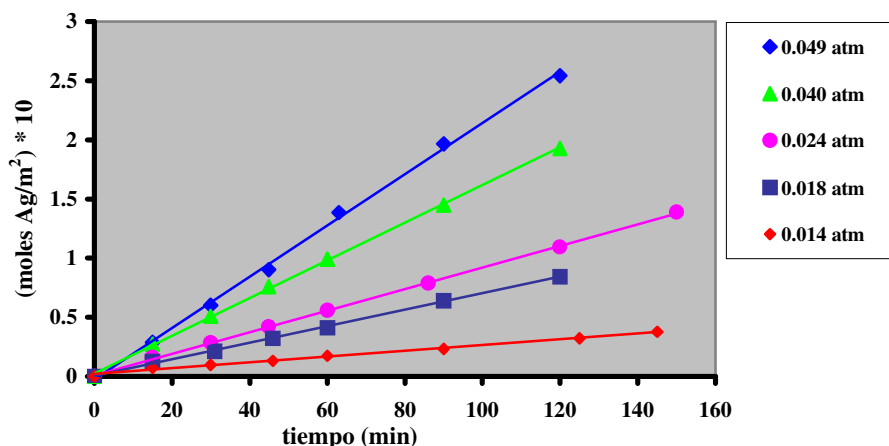


Figura 39. Efecto de la presión parcial de ozono en la velocidad de lixiviación de la plata

De los resultados experimentales se confirma el incremento significativo de la velocidad de extracción de la plata al aumentar la presión parcial de ozono. La máxima velocidad de lixiviación de Ag, de 3.62 moles/(m² s), se alcanza a la máxima presión parcial de trabajo (0.049 atm), mientras que la mínima se obtiene al trabajar con la menor presión (0.014 atm). La tabla 17 recoge para cada una de las presiones parciales de ozono, las concentraciones de ozono alcanzadas en el medio de reacción y las velocidades de disolución de la plata, la dependencia de estas últimas con la presión queda manifiesta en la figura 40.

Tabla 17. Velocidades de lixiviación de la plata y concentraciones medidas para las presiones parciales de ozono de trabajo.

P _{O₃} (atm)	[O ₃] (mol/L) * 10 ⁴	(moles Ag/(m ² s)) * 10 ⁵
0.049	5.45	3.62
0.040	3.91	2.65
0.024	2.45	1.52
0.018	1.77	1.17
0.014	1.41	0.42

El aumento de la velocidad de lixiviación de la plata es debido al incremento de la concentración de ozono en el medio con la presión parcial de ozono, obteniéndose la velocidad máxima con la concentración de ozono más elevada ($5.45 \cdot 10^4$ mol/L).

La figura 41 ilustra la dependencia directa entre la presión parcial de ozono y la concentración de ozono en el medio, conforme a la ley de Henry.

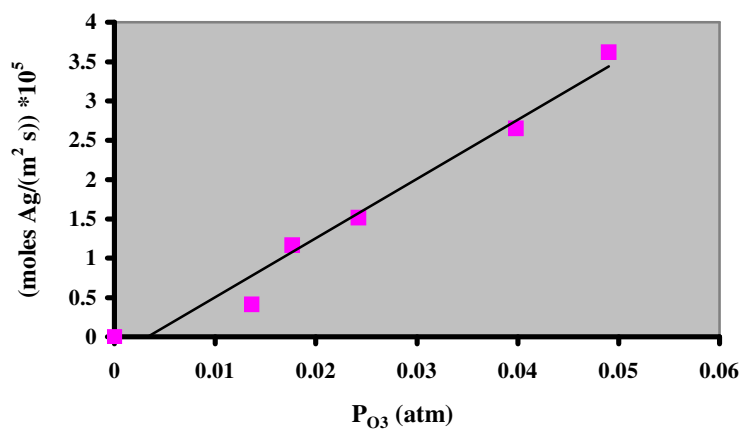


Figura 40. Dependencia de la velocidad de extracción de la plata con la presión parcial de ozono

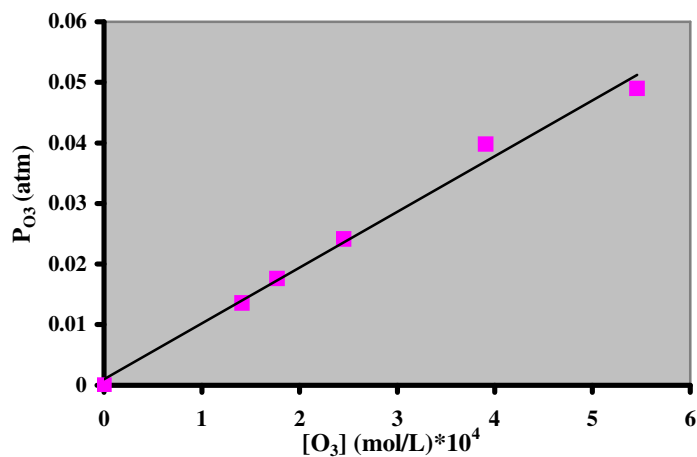


Figura 41. Relación entre la presión parcial de ozono del gas de entrada al sistema de reacción y la concentración de ozono en el medio.

Estos resultados son coherentes con una reacción controlada por el transporte de ozono en la interfase gas-líquido, en la que la velocidad de extracción aumenta linealmente con la concentración de ozono de acuerdo con la ecuación [46]. Los coeficientes de transferencia de materia así calculados para cada una de las presiones, presentan valores muy similares como puede observarse en la figura 42, en la que aparecen representados estos coeficientes frente a la concentración de ozono, la tabla 18 recoge los valores.

Tabla 18. Valores de las constantes de transporte para distintas concentraciones de ozono.

$[O_3]$ (mol/L) * 10^4	k_t (m/s) * 10^5
5.45	6.6
3.91	6.8
2.45	6.2
1.77	6.6
1.41	3.0*
* Este valor tan bajo, puede ser probablemente la consecuencia de operar a una intensidad excesivamente baja, fuera del intervalo de trabajo recomendado para el ozonizador usado	
Media de k_t (sin considerar el último punto)	6.6

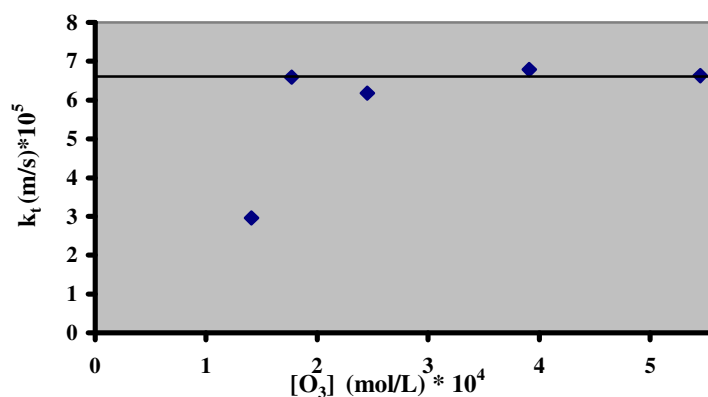


Figura 42. Dependencia de los coeficientes de transferencia de materia con la concentración de O_3

4. Efecto de la temperatura

El estudio del efecto temperatura se realizó en el rango comprendido entre 11-61°C. Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Lámina de plata de 21.1 cm² de superficie
 Volumen de solución: 500 cm³
 Temperatura: 11°C, 25°C, 42°C, 50°C, 60°C i 61°C
 [H₂SO₄]: 0.25M
 Caudal de gases: 21.5 L/h
 P_{O₃}: 0.049 atm; P_{O₂}: 0.95 atm
 Velocidad de agitación: 700 min⁻¹

Los datos experimentales para las diversas temperaturas ensayadas aparecen agrupados en la tabla 19. La figura 43 muestra los moles de Ag lixiviados por unidad de superficie de la lámina frente el tiempo en las diferentes condiciones de temperatura.

Tabla 19. Moles de Ag lixiviados por unidad de superficie a diferentes tiempos y para las distintas temperaturas.

tiempo (min)	(moles Ag/ m ²) *10					
	11°C	25°C	42°C	50°C	60°C	61°C
0	0	0	0	0	0	0
15	0.41	0.42	0.38	0.34	0.20	0.33
30	0.78	0.76	0.71	0.65		0.61
32					0.38	
45	1.14	1.13	1.04	0.98	0.62	0.90
60	1.56	1.48	1.34	1.33	0.94	1.18
81					1.30	
90		2.18	2.13			
94	2.33			2.20		1.80
100					1.63	
120	2.97	2.94	2.77	2.89	2.01	2.35

La velocidad de lixiviación de la plata, expresada en moles/(m² s), se calculó mediante el análisis por regresión lineal de las series de los valores obtenidos a las diferentes temperaturas, las correspondientes rectas se muestran en la figura 43.

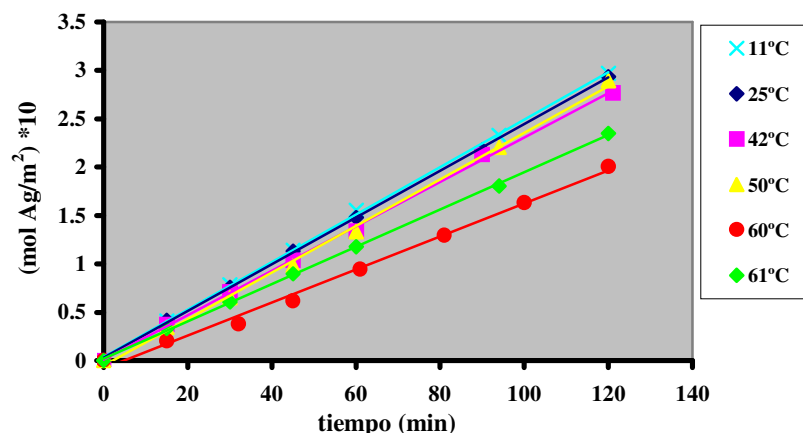


Figura 43. Moles de Ag lixiviados por unidad de superficie con el tiempo a distintas temperaturas

En la figura 44 se ha representado la evolución de las velocidades específicas de Ag con la temperatura. Los resultados parecen indicar que no existe efecto significativo sobre la velocidad de disolución de Ag a temperaturas inferiores a 50°C, mientras que por encima de esta temperatura la velocidad experimenta una clara disminución. En la tabla 20 se agrupan los valores de velocidades obtenidos a las distintas temperaturas de trabajo, junto con las constantes cinéticas y las concentraciones de ozono en el medio

Tabla 20. Valores de las constantes de transporte, concentraciones de ozono y velocidades de lixiviación de la plata a diferentes temperaturas.

Temperatura (°C)	(moles Ag/(m ² s)) * 10 ⁵	k _t (m/s) * 10 ⁵	[O ₃] (mol/L) * 10 ⁴
11	4.10	4.80	8.54
25	4.03	7.46	5.40
42	3.83	12.2	3.13
50	4.02	13.6	2.95
60	3.05	13.7	2.23
61	3.22	14.2	2.27

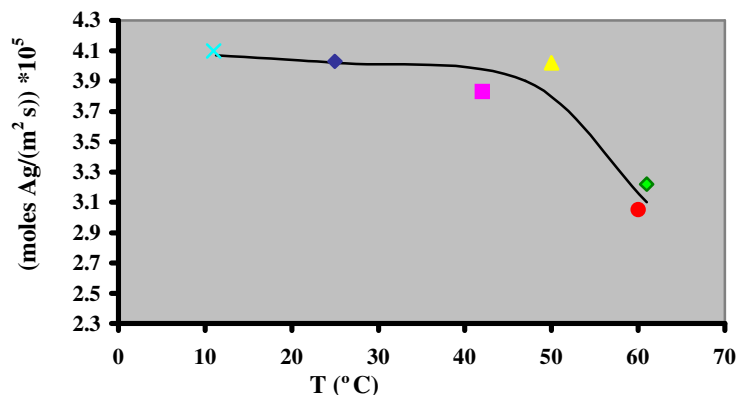


Figura 44. Efecto de la temperatura en la velocidad de lixiviación de la plata

Los coeficientes de transferencia de materia se incrementan con la temperatura de acuerdo con la ecuación de Arrhenius [35] (figura 46). Sin embargo, tratándose de un control por difusión, la dependencia es pequeña.

Contrariamente, la concentración de ozono en el medio, de por sí baja, experimenta una disminución notable con la temperatura, como muestra la figura 45. La velocidad de lixiviación de la plata es la combinación de estos dos efectos contrapuestos, según la ecuación [46], siendo el efecto global la disminución de la velocidad a altas temperaturas, condiciones en las que el ozono experimenta una reducción significativa de solubilidad en el medio.

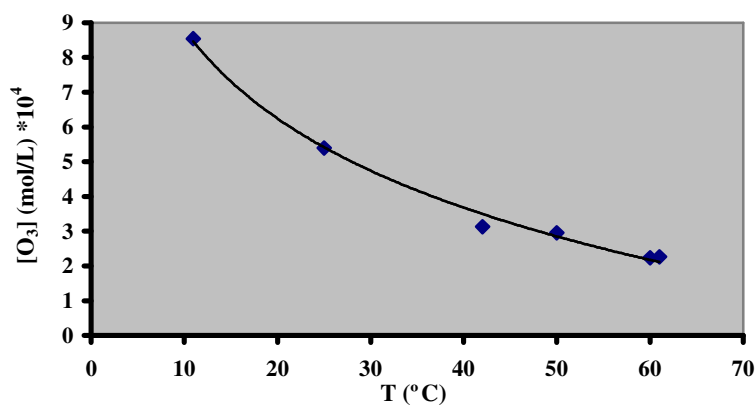


Figura 45. Evolución de la concentración de ozono en solución con la temperatura (en ausencia de Ag)

A partir de las temperaturas y de los coeficientes de transferencia de materia obtenidos para las mismas, se procedió al cálculo de la energía de activación de la reacción de la plata con ozono según la ecuación [35] de Arrhenius.

La figura 46 muestra la representación de Arrhenius. Si se considera una dependencial lineal, la energía de activación resultante en el intervalo 11-61°C, es de 17 kJ/mol (4.1 kcal/mol), este valor inferior a 20 kJ/mol (5 kcal/mol) confirmaría el control por transporte de la velocidad de lixiviación de la plata. No obstante, la dependencia no es estrictamente lineal, observándose un ligero aumento de pendiente a temperaturas < 30°C, lo que sugiere que en estas condiciones podría existir un control de tipo mixto pero con transporte predominante.

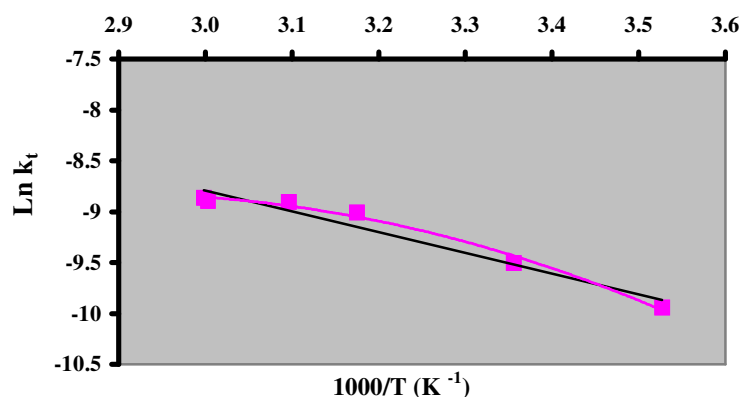


Figura 46. Representación de Arrhenius para la lixiviación de Ag

5. Efecto de la concentración de ácido

Asimismo, se estudió el efecto de la acidez en el rango de concentraciones de sulfúrico de 0.01M a 1M, por lo tanto en condiciones de exceso de protones pero evitando trabajar a concentraciones excesivamente altas, de fuerte impacto ambiental. Las condiciones experimentales del estudio fueron:

Lámina de plata de 21.1 cm² de superficie
 Volumen de solución: 500 cm³
 Temperatura: 24±1°C
 [H₂SO₄]: 0.01M, 0.05M, 0.075M, 0.25M, 0.3M, 0.6M y 1M
 Caudal de gases: 21.5 L/h
 P_{O₃}: 0.049 atm; P_{O₂}: 0.95 atm
 Velocidad de agitación: 700 min⁻¹

La tabla 21 recoge los resultados obtenidos para las diferentes concentraciones de ácido ensayadas. En la figura 47 se han representado estos valores frente el tiempo de lixiviación.

La velocidad de lixiviación de la plata, expresada en moles/(m² s), se calculó mediante el análisis por regresión lineal de las series de los valores obtenidos a las diferentes concentraciones de ácido. Las rectas se muestran en la figura 47.

Tabla 21. Moles de Ag lixiviados por unidad de superficie a diferentes tiempos y a diferentes condiciones de acidez.

tiempo (min)	(moles Ag/ m ²)*10						
	0.01 M	0.05 M	0.075 M	0.25 M	0.3 M	0.6 M	1 M
0	0	0	0	0	0	0	0
15	0.44	0.43	0.45	0.42	0.50	0.36	0.31
30	0.82	0.91	0.81	0.76	0.90	0.66	0.60
45	1.23	1.34	1.22	1.13	1.30	1.01	0.92
60	1.66	1.69	1.62	1.48	1.66	1.28	1.18
90	2.53	2.60	2.45	2.18	2.66	1.92	1.85
120	3.36	3.56	3.21	2.94	3.59	2.64	2.54

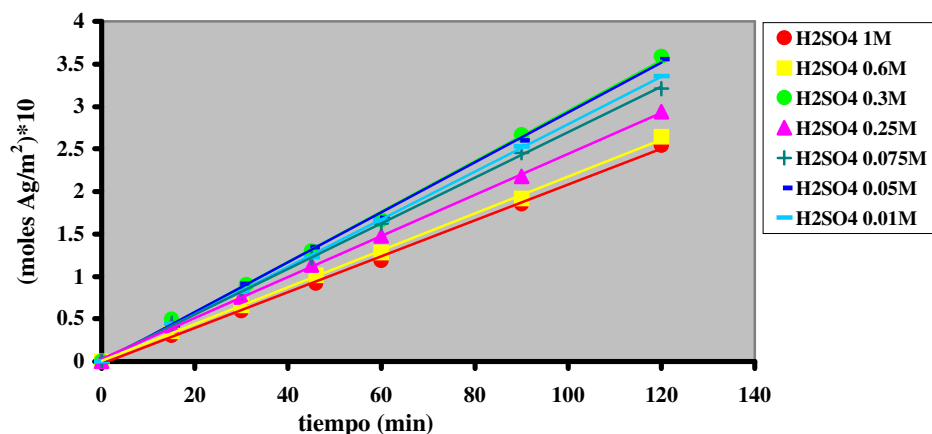


Figura 47. Efecto de la concentración de H_2SO_4 en la velocidad de lixiviación de la plata

En condiciones de baja acidez, no existe efecto sobre la velocidad de extracción de la plata, mientras que cuando se opera a concentraciones de sulfúrico superiores ésta disminuye ligeramente. En las condiciones estudiadas el intervalo de acidez óptimo sería 0.01-0.3M.

La disminución de la velocidad de extracción de la plata a altas concentraciones de sulfúrico es principalmente debida a la reducción de la concentración de ozono en el medio y al probable aumento de la viscosidad de la solución. En la tabla 22 se muestran los valores de las constantes de transporte y las concentraciones de ozono en el medio, para las concentraciones de ácido estudiadas. Como puede observarse en la figura 48 las constantes de transporte casi no se ven afectadas por la variación de la concentración de ácido.

Tabla 22. Concentración de ozono estable a diferentes concentraciones de sulfúrico, valores de las constantes de transporte y las velocidades de lixiviación para dichas concentraciones de ácido.

$[H_2SO_4]$ (M)	(moles Ag/(m ² s)) * 10 ⁵	$[O_3]_{sta}$ (mol/L) * 10 ⁴	k_t (m/s) * 10 ⁵
0.01	4.70	5.45	8.63
0.05	5.04	5.55	9.09
0.075	4.50	5.59	8.05
0.25	4.06	5.40	7.52
0.3	4.97	5.63	8.83
0.6	3.64	5.00	7.28
1	3.54	4.36	8.13

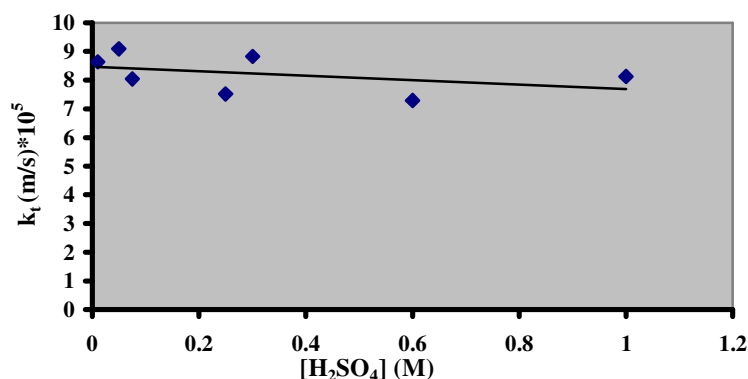


Figura 48. Dependencia de las constantes de transporte con la concentración de sulfúrico

6. Efecto de bajas concentraciones de ácido

Se realizó un estudio adicional para determinar el efecto de trabajar en condiciones de muy baja acidez ($[H^+] < 10^{-2} M$) sobre la velocidad de lixiviación de la plata, en estas condiciones el protón estaría en competencia con el ozono como reactivo limitante o bien sería el reactivo limitante. Para asegurar un nivel constante de acidez (necesario cuando se opera a tan bajas concentraciones de ácido), se adicionaron pequeñas cantidades de ácido a medida que se incrementaba el pH como consecuencia del consumo de ozono. El control de la acidez se realizó mediante un pH-metro. Las condiciones de trabajo fueron:

Lámina de plata de 21.1 cm² de superficie

Volumen de solución: 500 cm³

Temperatura: 24±1°C

pH= 2.1, 3.05, 4.05 y 5.9

Caudal de gases: 21.5 L/h

P_{O₃}: 0.049 atm; P_{O₂}: 0.95 atm

Velocidad de agitación: 900 min⁻¹

Para determinar el umbral de acidez en el que es posible trabajar sin una disminución significativa de la velocidad de lixiviación de la plata, se realizaron cuatro experimentos a distintos pH. Los resultados se han agrupado en la tabla 23, la figura 49 muestra los moles de plata lixiviados por unidad de superficie frente al tiempo a los diferentes pH.

Tabla 23. Moles de Ag lixiviados por unidad de superficie a diferentes tiempos para las distintas condiciones de pH.

tiempo (min)	(moles Ag/ m ²) *10 ²			
	pH=2.1	pH=3.05	pH=4.05	pH=5.9
0	0	0	0	0
15	4.2	3.2	2.5	0.51
30	8.3	6.3	4.7	0.75
45	12.3	9.4	6.8	1.3
60	17.0	12.8	9.8	1.6
90	24.6	19.0		2.06
120	34.2	26.1		2.59

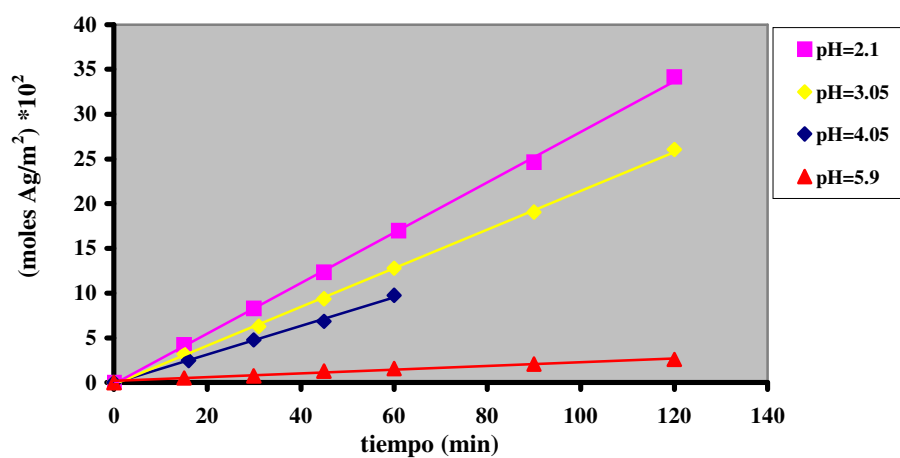
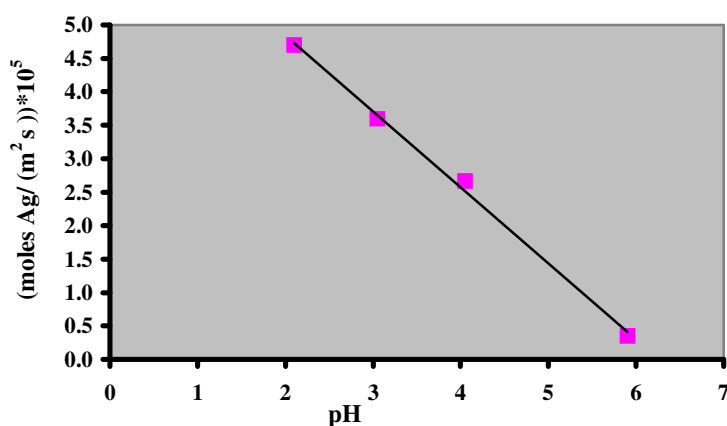


Figura 49. Efecto de bajas concentraciones de ácido en la velocidad de lixiviación de la plata

Como puede observarse en la tabla 24 y en la figura 50 -en la que se ha representado la evolución de las velocidades específicas de la plata frente al pH- a partir de pH 2.1 la velocidad de lixiviación disminuye linealmente al aumentar el pH del medio. Al aumentar el pH por encima de 2.1, el nivel de protones en el medio está próximo o por debajo a la concentración óptima (estequiométrica) necesaria para la lixiviación de la plata y la concentración de protón pasa a ser la etapa limitante del proceso, provocando su disminución una reducción paulatina de la velocidad de extracción de la plata.

Tabla 24. Velocidades de lixiviación de la plata para diferentes condiciones de pH.

pH	(moles Ag/(m ² s))*10 ⁵
2.1	4.70
3.05	3.60
4.05	2.67
5.9	0.35

**Figura 50.** Efecto del pH en la velocidad de lixiviación de la plata

A $\text{pH} > 4$ se observó la formación de una capa negra sobre la lámina de plata. Los residuos de lixiviación del estudio de pH se caracterizaron por microscopía electrónica de scanning acoplada a EDS, para confirmar la posible presencia del producto precipitado en la constitución de la capa.

Las figuras 51 y 52 muestran el residuo de lixiviación de la plata a pH 2.1 y 3.05 respectivamente. La figura 53 y la figura 54 corresponden a la capa formada a $\text{pH}=4.05$, la cual presenta unas características completamente diferentes a las del correspondiente sustrato, tal como muestra la figura 55.

Como puede observarse la capa está constituida por cristales de geometría regular (figura 54) mientras que el sustrato es de características similares a las láminas de plata atacadas a pH 2.1 y 3.05. La figura 56 presenta la imagen de una zona intermedia entre el sustrato y la superficie recubierta de precipitado.

El mismo comportamiento se observa en el ataque de la lámina a pH=5.9, la formación de una capa (figura 57) y un sustrato de características similares al correspondiente al ataque a pH=4.05 (figura 58). La figura 59 muestra una imagen de la zona intermedia entre el sustrato y la superficie recubierta de precipitado a este pH. Igualmente, se realizó un análisis de DRX para determinar la naturaleza de la capa formada. El espectro indicó una constitución base Ag_2O_2 y pequeñas cantidades de Ag_2O tal como se muestra en la figura 60.

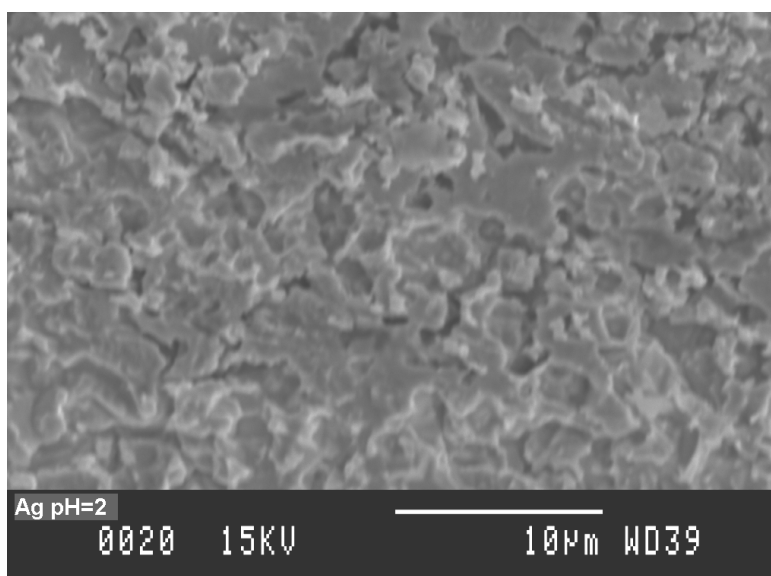


Figura 51. Superficie de la lámina de plata atacada a pH=2.1 (SE)

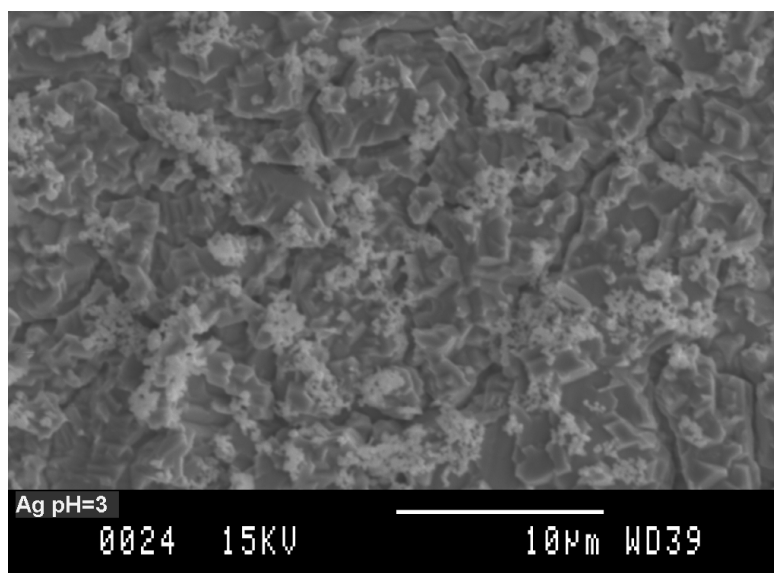


Figura 52. Superficie de la lámina de plata atacada a pH=3.05 (SE)

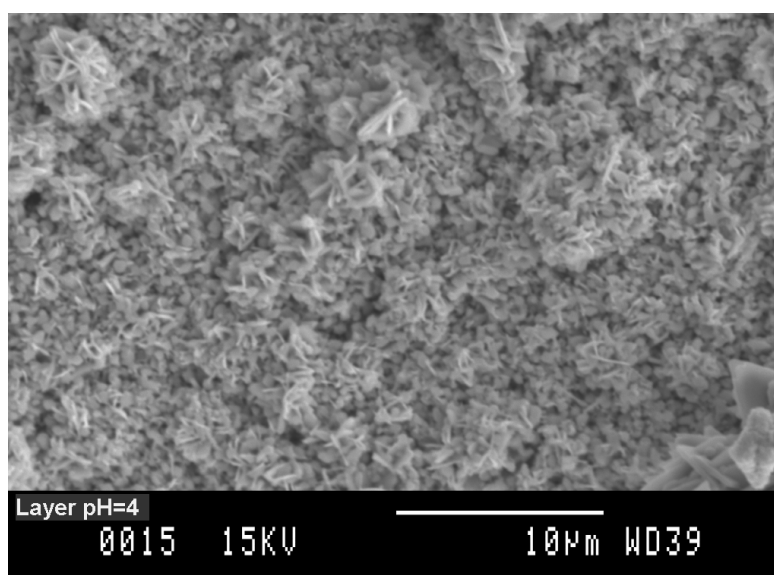


Figura 53. Imagen de la capa formada sobre la lámina de plata atacada a pH=4.05 (SE)

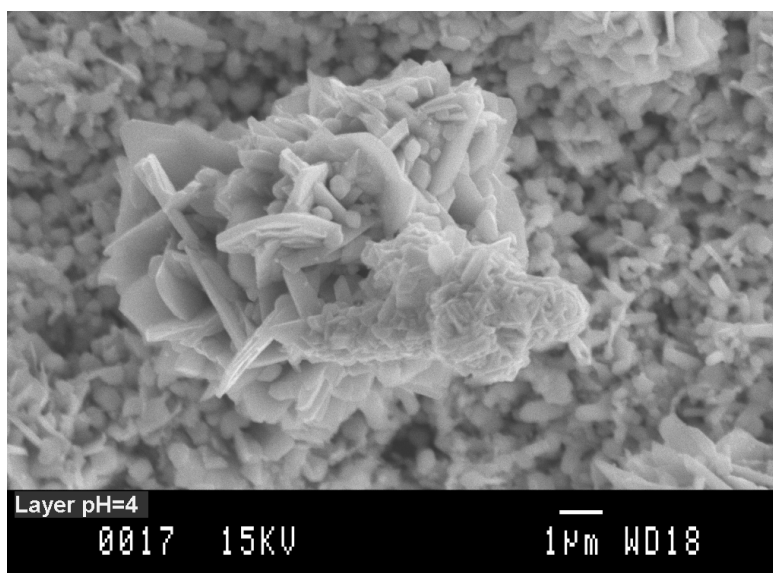


Figura 54. Detalle de uno de los clusters cristalinos que componen la capa de la figura 53 (SE)

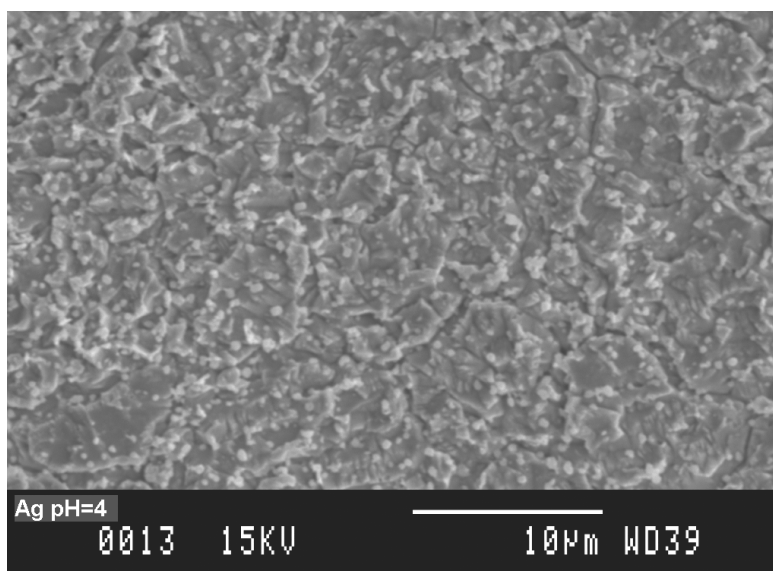


Figura 55. Superficie de la lámina de plata atacada a pH=4.05 (SE)

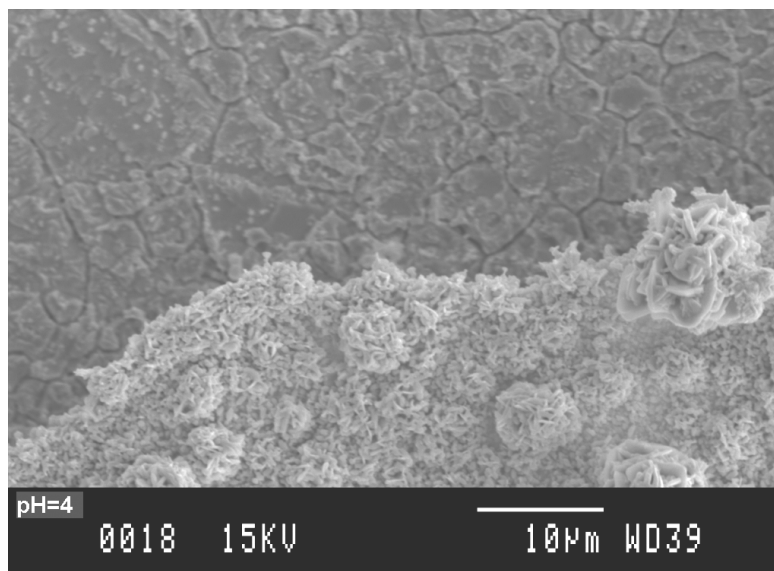


Figura 56. Superficie de la lámina de plata y capa depositada sobre en el ataque a pH=4.05 (SE)

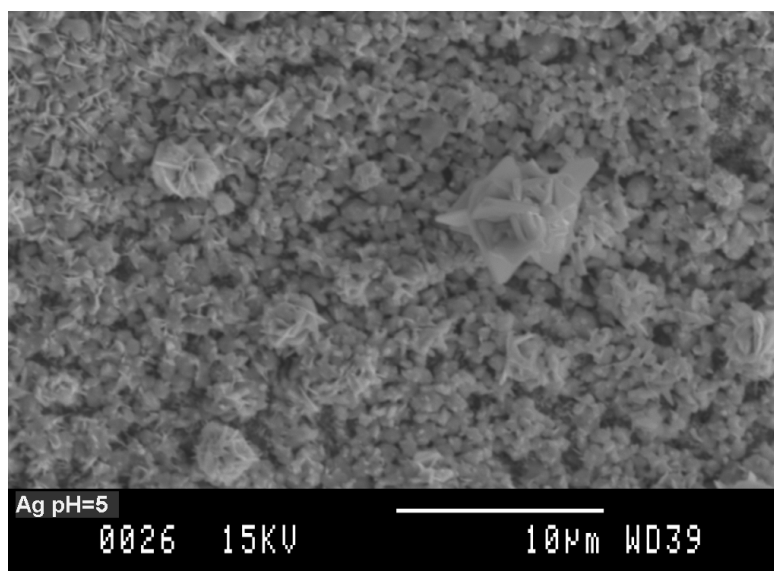


Figura 57. Imagen de la capa formada sobre la lámina de plata atacada a pH=5.9 (SE)

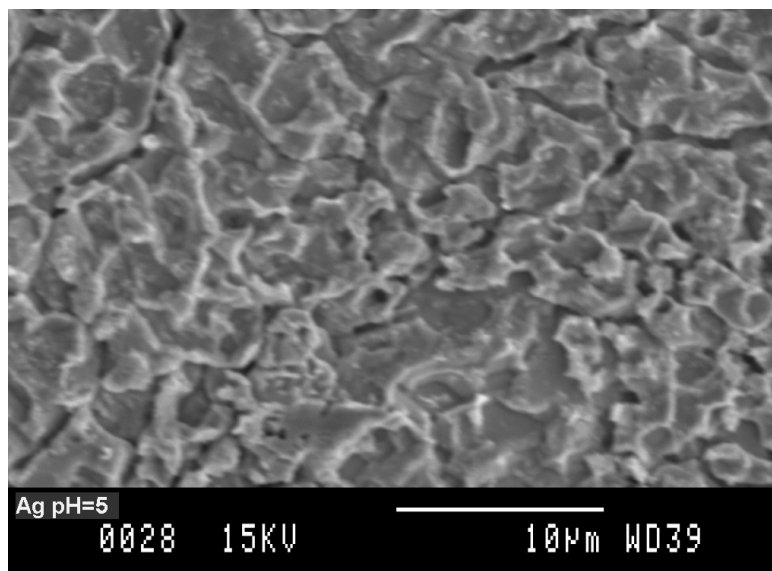


Figura 58. Superficie de la lámina de plata atacada a pH=5.9 (SE)

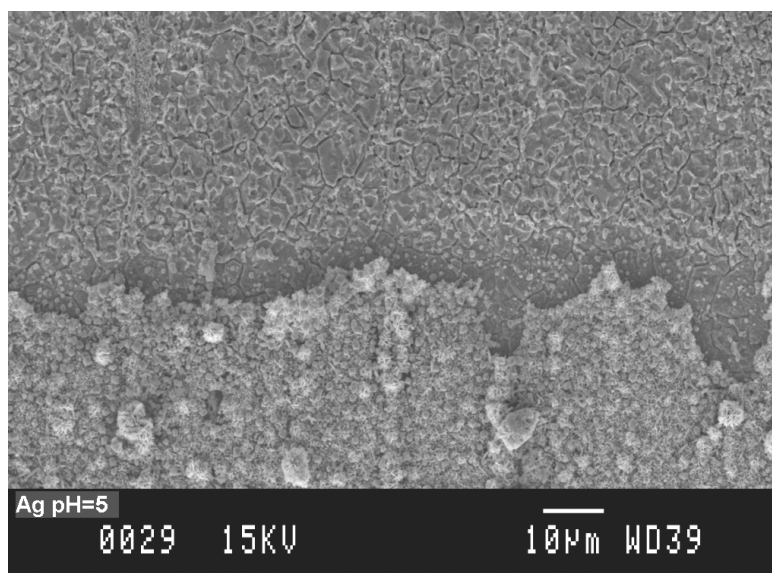


Figura 59. Superficie de la lámina de plata y capa depositada sobre en el ataque a pH=5.9 (SE)

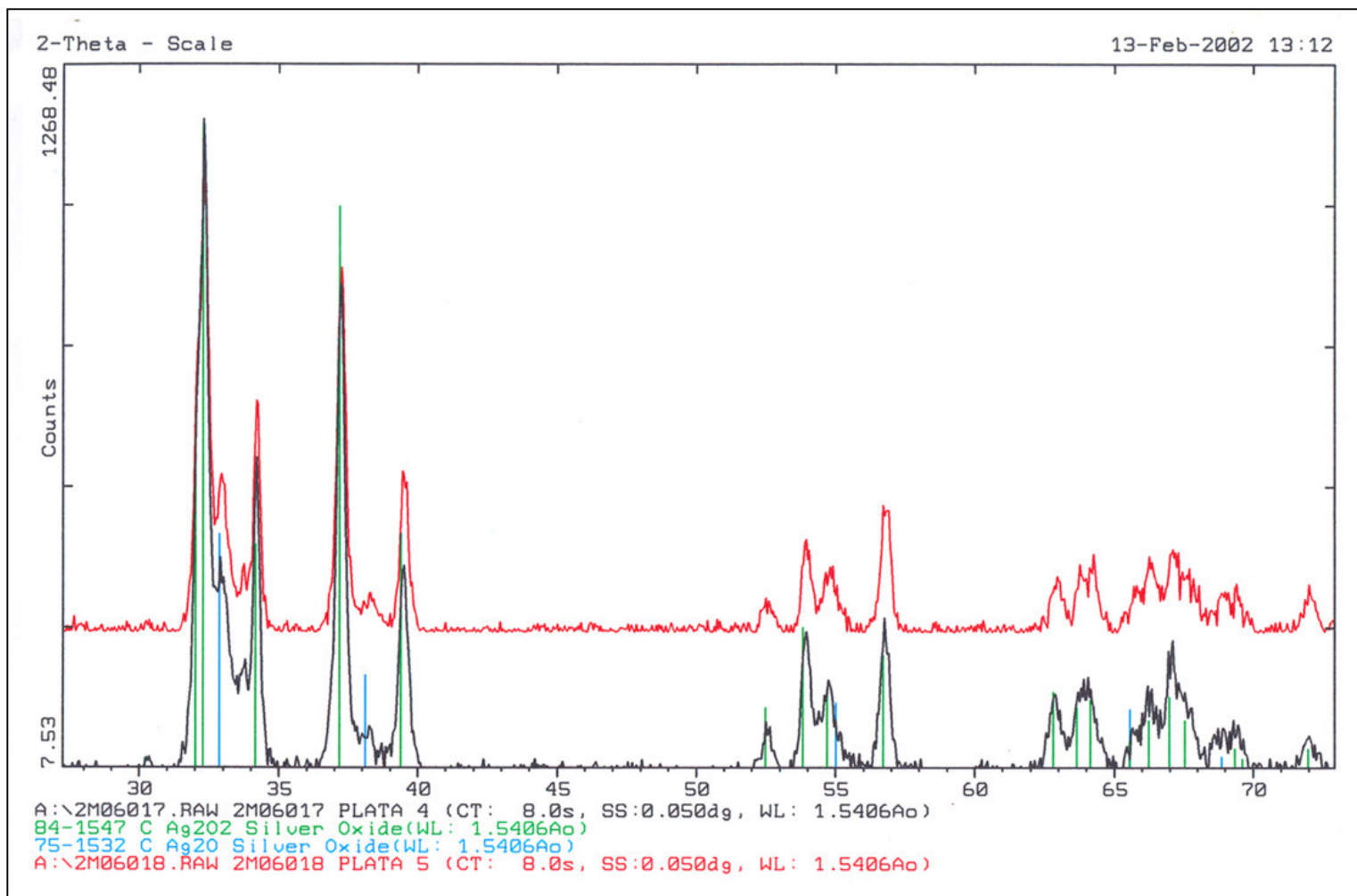


Figura 60. Espectro de DRX de la capa formada sobre la lámina de plata a pH=4.05 (línea negra) y 5.9 (línea roja).

7. Mecanismo general de lixiviación

De los resultados experimentales precedentes, se propone un mecanismo general de tipo electroquímico con control por transporte de reactantes. Se asume que la lixiviación de la plata ocurre con formación de áreas o sitios anódicos y catódicos⁽¹⁰⁾, tal como muestra el esquema de la figura 61.

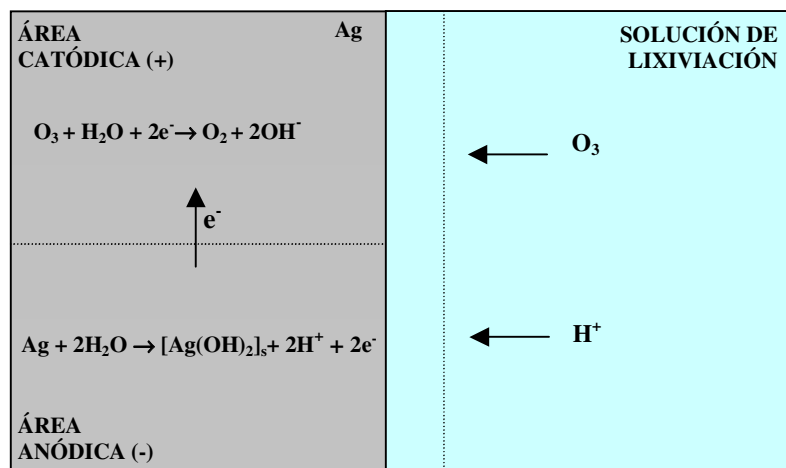
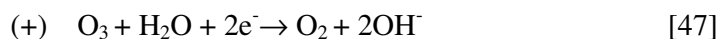
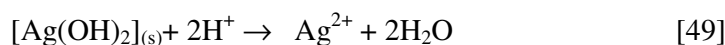
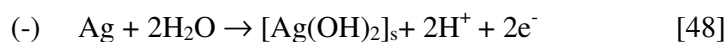


Figura 61. Esquema del proceso electroquímico de la lixiviación de la plata con ozono

El proceso catódico puede escribirse:



El proceso anódico consistiría en la oxidación de la plata a especies hidroxiladas adsorbidas en el sólido, seguido de su disolución a través de los iones H^+ que difunden de la solución a la interfase.



La velocidad de transporte de ozono:

$$v_+ = k_{\text{O}_3} [\text{O}_3] A_+ \quad [50]$$

La velocidad de transporte de ión H^+

$$v_- = k_{H^+} [H^+] A_- \quad [51]$$

Dónde:

v_+ : velocidad catódica (moles/s)

v_- : velocidad anódica (moles/s)

A_+ : área catódica (m^2)

A_- : área anódica (m^2)

A : área total (m^2)

$[O_3]$: concentración de moles de ozono (moles/ m^3)

$[H^+]$: concentración de ión hidronio (moles/ m^3)

k_{O_3} : constante de transporte de ozono (catódica) (m/s)

k_{H^+} : constante de transporte del protón (anódica) (m/s)

En estado estacionario:

Velocidad catódica = velocidad anódica = 1/2 velocidad de transporte del ion H^+

$$k_{O_3} [O_3] A_+ = 1/2 k_{H^+} [H^+] A_- \quad [52]$$

Como el área total es:

$$A = A_+ + A_-$$

$$A_+ = \frac{A k_{H^+} [H^+]}{2 k_{O_3} [O_3] + k_{H^+} [H^+]} \quad [53]$$

La velocidad de lixiviación de la plata resulta:

$$\text{Velocidad} = \frac{A k_{O_3} k_{H^+} [O_3] [H^+]}{2 k_{O_3} [O_3] + k_{H^+} [H^+]} \quad [54]$$

- ♣ Si $[H^+] \gg [O_3]$, como es el caso de la mayoría de los experimentos realizados para el estudio cinético de la plata:

$$\text{Velocidad de lixiviación de la plata} = k_{O_3} [O_3] A \quad [55]$$

Tal como se ha observado experimentalmente a concentraciones de protones superiores a 10^{-3} M. Dicha ecuación se corresponde totalmente con la ecuación [46] empleada para el cálculo de las constantes cinéticas.

Sin embargo, a concentraciones inferiores a 10^{-3} M, la $[H^+]$ es del mismo orden de magnitud que la concentración de ozono. La ecuación [54] implica que el efecto de $[H^+]$ se manifestará como un orden de reacción respecto a H^+ creciente (<1) al disminuir $[H^+]$.

- ♣ Finalmente cuando $[O_3] \gg [H^+]$

$$\text{Velocidad de lixiviación de la plata} = 1/2 k_{H^+} [H^+] A \quad [56]$$

Esta situación se presentará a $pH > 4$. No obstante, a partir de $pH > 4$, los resultados experimentales indican que las especies hidroxiladas de plata evolucionan a capas cristalinas de peróxido.

