

## CAPÍTULO II

### DESARROLLO EXPERIMENTAL

#### II.1. APARATO DE LIXIVIACIÓN

##### II.1.1. Equipo de ozonización

Para la producción de ozono se utilizó un ozonizador comercial (Edwin Sander 301.7) cuyo esquema se incluye en la figura 19. El caudal y presión de entrada de oxígeno seco, procedente de un cilindro, se midieron respectivamente con un rotámetro y un manómetro en la entrada del aparato.

Este modelo de ozonizador contiene 19 electrodos tubulares refrigerados por una corriente de agua procedente de un aparato refrigerador termostatzado a 5°C. Cada electrodo (figura 20) consiste en un tubo de vidrio externo, conectado a tierra, que actúa de dieléctrico y un electrodo cilíndrico interno de aluminio conectado a alta tensión (7 kV). El oxígeno pasa a través de la corona formada entre ambos electrodos y la descarga silenciosa producida lo convierte parcialmente en ozono.

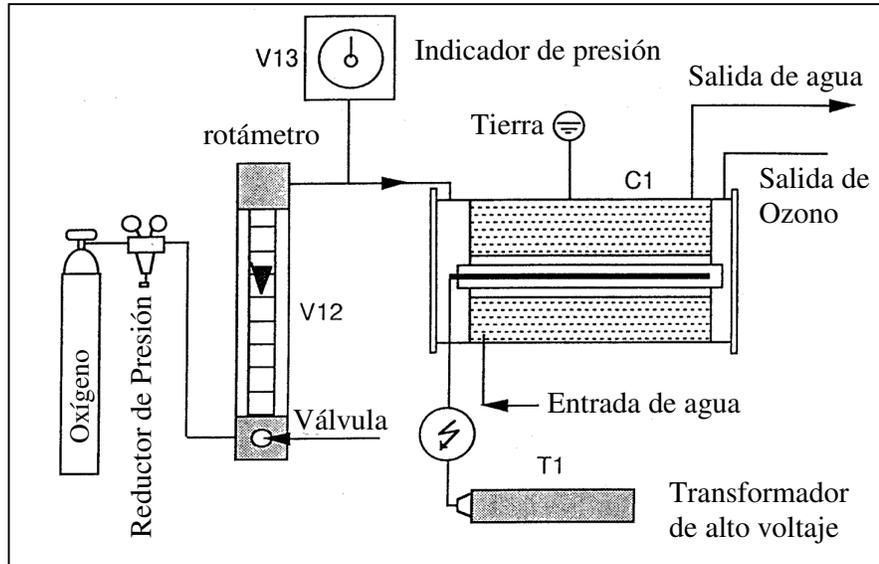
Dependiendo de las condiciones de operación del equipo (figuras 21 y 22) pueden obtenerse distintas concentraciones de ozono en el gas así como distintas capacidades de producción. Operando con una intensidad de corriente de 0.5 A (figura 22) se obtiene la máxima producción relativa (100%). En estas condiciones, si el caudal de entrada de oxígeno es bajo se obtiene la máxima concentración de O<sub>3</sub> en el gas y la mínima productividad. Contrariamente si el caudal de entrada es alto, se obtiene la mínima concentración de O<sub>3</sub> en el gas y la máxima productividad (figura 21).

Como que los caudales de oxígeno necesarios para un correcto funcionamiento de aparato (mínimo 60 L/h) son excesivos para los sistemas de reacción utilizados, el gas de salida es regulado, tomándose sólo una parte del caudal original (usualmente 1/3) como entrada al sistema de reacción. El caudal de entrada al reactor se mide con otro rotámetro cuyo calibrado se da en la figura 23.

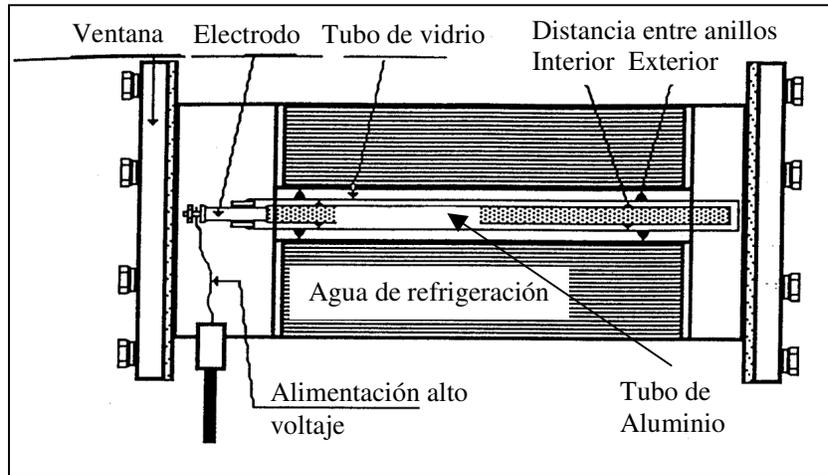
Las condiciones en las que el sistema de generación de ozono operó en la mayoría de experimentos fueron:

- ♣ Caudal de O<sub>2</sub> de entrada al ozonizador: 60 L/h
- ♣ Presión de O<sub>2</sub> de entrada al ozonizador: 1 atm
- ♣ Intensidad de trabajo: 0.45A
- ♣ Concentración nominal de O<sub>3</sub> en el gas de salida: 97.1 g O<sub>3</sub>/m<sup>3</sup>
- ♣ Capacidad nominal de producción: 5.83 g O<sub>3</sub>/h (60L/h)
- ♣ Presión parcial (nominal) de O<sub>3</sub> (24°C): 0.049 atm
- ♣ Caudal del gas a la entrada del sistema de reacción (q): 21.5 L/h

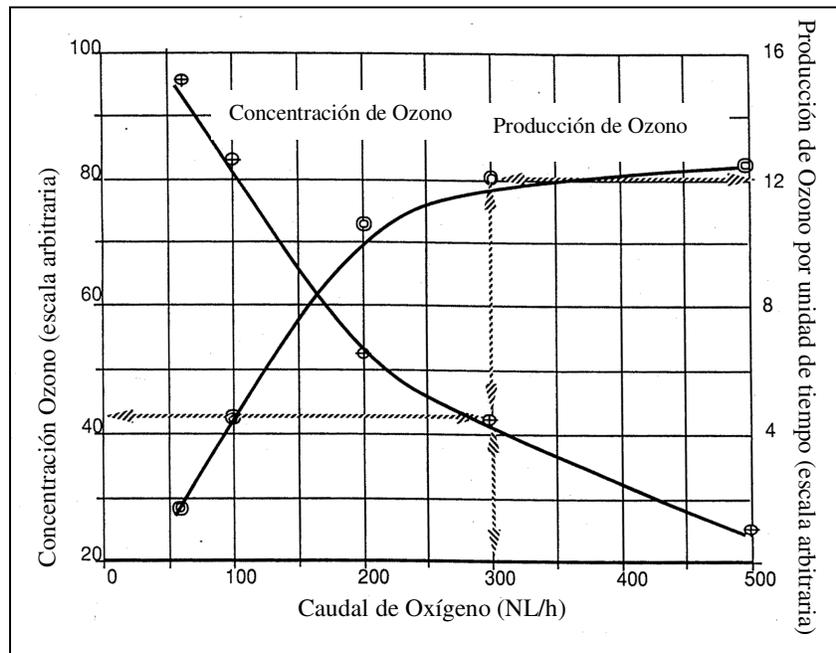
Cuando el estudio particular de algunas variables requirió de otras condiciones, éstas se indican junto a los datos experimentales.



**Figura 19.** Esquema del ozonizador Erwin Sander 301.7



**Figura 20.** Esquema de los electrodos de descarga



**Figura 21.** Concentración nominal de ozono en el gas y capacidad de producción en función del caudal de oxígeno de entrada para una intensidad de corriente de 0.45A

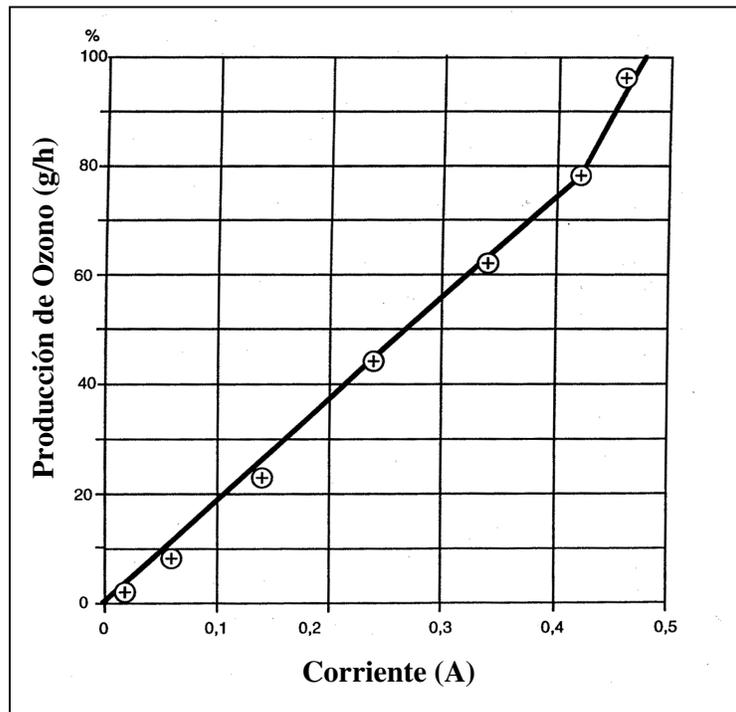


Figura 22. Producción relativa de ozono en función de la intensidad de corriente

Número de tubo: 082-03G  
 Material del flotador: Cristal (G)  
 Densidad del flotador: 2.53 g/mL  
 Fluido de medida: O<sub>2</sub> Condiciones estándar  
 Lecturas de escala en el centro del flotador

Lecturas Escala	Caudal (mL/min)	Caudal (L/h)
150	772	46.32
140	729	43.74
130	668	40.08
120	630	37.80
110	585	35.10
100	533	31.98
90	484	29.04
80	430	25.80
70	375	22.50
60	317	19.02
50	259	15.54
40	200	12.00
30	143	8.58
20	90	5.40
10	40	2.40
0	0	0.00

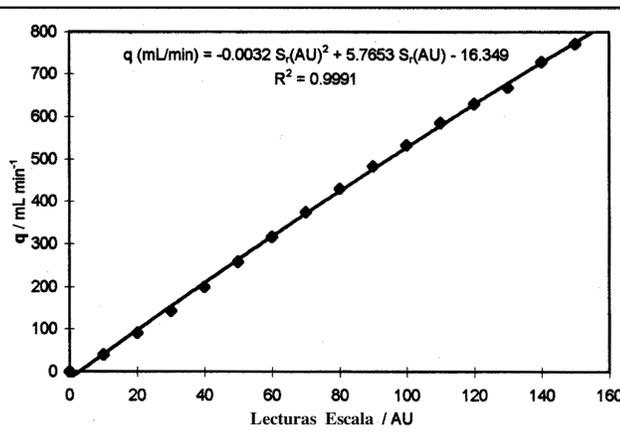


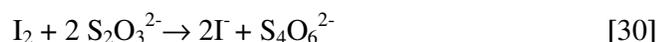
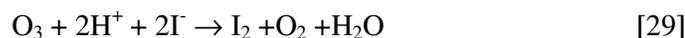
Figura 23. Calibrado del rotámetro para la mezcla O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> a la entrada del reactor

### II.1.2. Calibrado del caudal másico de ozono y medida de la concentración de ozono en el medio

#### Determinación del caudal másico

Para el calibrado del caudal másico de ozono utilizado en los distintos experimentos, se empleó el dispositivo de la figura 25. En el reactor (9) se colocó el mismo volumen de agua que se utilizaría en los experimentos de lixiviación realizados para la determinación estequiométrica mediante el método indirecto por diferencia (500 cm<sup>3</sup>). Después de estabilizar el caudal O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> durante 15 minutos en la solución acuosa, se conectó al reactor el frasco 11 el cual contenía una solución (500 cm<sup>3</sup>) de adsorción de yoduro de potasio tamponada (KI 0.5M, Na<sub>2</sub>HPO<sub>4</sub>, 36.5 g/L, KH<sub>2</sub>PO<sub>4</sub> 18 g/L).

Se tomaron muestras de 5 cm<sup>3</sup> de la solución de adsorción a diferentes tiempos y se valoraron con una solución 0.1 M de tiosulfato de sodio. Las reacciones que suceden son:

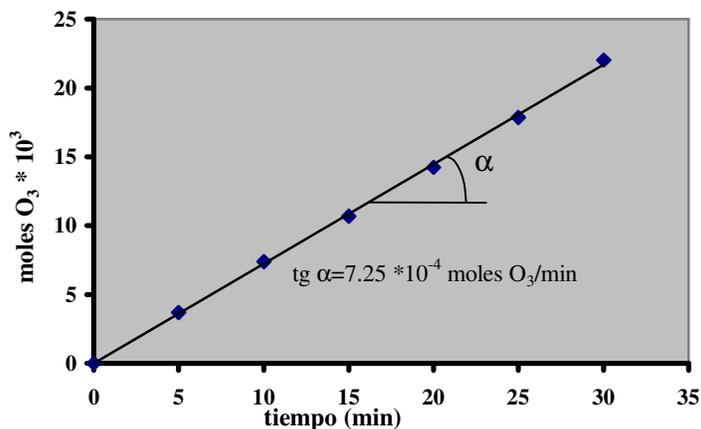


La tabla 6 y la figura 24 recogen un ejemplo de la determinación del caudal másico en las condiciones de trabajo más habituales.

**Tabla 6.** Determinación del caudal másico de ozono (24°C, P<sub>O<sub>3</sub></sub>: 0.049 atm., q: 21.5 L/h)

Tiempo (min)	Volumen solución S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> 0.1M (cm <sup>3</sup> )	Moles O <sub>3</sub> absorbidos
5	0.74	3.7 * 10 <sup>-3</sup>
10	1.48	7.4 * 10 <sup>-3</sup>
15	2.14	10.7 * 10 <sup>-3</sup>
20	2.85	14.3 * 10 <sup>-3</sup>
25	3.59	18.0 * 10 <sup>-3</sup>
30	4.40	22.0 * 10 <sup>-3</sup>
Caudal másico: 7.25*10 <sup>-4</sup> moles O <sub>3</sub> /min (3.48 * 10 <sup>-2</sup> gO <sub>3</sub> /min)		
Volumen solución KI 0.5M: 5cm <sup>3</sup>		

La gráfica de la figura 24 muestra como se obtuvo el valor del caudal másico a partir de la pendiente de los moles de ozono absorbidos por la solución de yoduro a diferentes tiempos.



**Figura 24.** Ejemplo de calibrado del caudal másico de ozono (24°C,  $P_{O_3}$ : 0.049 atm,  $q$ : 21.5 L/h)

Para las distintas condiciones de trabajo, la presión parcial de ozono se determinó a partir de la relación del caudal másico de ozono y el caudal de gas a la entrada del sistema de reacción.

### Determinación de la concentración de ozono

Para la determinación de la concentración de ozono en los diferentes medios de estudio se empleó el dispositivo de la figura 25 ó de la figura 29 dependiendo del tipo de reactor empleado.

En este estudio, la mayoría de experimentos se realizaron con un reactor de fondo plano agitado (figura 29). En el reactor (10) se colocaron 500 cm<sup>3</sup> del líquido del cual se pretendía estudiar la concentración de ozono admitida y se suprimió el frasco (17) correspondiente a la solución de absorción de KI). Después de mantener un caudal O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> constante -previamente calibrado- durante 5 minutos, se tomaron muestras de líquido del reactor a diferentes tiempos mediante un émbolo hermético de vidrio (55 cm<sup>3</sup>).

El contenido del émbolo se mezcló con una solución de absorción de KI 0.05M (5 cm<sup>3</sup>), manteniendo el tubo de expulsión sumergido 2 cm en la solución de absorción. Para evitar pérdidas de ozono, se aspiró la solución de absorción dentro del émbolo. El yodo liberado se valoró finalmente con una solución de tiosulfato sódico 0.01M.

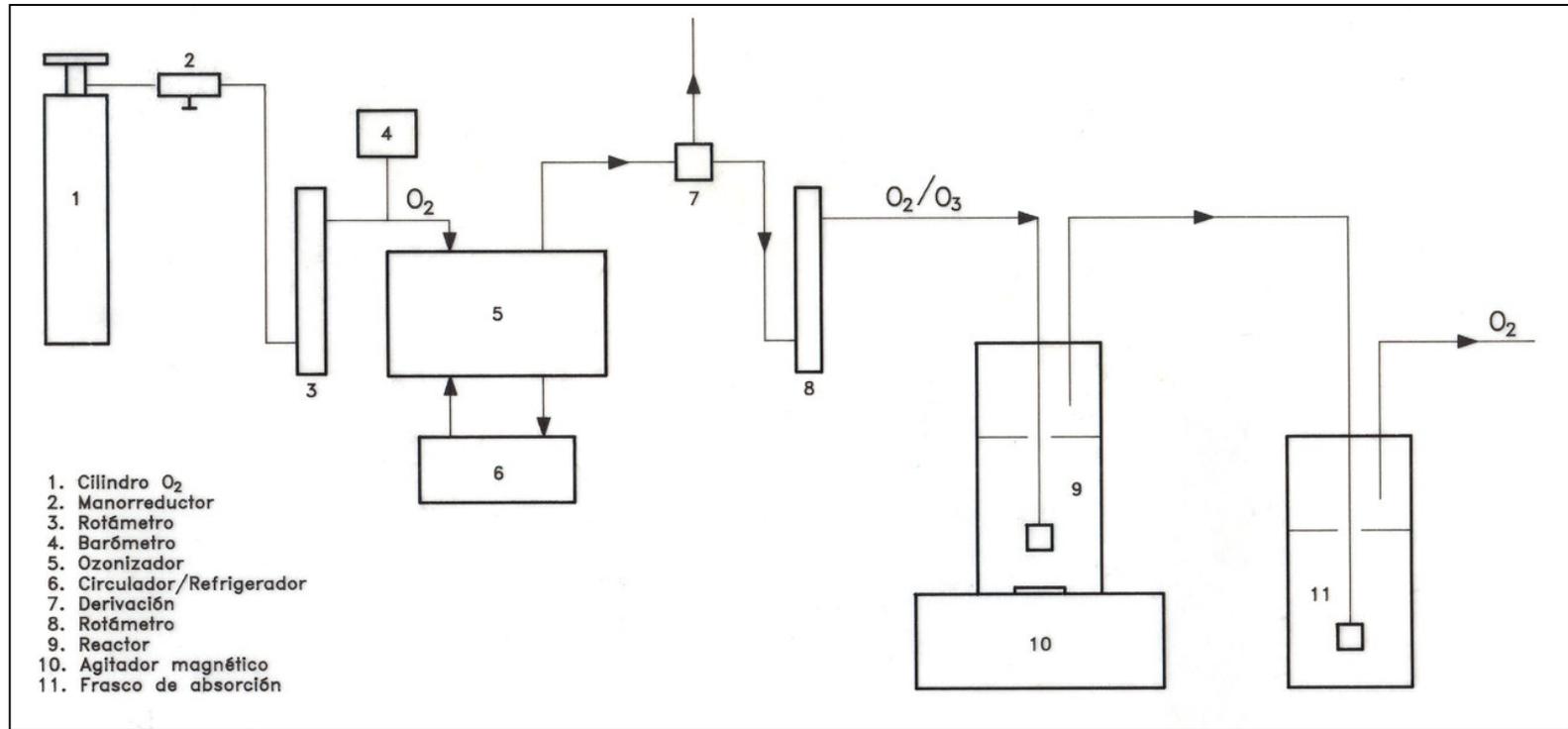
De los datos de la tabla 7, donde se muestra la concentración de  $O_3$  en  $H_2SO_4$  0.25M, se deduce que la transferencia de materia gas-líquido en el sistema de reacción utilizado es bastante rápida. En 16 minutos el líquido está prácticamente saturado de ozono. Puesto que las muestras posteriores determinan la concentración de ozono en el medio, en determinaciones posteriores, las tomas de muestra se efectuaron a tiempos superiores a los 15 minutos.

**Tabla 7.** Concentración de  $O_3$  en  $H_2SO_4$  0.25M a 24°C ( $P_{O_3}$ : 0.049 atm, q: 21.5 L/h)

Tiempo (min)	Volumen solución $Na_2S_2O_3$ 0.01M ( $cm^3$ )	$[O_3]$ ( $mol/dm^3$ )	$[O_3]$ (ppm)
5	3.5	$3.18 \cdot 10^{-4}$	15.3
10	5.0	$4.55 \cdot 10^{-4}$	21.8
16	5.9	$5.36 \cdot 10^{-4}$	25.8
25	6.0	$5.45 \cdot 10^{-4}$	26.2
30	6.0	$5.45 \cdot 10^{-4}$	26.2

Concentración de  $O_3$ :  $5.45 \cdot 10^{-4} mol/dm^3$  (26.2 ppm)  
Volumen solución:  $55 cm^3$

En los experimentos correspondientes a estudios cinéticos de lixiviación, se trabajó con un volumen de líquido superior ( $555 cm^3$ ) con el propósito de confirmar que la concentración de ozono en el medio de estudio coincidía verdaderamente con la determinada según la metodología expuesta. Después de mantener caudal constante durante 30 minutos y previamente a la introducción del metal a lixiviar, se tomó una muestra ( $55 cm^3$ ) en las condiciones anteriormente descritas para determinar de este modo la concentración de ozono. Los resultados de estas determinaciones se dan para cada experimento en la sección correspondiente.

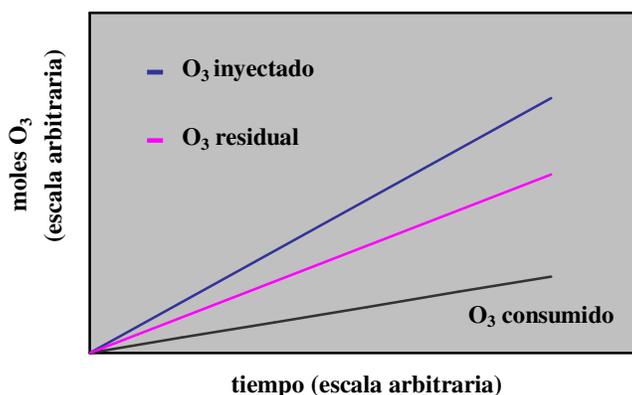


**Figura 25.** Dispositivo utilizado para la determinación del caudal másico de ozono, de la concentración de ozono en diferentes medios y del consumo de ozono en la lixiviación de materiales.

## II.2. DETERMINACIÓN DE LA ESTEQUIOMETRÍA DE LA LIXIVIACIÓN DE LA PLATA Y EL ORO

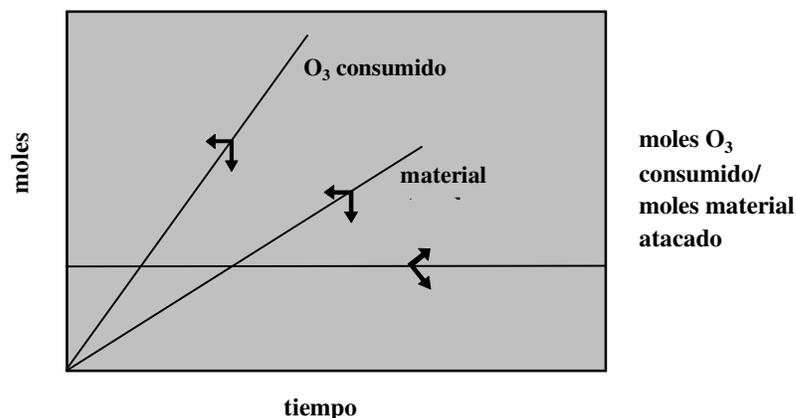
Se utilizaron dos procesos bien diferenciados para la de determinación de la estequiometría de lixiviación de ciertos metales con ozono: método por diferencia y método directo. En el caso de la plata la estequiometría se determinó mediante ambos métodos, mientras que para el oro se determinó únicamente por el método directo. A continuación se describe la metodología seguida en cada uno de ellos.

- A) Método indirecto o por diferencia: mediante el dispositivo de la figura 25, en el reactor (9) se colocó una cantidad fija de líquido ( $500 \text{ cm}^3$ ) y se saturó de ozono. A continuación se conectó al reactor el frasco (11) el cual contenía una solución ( $500 \text{ cm}^3$ ) de adsorción de yoduro de potasio, se añadió al reactor una cantidad determinada de material a lixiviar en forma de polvo fino y se agitó a suspensión. Se inyectó al reactor una corriente de  $\text{O}_3/\text{O}_2$  previamente calibrada (ver apartado II.1.2) A diferentes tiempos se tomaron muestras del frasco de absorción (11) ( $5 \text{ cm}^3$ ). A partir de la valoración de las mismas con tiosulfato sódico ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3$  0.01M), y según las ecuaciones [29] y [30], se determinaron los moles de ozono residuales. El consumo de  $\text{O}_3$  se determinó por diferencia entre las pendientes de la grafica de calibrado y la correspondiente al ozono residual (figura 26).



**Figura 26.** Esquema de la determinación del consumo de ozono

La estequiometría de la reacción se determinó a través de la relación entre el consumo de ozono por unidad de tiempo y los moles de plata lixiviada por unidad de tiempo (figura 27). Para la determinación de estos últimos, durante los experimentos de lixiviación se fueron tomando muestras de solución ( $6.5 \text{ cm}^3$ ) del reactor (9) y se analizaron por espectroscopia de absorción atómica (AAS).



**Figura 27.** Esquema de la determinación de la estequiometría

El método expuesto anteriormente, resulta ventajoso únicamente si se dispone de una gran cantidad de material a lixiviar en el reactor y la reacción de lixiviación es rápida. En este caso el consumo de ozono por unidad de tiempo es elevado y susceptible de ser determinado por diferencia entre el ozono inyectado y el residual (figura 26). En caso contrario la estequiometría no puede ser determinada con seguridad.

- B) Método directo:** éste consistió en saturar de ozono el máximo volumen de la capacidad del líquido ( $550 \text{ cm}^3$ ) del reactor (9) (figura 25) sin dejar cámara de gases. Una vez saturado el medio, se introdujo un exceso de material pulverizado respecto el número total de moles de ozono disueltos en el reactor. El reactor se cerró herméticamente y se mantuvo en agitación magnética. Después de un largo periodo de tiempo se tomaron muestras de líquido y se analizaron los moles de material lixiviado por AAS. La estequiometría se determinó a través de la relación entre los moles de ozono iniciales en el reactor y los moles de material disuelto. Así mismo mediante tomas de muestra posteriores se comprobó que el ozono estuviera totalmente agotado de forma que no se lixiviera más material.

### II.3. EXPERIMENTOS CINÉTICOS DE LA PLATA Y EL ORO

Para la determinación de constantes cinéticas y velocidades específicas se utilizó el equipo cuyo esquema se da en la figura 29. El sistema de generación de ozono es el mismo que en apartados anteriores. La diferencia principal estriba en el sistema de reacción. Éste consiste en un reactor de fondo plano agitado magnéticamente y termostatzado mediante un termómetro de contacto. El material a lixiviar se suspende en forma de una lámina de superficie conocida ( $21.1 \text{ cm}^2$ ). Se trabaja con baja superficie de reacción y con flujo continuo de gases para mantener constantes (saturadas) sus concentraciones. La figura 28 muestra las láminas de plata y oro empleadas para el estudio cinético.

El reactor puede disponer también de un sistema de medida continua de pH. El potencial se puede medir a través de un electrodo indicador de platino y un electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl 3M).

En los experimentos cinéticos, se colocaron en el reactor (10)  $555 \text{ cm}^3$  de líquido, éstos se saturaron de ozono mediante la inyección de un caudal  $\text{O}_3/\text{O}_2$  constante durante 30 minutos. A continuación, sin desconectar la corriente de  $\text{O}_3/\text{O}_2$ , se tomó del líquido una muestra de  $55 \text{ cm}^3$ , para analizar la concentración de ozono en el medio y confirmar que ésta coincidía con la determinada según el procedimiento descrito en el apartado II.1.2 para la determinación de la concentración de ozono en el medio.

Posteriormente, en el volumen restante de  $500 \text{ cm}^3$  se introdujo la lámina a lixiviar y se fueron tomando muestras de líquido ( $10 \text{ cm}^3$ ) a diferentes tiempos con el propósito de seguir el avance de la reacción. Las muestras se analizaron por espectrometría de absorción atómica (AAS).

La velocidad de reacción por unidad de superficie, se calculó a partir de la pendiente de la recta, obtenida de la representación de moles lixiviados por unidad de superficie frente al tiempo.

Las variables cinéticas estudiadas para la lixiviación de la plata con ozono en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  fueron:

- ♣ Efecto de la velocidad de agitación
- ♣ Efecto de la presión parcial de ozono ( $P_{\text{O}_3}$ ) y de la concentración de ozono
- ♣ Efecto de la temperatura
- ♣ Efecto de la concentración de  $\text{H}^+$

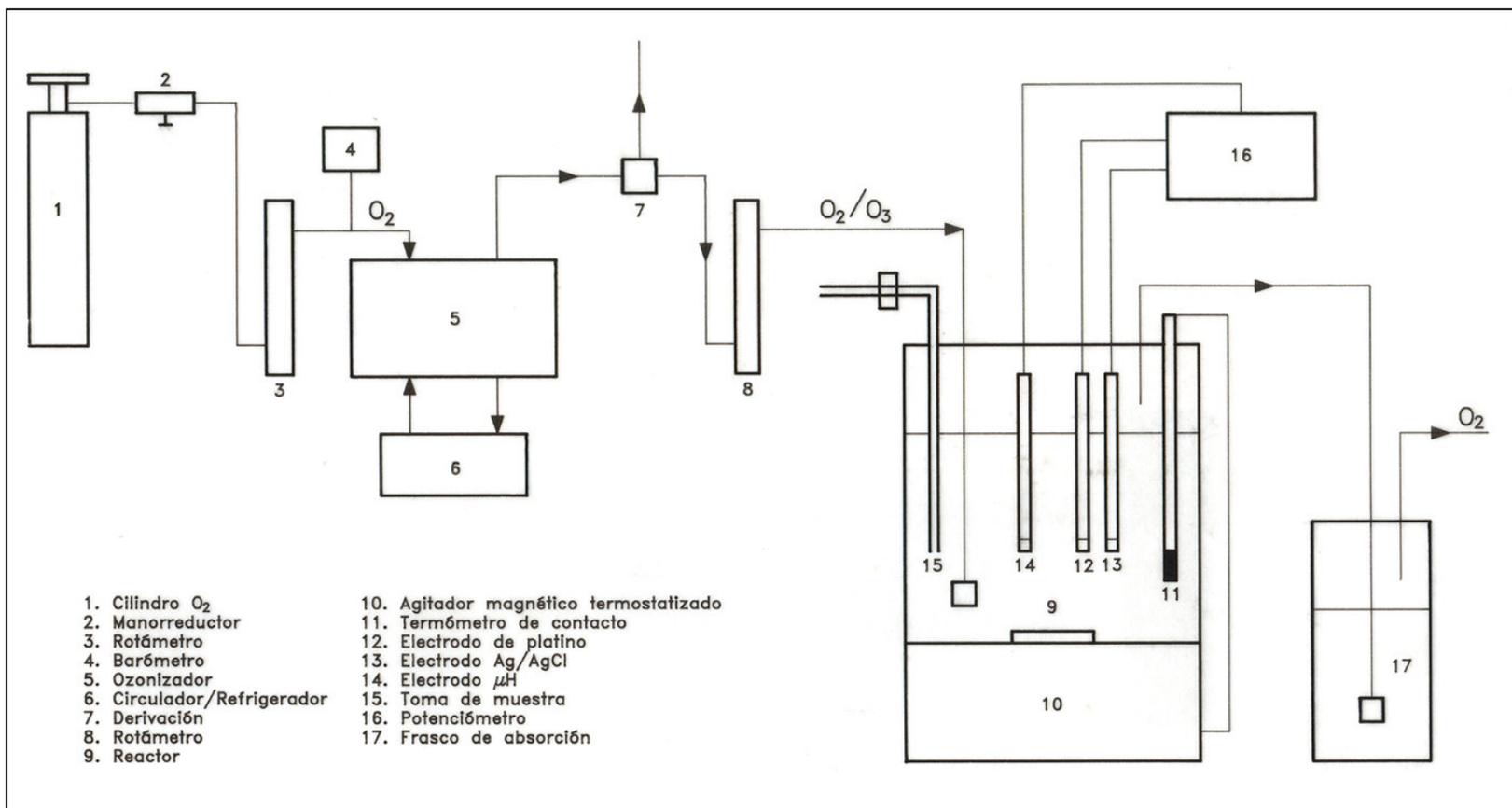
Mientras que la cinética de la lixiviación del oro con ozono en un medio de  $\text{H}^+/\text{Cl}^-$ , comprendió el estudio de:

- ♣ Efecto de la velocidad de agitación
- ♣ Efecto de la presión parcial de ozono ( $P_{\text{O}_3}$ ) y de la concentración de ozono
- ♣ Efecto de la temperatura
- ♣ Efecto de la concentración de  $\text{H}^+$
- ♣ Efecto de la concentración de  $\text{Cl}^-$

Las condiciones particulares de cada grupo de experimentos se describen juntamente con los datos experimentales.



**Figura 28.** Láminas de plata y oro ( $21.1 \text{ cm}^2$ ) empleadas en el estudio cinético



**Figura 29.** Dispositivo para la determinación de velocidades de reacción y control cinético

#### II.4. DETERMINACIÓN DEL CONSUMO ENERGÉTICO Y PRODUCTIVIDAD

La determinación de la productividad de la plata y el oro requiere del conocimiento del consumo eléctrico del aparato a las distintas presiones parciales de ozono de trabajo ( $P_{O_3}$ ). El siguiente apartado indica el método seguido para el cálculo del consumo energético.

##### Determinación del consumo eléctrico

En primer lugar, se determinó el caudal másico de ozono ( $\text{kg O}_3/\text{h}$ ) -para las distintas presiones parciales de ozono de trabajo- de acuerdo con el procedimiento descrito en el apartado II.1.2. Los valores de caudal másico obtenidos se corrigieron para el caudal total ( $60\text{L/h}$ ), puesto que éstos corresponden únicamente a un caudal de gases de  $21.5\text{ L/h}$  y para el cálculo del consumo eléctrico debe considerarse la producción total de ozono.

El cálculo del consumo eléctrico del aparato por unidad de tiempo, para las distintas presiones parciales de ozono de trabajo se realizó según:

$$P = I * V \quad [31]$$

Donde:

P(W): potencia (consumo eléctrico por unidad de tiempo)

I(A): la intensidad del aparato que hay que aplicar para generar una determinada presión parcial de ozono

V(V): el voltaje de la red eléctrica (220V)

A partir de la relación entre consumo eléctrico por unidad de tiempo (kW) y productividad de ozono total ( $\text{kg O}_3/\text{h}$ ) se determinó el consumo eléctrico por kilogramo de ozono generado ( $\text{kW h/ kg O}_3$ ).

##### Productividad de la plata y el oro

Para el cálculo de la productividad es necesario conocer el valor de la velocidad de lixiviación del metal estudiado ( $\text{g del metal}/(\text{m}^2 \text{ h})$ ), tanto para la plata como para el oro, esta velocidad se determinó en el estudio cinético de la variable presión parcial de ozono.

A partir de la velocidad de producción del metal y de su estequiometría de reacción, se calculó el consumo de  $O_3$  estequiométrico necesario para la lixiviación del mismo ( $kg O_3/m^2 h$ ). Del producto del consumo de  $O_3$  estequiométrico y consumo eléctrico por kilogramo de ozono generado se obtuvo el consumo energético por unidad de superficie de metal lixiviado y hora ( $kW h /m^2 h$ ).

Este consumo energético presenta un coste determinado ( $•/kW h$ ), del mismo modo la velocidad de producción de la plata / el oro genera unos beneficios establecidos por el mercado del metal ( $•/g de Metal$ ). De manera que la productividad de metal ( $•/m^2 h$ ) resulta de la diferencia entre el beneficio económico de la producción del metal y el coste del consumo energético correspondiente.

## II.5. EXPERIMENTOS CON PLACAS RADIOGRÁFICAS

El estudio de lixiviación de la plata contenida en las placas radiográficas con ozono en medio sulfúrico comprendió los siguientes puntos:

- ♣ Efecto de la masa de radiografías/volumen de reacción (densidad de pulpa)
- ♣ Efecto de la presión parcial de ozono
- ♣ Recirculación de la solución de lixiviación
- ♣ Consumo de ozono

Para este estudio se empleó igualmente el dispositivo de la figura 29 y se trabajó con recortes de tamaños bien definidos, de placas radiográficas con un contenido de plata de entre el 2.4 y 2.8%

### **Efecto de la masa de radiografías/volumen de reacción (densidad de pulpa) y efecto de la presión parcial de ozono**

Para los experimentos correspondientes al estudio del efecto densidad de pulpa y presión parcial de ozono, en el reactor (10) se colocaron  $500 cm^3$  de  $H_2SO_4$  0.25M de líquido y se inyectó una corriente estable de 21.5 L/h de  $O_3/O_2$  a presión atmosférica. Una vez saturada la solución con ozono, se introdujeron las placas radiográficas y a distintos tiempos se fueron extrayendo muestras de  $10 cm^3$  para analizar por AAS su contenido en plata.

### **Recirculación de la solución de lixiviación**

En el estudio de la recirculación de la solución lixiviada, se partió de un volumen de 500 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25M al cual se inyectó una corriente de 21.5 L/h de O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> a presión atmosférica. La solución final de lixiviación de este primer experimento -una vez analizado su contenido en Ag- se empleó para un nuevo proceso de lixiviación de placas, en el que nuevamente la solución final -conocida la concentración- fue reaprovechada para un nuevo experimento y así sucesivamente. Operando de esta manera se obtuvo una solución de alto contenido en plata. Los volúmenes de lixiviación siempre fueron de 500 cm<sup>3</sup>, de modo que las soluciones finales de recirculación, de menor volumen, se completaron con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25M hasta alcanzar dicho valor. El tiempo de lixiviación para cada experimento fue aproximadamente de 2 horas.

### **Consumo de ozono**

A diferencia de los anteriores casos, el estudio del consumo de ozono se realizó con el dispositivo de la figura 25. En el reactor (9) se introdujeron 300 cm<sup>3</sup> H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25M y una vez saturados de ozono mediante un caudal de ozono previamente calibrado (ver apartado II.1.2) se conectó al reactor un frasco con 300 cm<sup>3</sup> de KI 0.5M y se introdujo al reactor una cantidad fija de placas radiográficas. A diferentes tiempos se tomaron simultáneamente muestras del frasco (5 cm<sup>3</sup>) y del reactor (10 cm<sup>3</sup>), para analizar respectivamente la cantidad de ozono residual - valoración con tiosulfato sódico (Na<sub>2</sub>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> 0.1M)- y plata lixiviada.

El consumo de ozono se calculó por diferencia entre la cantidad de ozono inyectada y la cantidad de ozono residual. Este valor se comparó con el consumo de ozono estequiométrico de los moles de Ag lixiviados en el mismo intervalo de tiempo.

## **II.6. EXPERIMENTOS CON CHATARRA ELECTRÓNICA**

Como ejemplo ilustrativo de la recuperación de metales de chatarra electrónica mediante el uso de ozono se trabajó con una placa impresa de ordenador. En la figura 30 se muestra una imagen de la misma.

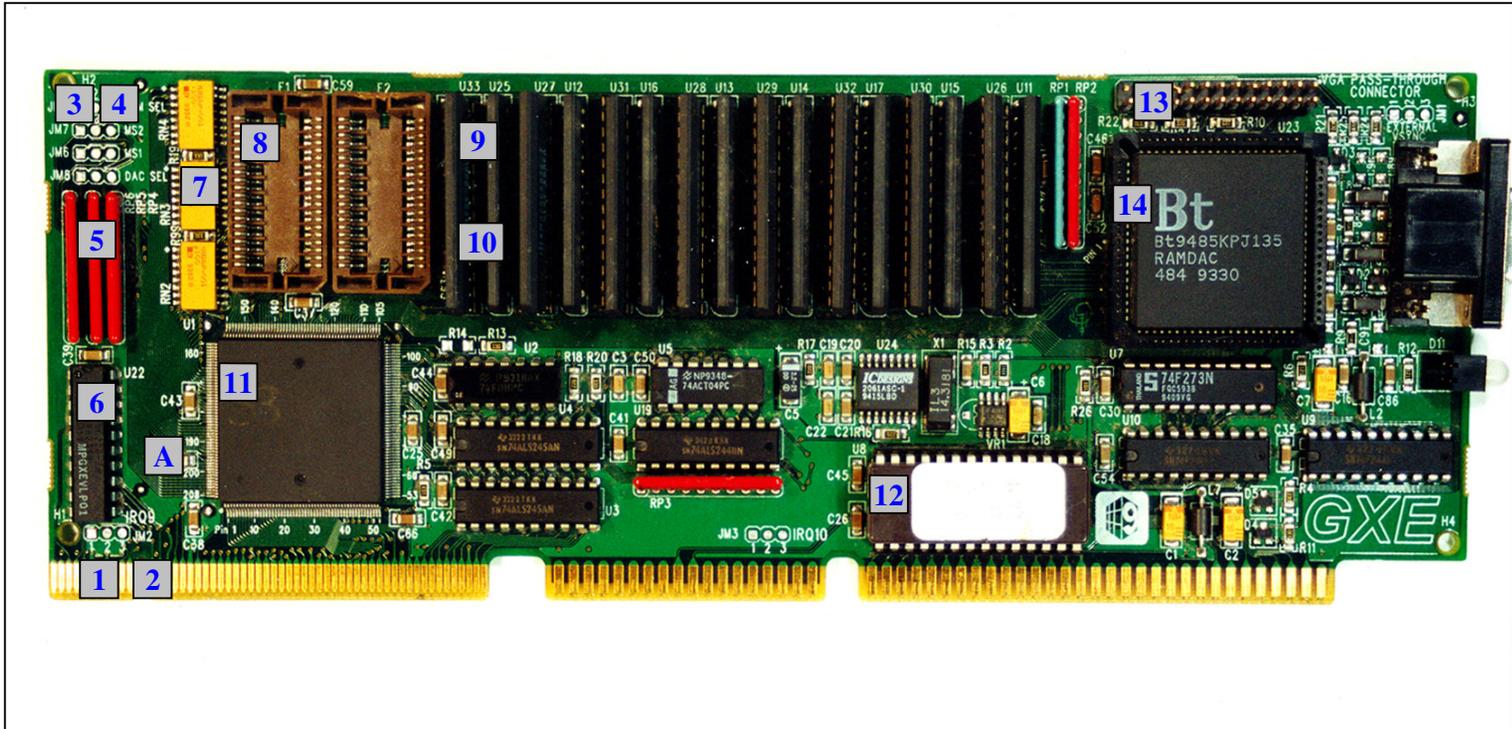


Figura 30. Imagen de la muestra de chatarra electrónica utilizada

Para su estudio, se cortaron las zonas que contenían los recubrimientos de oro y el resto de placa se trituró completamente. Estos restos triturados contenían mayoritariamente níquel, cobre, estaño, plomo y también oro. El estudio de lixiviación de los recubrimientos y de los restos se realizó de forma independiente y comprendió respectivamente:

- ♣ Recuperación del oro de componentes dorados
- ♣ Recuperación del cobre, níquel, estaño, plomo y oro

### **Recuperación del oro de componentes dorados**

Estas piezas doradas estaban constituidas de una base polimérica con cobre insertado, recubierto de níquel, el cual a su vez está recubierto de oro. La lixiviación de estas piezas se realizó mediante dos etapas consecutivas: 1. Lixiviación con  $O_2/H_2SO_4$  y 2. Lixiviación con  $O_3/O_2/HCl$ . Para ambas se utilizó un reactor de fondo plano agitado (figura 29).

#### 1. Lixiviación con $O_2/H_2SO_4$

Para la lixiviación con  $O_2$  se trabajó con un medio de  $H_2SO_4$  0.5M ( $300\text{ cm}^3$ ), al cual se le inyectó una corriente de 21.5 L/h de oxígeno a presión de 1 atmósfera y una vez saturado (~30 minutos) se le añadieron las piezas doradas. A distintos tiempos se tomaron muestras ( $5\text{ cm}^3$ ) - para analizar en paralelo su contenido de níquel y cobre- y la lixiviación se prolongó hasta la completa disolución de la capa de níquel, la cual permitió la separación física del oro del substrato polimérico. Post filtración, las partículas de oro fueron separadas por tamizado de los recortes del circuito, lavadas con agua y sometidas a la siguiente fase de lixiviación.

#### 2. Lixiviación con $O_3/O_2/HCl$

Las partículas de oro se lixiviaron con ozono (caudal de 21.5 L/h a presión atmosférica) en un medio de  $HCl$  0.1M ( $200\text{ cm}^3$ ) hasta su total disolución. Para el control de la velocidad de lixiviación se extrajeron muestras a distintos tiempos y se analizó su concentración de oro.

### Recuperación del cobre, níquel, estaño, plomo y oro

A los restos procedentes de la trituración de la placa impresa se les separaron previamente los componentes magnéticos, resultando una muestra constituida principalmente de fragmentos metálicos y fragmentos poliméricos con conductores de cobre y soldaduras de estaño/plomo insertados. Esta muestra tan heterogénea se lixivió asimismo a través de dos etapas consecutivas: 1. Lixiviación con  $O_2/H_2SO_4$  y 2. Lixiviación con  $O_3/O_2/HCl$ .

#### 1. Lixiviación con $O_2/H_2SO_4$

Esta lixiviación y dado la cantidad de muestra requirió de un volumen de  $500\text{ cm}^3$  de  $H_2SO_4$  0.5M, operando de la misma forma que la descrita en el apartado 1. de la recuperación del oro de componentes dorados, se le inyectó un caudal de oxígeno de 21.5 L/h a 1 atmósfera de presión y posteriormente se introdujo la muestra. Se realizó un seguimiento en paralelo de la composición de la solución de lixiviación, para ello se extrajeron muestras ( $5\text{ cm}^3$ ) de las que se analizó el contenido de Fe, Ni, Pb, Sn y Cu. La solución rica en Cu y Ni así como el fino precipitado constituido de  $SnO_2$  se extrajeron por repulpado. Las partículas de oro se separaron del residuo polimérico mediante cribado y se lixiviaron con ozono.

#### 2. Lixiviación con $O_3/O_2/HCl$

Las partículas de oro se lixiviaron en las mismas condiciones descritas en el apartado 2. de la recuperación del oro de componentes dorados.

## II.7. EXPERIMENTOS CON CONCENTRADOS GRAVIMÉTRICOS DE ORO

Se trabajó con una muestra de concentrado gravimétrico constituida de cobre nativo (57%), oro nativo (26%), casiterita (9%), electrum, plata, hematites y baritina, estos últimos en contenidos inferiores al 3%. Esta muestra se lixivió a través de tres etapas consecutivas:

- ♣ Lixiviación en  $O_2/H_2SO_4$
- ♣ Lixiviación en  $O_3/O_2/H_2SO_4$
- ♣ Lixiviación en  $O_3/O_2/HCl$

El estudio de lixiviación de concentrado gravimétrico incluyó también métodos para el tratamiento de residuos de electrum, presentes en el residuo final de las tres etapas de lixiviación. Todos los experimentos de lixiviación se realizaron en un reactor de fondo plano agitado magnéticamente ((10) de la figura 29)

#### **Lixiviación en O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

Se partió de un volumen de 500 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25M, se le inyectó una corriente de 21.5 L/h de O<sub>2</sub> a una atmósfera de presión y una vez saturada, se introdujo la muestra. Durante el experimento de lixiviación, de 15 horas de duración, se tomaron muestras (5 cm<sup>3</sup>) para analizar el contenido de cobre y hierro.

#### **Lixiviación en O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>**

El residuo sólido de la etapa anterior se lixivió con un caudal de 21.5 L/h de O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> a presión atmosférica en un reactor que contenía 250 cm<sup>3</sup> de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25M. Mediante muestras (5 cm<sup>3</sup>) extraídas durante el experimento (17 horas de duración) se determinó la concentración en solución de plata, hierro y cobre.

#### **Lixiviación en O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/HCl**

El residuo sólido de la etapa anterior se lixivió en 250 cm<sup>3</sup> de HCl 0.1M con una corriente de 21.5 L/h de O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> a presión atmosférica. Durante las 17 horas que duró el experimento se tomaron muestras (5 cm<sup>3</sup>) de la solución de reacción y se analizó la presencia de: oro, hierro, plata, cobre y estaño.

#### **Tratamiento de los residuos de electrum**

Para el tratamiento de residuos de electrum, se idearon dos tipos de experimentos:

- a) Lixiviación con altas concentraciones de Cl<sup>-</sup>: los residuos de electrum se trataron con una solución de 200 g/L de CaCl<sub>2</sub> a temperatura ambiente durante 20 minutos.
- b) Lixiviación en O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/HCl/CaCl<sub>2</sub>: una muestra de electrum se introdujo en 250 cm<sup>3</sup> de una solución de HCl 0.1M y 200 g/L de CaCl<sub>2</sub> y se inyectaron 21.5 L/h de una mezcla de O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> a presión atmosférica. El experimento se prolongó durante 13 horas hasta la completa disolución del electrum.

## II.8. EXPERIMENTOS CON MINERAL DE GOSSAN

El estudio de lixiviación de gossan con ozono comprendió dos etapas diferenciadas: una preliminar, para analizar las extracciones de los principales constituyentes cuando éste se lixivia con ozono en distintas condiciones, y una segunda etapa más centrada en la extracción del oro del mineral:

- ♣ Estudio preliminar de lixiviación de gossan con  $O_3/O_2/Cl^-$
- ♣ Extracción del oro del gossan: 1. Preoxidación con  $O_2/HCl$  y 2. Lixiviación con  $O_3/O_2/HCl$

Se trabajó con una muestra molida de mineral de gossan ( $65\% < 40 \mu m$ ) compuesto mayoritariamente de Fe (27.3%),  $SiO_2$  (43.2%) junto con Au (2.5g/t), Hg (15g/t), Ag (52g/t) y de Pb, As, K, S, Sb, Cu, Zn, todos ellos en un contenido en la muestra inferior a 1.5%.

### Estudio preliminar de lixiviación de gossan con $O_3/O_2/Cl^-$

En este estudio se desarrollaron 5 experimentos en diferentes condiciones (medio/ inyección de gas/ densidad de pulpa/ presión parcial de ozono), estas vienen especificadas en el apartado III.7 de resultados y discusión del mineral de gossan. A continuación se indica para cada uno de ellos el tipo de disolución y el modo de inyección del caudal de  $O_3/O_2$

- Experimento 1: Lixiviación en HCl 1M con inyección continua
- Experimento 2: Lixiviación en HCl 0.1M con inyección continua
- Experimento 3: Lixiviación en  $H_2SO_4$  0.1M/NaCl 0.1M con inyección continua
- Experimento 4: Lixiviación en  $H_2SO_4$  0.1M/NaCl 0.1M con inyección discontinua de  $O_3/O_2$  a presión parcial de ozono  $P_{O_3}$ : 0.049 atm
- Experimento 5: Lixiviación en  $H_2SO_4$  0.1M/NaCl 0.1M con inyección discontinua de  $O_3/O_2$  a presión parcial de ozono  $P_{O_3}$ : 0.026 atm

Se experimentó con distintas densidades de pulpa. A continuación se relaciona los experimentos con los volúmenes de disolución y densidades de pulpa correspondientes, tal como se muestra en la tabla 8.

**Tabla 8.** Volúmenes y densidades de pulpa para los experimentos preliminares de lixiviación de gossan.

	Experimento 1	Experimento 2	Experimento 3	Experimento 4	Experimento 5
Volumen (cm <sup>3</sup> )	300	300	300	550	550
Densidad de pulpa (g / cm <sup>3</sup> )	1:5	1:10	1: 10	1:10	1:10

El dispositivo empleado para los experimentos 1, 2 y 3 fue el de la figura 25, mientras que en los experimentos 4 y 5 se trabajó con un reactor de fondo plano de mayor capacidad (figura 29) al que se le acopló un sistema de lectura de potencial -constituido por un electrodo indicador de platino y un electrodo de referencia Ag/AgCl (KCl 3M)-.

Se saturó el medio de estudio con ozono y se introdujo la muestra de gossan a lixiviar. A diferentes tiempos se tomaron muestras de 25 cm<sup>3</sup> para analizar su contenido en Au, Ag, Hg, Fe, Cu, Pb y As. Mientras que en los experimentos 1, 2 y 3 la corriente de O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> (21 .5 L/h a presión atmosférica) se mantuvo conectada durante todo el proceso de lixiviación, en los dos últimos experimentos la inyección O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub> fue discontinua; es decir el potencial de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1M/NaCl 0.1M, estable y cercano a 1200 mV se utilizó de referencia de forma que una vez estabilizado, la corriente de gas se desconectaba y no volvía a conectarse hasta alcanzarse potenciales inferiores a los 1100 mV.

### **Extracción del oro del gossan**

Esta se desarrolló mediante dos tratamientos consecutivos:

#### 1. Preoxidación con O<sub>2</sub>/HCl

Se operó con un volumen de 500 cm<sup>3</sup> de HCl 0.1M y una densidad de pulpa de 1:10 (g/cm<sup>3</sup>). Se inyectó un caudal de oxígeno de 21.5 L/h a 1 atmósfera de presión durante 8 horas. De la solución final se analizó el contenido en Au, Ag, Hg, Fe, Cu, Pb y As. Se operó con el dispositivo de la figura 29 con un sistema de medición de potencial.

## 2. Lixiviación con $O_3/O_2/HCl$

En el mismo reactor, a la pulpa resultante del tratamiento precedente se le inyectó una mezcla  $O_3/O_2$  (21.5 L/h a presión atmosférica) durante 2 horas, extrayéndose muestras para analizar el contenido en Au, Ag, Hg, Fe, Cu, Pb y As. Como en el tratamiento previo se hizo un seguimiento del potencial del sistema.

## II.9. EXPERIMENTOS CON LODOS ANÓDICOS

Los experimentos de lixiviación se realizaron con una muestra de lodos anódicos de electrorrefinado de cobre, de un contenido de Cu del 32%, Ag 16%, Au 0.08%, Se 6.0%, Te 1%, As 6.8%, Pb 3.1% y Sb 3.6%. La muestra se lixivió a través de tres etapas consecutivas:

- ♣ Lixiviación en  $O_2/H_2SO_4$
- ♣ Lixiviación en  $O_3/O_2/H_2SO_4$
- ♣ Lixiviación en  $O_3/O_2/H^+/Cl^-$

Todos los experimentos de lixiviación se realizaron en un reactor de fondo plano agitado magnéticamente ((10) figura 29)

### Lixiviación en $O_2/H_2SO_4$

Se colocaron 500 cm<sup>3</sup> de  $H_2SO_4$  0.5M, se inyectó un caudal de 21.5 L/h de  $O_2$  a presión de 1 atmósfera y se introdujo la muestra de lodo. Este primer experimento duró 15 horas y de la solución final se analizó el contenido de Cu, Ag, Se, Te, As, Pb y Sb.

### Lixiviación en $O_3/O_2/H_2SO_4$

El residuo sólido de la etapa anterior, se lixivió durante 5 horas en 500 cm<sup>3</sup> de  $H_2SO_4$  0.5M con un caudal de  $O_3/O_2$  de 21.5 L/h a presión atmosférica. De la solución final se determinó el contenido en Cu, Ag, Se, Te, As, Pb y Sb.

### Lixiviación en $O_3/O_2/H^+/Cl^-$

El residuo sólido de la etapa anterior, se lixivió durante 3 horas en 100 cm<sup>3</sup> de HCl 0.1M con una corriente de  $O_3/O_2$  de 21.5 L/h a presión atmosférica. Este experimento duró 3 horas y de la solución final se analizó el contenido de Cu, Ag, Au, Se, Te, As, Pb y Sb.

## II.10. CARACTERIZACIÓN DE SÓLIDOS Y LÍQUIDOS

### II.10.1. Análisis elemental de soluciones

Para el análisis químico de soluciones intermedias, finales o de caracterización de materias primas, se emplearon dos tipos de técnicas:

- ♣ Espectroscopia de emisión óptica (ICP-OES) y espectrometría de masas (ICP-MS) de plasma acoplado inductivamente.
- ♣ Espectrometría de Absorción Atómica (AAS)

El uso de una u otra técnica dependió del tipo de elemento a analizar y su orden de concentración. El análisis por ICP-OES se efectuó en un equipo Thermo Jarrel Ash Polyscan 61E o en un equipo Perkin Elmer modelo OPTIMA 3200 RL. El análisis por ICP-MS se efectuó en un equipo Perkin Elmer modelo ELAN 6000. Los elementos analizados y condiciones respectivas fueron:

**Tabla 9.** Condiciones de trabajo óptimas para el análisis por ICP- OES y ICP-MS.

	$\lambda^*$ (nm)	Masa molecular (g/mol)
Au	208.209/ 242.795/ 267.595	197
Ag	328.068/ 338.289	107/109
Cu	224.700/ 324.752/ 327.393	
Ni	221.648/ 231.604	
Fe	238.240/259.940	
Sn	189.927	
Pb	217.00/220.353	
As	188.979/193.696	
Hg		199/202
Se	196.026/203.985	
Te	214.281/238.578	
Sb	206.836/217.582/231.146	

---

\*En los análisis por ICP-OES las longitudes de onda seleccionadas ( $\lambda$ ) y el intervalo óptimo de trabajo dependió mucho de las concentraciones y de las posibles interferencias con otros elementos.

---

El análisis por AAS se realizó en un equipo Philips modelo PU 9200X o bien en un VARIAN modelo SPECTRA AA-10 con lámpara de cátodo vacío. Los elementos analizados así como las condiciones de trabajo se exponen en la tabla 10:

**Tabla 10.** Condiciones de trabajo óptimas para el análisis por AAS.

	$\lambda$ (nm)	Intervalo óptimo de Trabajo (mg/L)
Ag	328.1	0.3-5
Au	242.8	1-10
Cu	324.8	0.5-5

### II.10.2. Especiación por espectrofotometría ultravioleta (UV)

La detección en solución y el seguimiento de ciertas especies que presentan absorción en la zona ultravioleta se efectuó por espectroscopia de ultravioleta. Se trabajó con un equipo Shimadzu UV 2101 PC. En la tabla 11 se muestran los picos de absorbancia para las especies de estudio<sup>(37, 38)</sup>.

**Tabla 11.** Picos de Absorbancia correspondientes a O<sub>3</sub>, Cl<sup>-</sup>, Cl<sub>2</sub> y HClO.

	$\lambda$ (nm)
O <sub>3</sub>	259-260
Cl <sup>-</sup>	200
Cl <sub>2</sub>	310
HClO	232

### **II.10.3. Difracción de Rayos X (DRX)**

El análisis de fases para la caracterización de ciertos productos se efectuó por difracción de rayos X (XRD). El análisis por difracción de rayos X, se efectuó con un equipo Siemens D-500 de geometría Bragg-Brentano y se obtuvieron difractogramas de polvo. Se empleó radiación Cu  $K_{\alpha}$  a 40 kV, 30 mA, con un monocromador de grafito de haz difractado. El tamaño de paso utilizado fue de  $0,02^{\circ}$  ( $2\theta$ ), con un tiempo de medida de 5 segundos. La identificación de fases se realizó mediante el software DIFFRAC-AT.

### **II.10.4. Microscopía electrónica de scanning (SEM) y microanálisis de energía dispersiva de rayos X (EDS)**

La morfología y composición de las materias primas como de productos, se determinó mediante microscopía electrónica de scanning en conjunción con microanálisis por energía dispersiva de rayos X (EDS). El examen se efectuó mediante electrones secundarios (SE) y/o electrones retrodispersados (BSE). Los espectros de EDS se adquirieron a un potencial de aceleración de 20 kV. Se operó con un JEOL S-840 con detector de estado sólido acoplado.

### **II.10.5. Microscopía óptica de reflexión**

Esta técnica se empleó como técnica complementaria a SEM-EDS, para la caracterización (fases, morfología) de la muestra de concentrado gravimétrico de oro. Las muestras a examinar por microscopía se embutieron en frío con resina epoxi, se desbastaron sucesivamente y posteriormente se pulieron con el fin de obtener una superficie plana pulida.

El equipo empleado fue un microscopio ZEISS modelo Axiovert 405M.

## II.11. CONSIDERACIONES CINÉTICAS

En este apartado, se describen brevemente los conceptos cinéticos básicos, aplicados para la determinación del tipo de control de las reacciones de lixiviación del oro y la plata con ozono. Los modelos cinéticos propuestos para ambas reacciones no se detallan en este punto sino en los correspondientes apartados del capítulo III de discusión y resultados.

### II.11.1. Velocidad de reacción y dependencias

Las lixivaciones del oro y la plata con ozono, son reacciones de tipo heterogéneo donde la principal reacción química se produce en la interfase sólido-líquido. Este tipo de reacción puede expresarse en términos generales como:



En estos sistemas heterogéneos la velocidad de reacción depende fundamentalmente de la naturaleza de las sustancias que intervienen, concentración de reactantes fluidos, temperatura, área, geometría y naturaleza de la interfase y naturaleza de los productos de reacción en la interfase.

Las principales etapas a tratar en un proceso de tipo heterogéneo son:

1. Transporte de C a la superficie del sólido
2. Transporte de C a través de la capa de productos sólidos (en el caso de que los haya)
3. Adsorción de C en la interfase
4. Reacción química en la interfase
5. Desorción de productos
6. Transporte de productos fluidos a través de la capa de productos (en el caso de que se forme)
7. transporte de productos fluidos a través de la película fluida

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. Es el caso de un *control por transporte* en el que las variables hidrodinámicas afectan a la velocidad de reacción.

Por el contrario, si la velocidad de las etapas químicas es lenta comparada con la velocidad de transporte se tiene un *control químico* en el que las variables hidrodinámicas no afectan a la velocidad de reacción.

La velocidad de reacción heterogénea de un proceso sólido-fluido puede expresarse respecto al fluido C o el sólido B como:

$$\text{velocidad de reacción de C} = -1/A (dN_C/dt) \quad [32]$$

$$\text{velocidad de reacción de B} = -1/A (dN_B/dt) = -b 1/A (dN_C/dt) \quad [33]$$

Dónde:

A: área de la superficie del sólido

$N_C$ : número de moles de C

$N_B$ : número de moles de B

t: tiempo

b: coeficiente estequiométrico

Las dependencias observadas para la velocidad de reacción, en ciertos intervalos de condiciones, pueden cuantificarse mediante la siguiente ecuación cinética empírica:

$$-1/A (dN_B/dt) = k \Pi c^{n_i} \quad [34]$$

Donde k es la constante cinética y  $\Pi c^{n_i}$  el producto de las concentraciones de reactantes fluidos elevadas a los ordenes de reacción ( $n_i$ ) respectivos.

En un *control químico* de la reacción, la constante de velocidad es una constante química y como tal cuantifica el efecto de la naturaleza de las sustancias así como la naturaleza de la interfase. En un *control por transporte*, la constante será una constante de transporte y cuantificará el régimen de transporte, por tanto, dependiendo de las variables hidrodinámicas. En el caso de reacciones en las que el transporte y la reacción química tienen lugar a velocidades comparables la constante de velocidad será mixta.

### II.11.2. Cálculo de la energía de activación de la reacción

Experimentalmente se observa que las constantes de velocidad dependen exponencialmente de la temperatura según la ecuación de Arrhenius [35]. El aumento relativo de las constantes cinéticas con la temperatura, es tanto mayor cuanto mayor sea la energía de activación.

$$K = A \text{ Exp } [-E_a/RT] \quad [35]$$

Dónde:

k: constante de velocidad

A: factor de frecuencia

E<sub>a</sub>: energía de activación de la reacción (J/mol)

R: constante de los gases 8.31 J/ (K mol)

T: temperatura (K)

Aplicando logaritmos, la ecuación [35] resulta:

$$\ln k = \ln k_0 - (E_a/R)T \quad [36]$$

De la representación de los valores de  $\ln k$  versus  $1/T$ , se obtiene una recta de pendiente negativa igual a:

$$\text{tg } \theta = -E_a/ R$$

De manera que, si se determinan las constantes de velocidad a distintas temperaturas se puede determinar la energía de activación del proceso.

Mediante el valor obtenido para la energía de activación, se puede determinar el tipo de control de una reacción heterogénea. En procesos sólido-fluido controlados por reacción química, la energía de activación es típicamente superior a 40 kJ/mol (>10 kcal/mol) mientras que en control por transporte se obtienen normalmente valores inferiores a 20 kJ/mol (<5 kcal/mol). Energías de activación comprendidas entre 20 kJ/mol y 40 kJ/mol indican regímenes de control mixto.