

24.6



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTONOMA DE MEXICO

FACULTAD DE QUIMICA

"RECUPERACION DE ORO A PARTIR DE CHATARRAS"

**TRABAJO MONOGRAFICO DE ACTUALIZACION
MANCOMUNADO**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE
INGENIERO QUIMICO METALURGICO
P R E S E N T A N :
MARIA ELENA FLORES RUIZ
ALFREDO MIGUEL ELBJORN LUNA**

**TESIS CON
FALLA DE ORIGEN**

1989



UNAM – Dirección General de Bibliotecas Tesis Digitales Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS © PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis está protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

INDICE

| | Página |
|---|--------|
| OBJETIVO | 1 |
| INTRODUCCION | 2 |
| CAPITULO I. GENERALIDADES | |
| Propiedades Físicas | 4 |
| Propiedades Químicas | 4 |
| Propiedades Mecánicas | 5 |
| CAPITULO II. QUIMICA DE LAS SOLUCIONES DE ORO | |
| Nobleza del Oro | 6 |
| Diagramas de Pourbaix | 8 |
| Diagrama de Equilibrio Potencial-pH para el Sistema Oro-Agua a 25°C | 10 |
| Diagrama de Equilibrio Potencial-pH para el Sistema Oro-Cianuro-Agua a 25°C | 11 |
| Potenciales Redox e Influencia de los Ligandos | 12 |
| Formación de Complejos | 16 |
| Factores que Afectan la Disolución del Oro en Soluciones Ácidas | 17 |

| | |
|--|----|
| Factores que Afectan la Disolución del Oro en Solu- ciones de Cianuro | 18 |
| -Efecto de la temperatura | 18 |
| -Efecto de la concentración de cianuro | 19 |
| -Efecto de la concentración de oxígeno | 20 |
| -Efecto de la alcalinidad | 21 |
| Mecanismo de Disolución del Oro en Soluciones de Cianuro | 23 |

CAPITULO III. CLASIFICACION DE LAS CHATARRAS

| | |
|-----------------------------|----|
| Categorías de las Chatarras | 27 |
| Muestreo de la Chatarra | 30 |

CAPITULO IV. METODOS QUIMICO-ANALITICOS PARA LA DETERMINACION DE ORO

| | |
|--|----|
| Identificación de Oro en Chatarras | 31 |
| -Prueba del rayado | 31 |
| -Determinación cualitativa para detectar oro hasta 2 ppm | 31 |
| Métodos Gravimétricos | 33 |
| -Determinación de oro en chatarras de joyería | 33 |
| -Determinación de oro en chatarras de aleaciones dentales | 37 |
| -Determinación de oro en soluciones de cianuro | |

| | |
|--|----|
| utilizadas en el decapado de piezas doradas | 39 |
| -Determinación de oro por copelación | 41 |
| Métodos Instrumentales | 44 |
| -Análisis de oro por el método de luz visible | 44 |
| -Análisis de oro por el método de espectro- fotometría de absorción atómica | 45 |
| -Análisis de oro por el método de espectro- fotometría de rayos X | 47 |

CAPITULO V. RECUPERACION DE ORO A PARTIR DE CHATARRAS

| | |
|--|----|
| Tipos de Procesos | 50 |
| Recuperación de Oro por Cianuración a Partir de Piezas Doradas | 51 |
| Recuperación de Oro por Cianuración de Soluciones Gastadas | 54 |
| Comprobación del Método de Recuperación de Oro por Cianuración en Chatarras de tableros con Circuitos Impresos | 56 |
| Recuperación de Oro por el Método de Agua Regia a Partir de una Aleación Comercial de Joyería | 60 |
| Comprobación del Método de Recuperación de Oro por Ataque con Agua Regia de Partes Electrónicas | 62 |
| Comprobación del Método de Recuperación de Oro por | |

| | |
|---|----|
| Disolución en Acido Nítrico de Partes Electrónicas | 67 |
| Recuperación de Oro por Disolución en Acido Clorhídrico de Soldaduras y Piezas Soldadas | 70 |
| Recuperación de Oro por Decapado Electrolytico | 72 |
| | |
| CAPITULO VI. REFINACION DEL ORO | |
| Refinación de Oro por el Método Químico | 73 |
| Celda Wohlwill | 76 |
| Diagrama de la Celda Wohlwill | 78 |
| Refinación de Oro por el Método Wohlwill | 79 |
| | |
| CONCLUSIONES | 83 |
| | |
| BIBLIOGRAFIA | 84 |

OBJETIVO

Esta tesis tiene el propósito de dar a conocer los métodos de identificación, recuperación y refinación de oro a partir de las llamadas fuentes secundarias: chatarras de piezas industriales, electrónicas, dentales, de joyería y otras, con la finalidad de ahorrar en el consumo de energéticos, conservar las fuentes naturales de abastecimiento y reducir los niveles de contaminación.

Debido a que la información bibliográfica principalmente en México es muy generalizada, se ha escrito muy poco sobre el reciclado de oro y considerando la importancia del tema, se reúnen en este trabajo los conocimientos, la experiencia personal adquirida en la práctica y lo más actualizado a nivel mundial.

INTRODUCCION

La principal fuente de obtención de oro y otros metales preciosos es la minería. Estos se encuentran asociados con otros metales base en estado natural. Los metales preciosos en muchos casos son subproductos de la refinación de estos metales base.

En la actualidad el oro obtenido de fuentes secundarias (chatarras) ha adquirido gran importancia, superando la cantidad de oro obtenida de las fuentes primarias, esto se debe al incremento en el consumo de oro industrialmente.

Comercialmente el oro recuperado de chatarras se puede vender semiprocesado: en barras, lingotes, botones, etc. O se pueden fabricar artículos de joyería, piezas dentales, partes eléctricas y electrónicas, etc.

Para su refinación, el oro se puede obtener de cualquier fuente, forma y/o calidad. El conocimiento del material es muy importante.

Gran cantidad del oro reciclado a nivel mundial no tiene

control de calidad, en joyería se venden piezas que no corresponden al kilataje marcado y no se considera que en una misma pieza se requieren diferentes aleaciones, por ejemplo, en partes sujetas a rozamiento se necesita una aleación resistente a la abrasión, y para montaduras una aleación de mayor tenacidad, etc. Lo mismo sucede en piezas dentales.

Debido a la gran importancia de tener control sobre las técnicas y procesos utilizados en el reciclaje de oro, se describen en este trabajo, los más rentables para diferentes tipos de chatarra.

CAPITULO 1. GENERALIDADES

PROPIEDADES FISICAS

Elemento químico de color amarillo debido a que su mayor emisión de luz está en el rango visible del espectro y una parte considerable de esta reflectividad se encuentra en el rango infrarrojo (1), brillo metálico, dúctil, maleable, fractura fibrosa, no presenta crucero, cristaliza en el sistema cúbico de caras centradas, muy resistente al ataque químico.

| | | |
|-------------------------------|--------|-------------------|
| Densidad a 20°C | 19.32 | g/cm ³ |
| Punto de fusión | 1063.0 | °C |
| Punto de ebullición | 2966.0 | °C |
| Calor específico a 18°C | 0.0312 | cal/g |
| Resistividad eléctrica a 20°C | 2.35 | μΩ/cm |

PROPIEDADES QUIMICAS

| | |
|---------------------------------|----------------------------------|
| Grupo | 18 |
| Número atómico | 79 |
| Masa atómica | 196.97 |
| Estados de oxidación (estables) | I, III |
| Números de coordinación | 2, 4 |
| Configuración electrónica | 5d ¹⁰ 6s ¹ |

| Potencial de ionización (2) | | eV |
|-------------------------------|--|------|
| $Au^0 \rightarrow Au^{1+}$ | | 9.2 |
| $Au^{1+} \rightarrow Au^{2+}$ | | 20.5 |
| $Au^{2+} \rightarrow Au^{3+}$ | | 30.4 |
| $Au^{3+} \rightarrow Au^{4+}$ | | 43.4 |

PROPIEDADES MECANICAS

| Condición | Rt (MPa) | Elongación (%) | Dureza (HB) | Módulo de Elast. (GPa) |
|----------------|-------------|-------------------|----------------|---------------------------|
| Colado | 125 | 30 | 33 | 74.5 |
| Recocido | 130 | 45 | 25 | 79.9 |
| Estirado (60%) | 220 | 4 | 58 | 79.3 |

El oro es un elemento prácticamente inactivo, no se ataca con el oxígeno, no se corroe en forma compacta, no se disuelve con ningún ácido simple, sin embargo en presencia de oxígeno reacciona fácilmente con algunos halógenos, principalmente el cloro. En presencia de oxidantes energéticos se ataca con ácido sulfúrico, también puede ser atacado por álcalis fuertes como la potasa. El disolvente más energético es el agua regia, es muy soluble en sales de cianuro de sodio o potasio en presencia de oxígeno. El oro forma complejos muy estables.

CAPITULO II. QUIMICA DE LAS SOLUCIONES DE ORO

NOBLEZA DEL ORO

El oro se considera metal noble por su alta resistencia a la corrosión aún en condiciones extremas, debido a su alto costo es poco usual en la industria.

Para observar y entender los factores que involucran la disolución del oro, la nobleza puede dividirse en: clásica, teórica y práctica. (2)

1) Nobleza clásica.- es la resistencia al ataque por ácidos y bases en condiciones ordinarias.

2) Nobleza teórica (inmunidad).- de acuerdo a Pourbaix, un metal es mas o menos teóricamente noble dependiendo del traslape entre la zona de estabilidad termodinámica o zona de inmunidad y la zona de estabilidad del agua en ausencia de ligandos coordinados a una presión y temperatura particular.

3) Nobleza práctica (inmunidad y pasivación).- considera la zona en la que el metal es termodinámicamente inestable, en

la cual el producto de la oxidación es insoluble y forma una película protectora previniendo o disminuyendo una reacción adicional.

La zona de inmunidad y pasivación traslapa la zona de estabilidad del agua. La velocidad de ataque es baja en la región de inestabilidad termodinámica.

Clasificación de los metales en orden de nobleza

Inmunidad

- 1) Oro
- 2) Iridio
- 3) Platino
- 4) Rodio
- 5) Rutenio

Inmunidad y pasivación

- 1) Rodio
- 2) Niobio
- 3) Tantalio
- 4) Oro
- 5) Iridio

DIAGRAMAS DE POURBAIX

En los diagramas, el potencial redox estándar para cada pareja considerada se grafica contra pH. Las parejas consideradas incluyen al metal y sus derivados los cuales pueden existir en presencia de agua o soluciones acuosas, libres de sustancias complejantes o sustancias con las cuales el metal pueda reaccionar formando sales insolubles. Los potenciales son calculados para un metal en particular con una concentración generalmente de 10^{-4} , a presión de 1 atmósfera y temperatura de 25 °C.

Las líneas punteadas limitan la zona de estabilidad termodinámica del agua.

En el diagrama del oro (fig. 1) se observa que el metal es completamente estable, preferentemente en condiciones oxidantes.

Hay compuestos no estables los cuales traslapan la región de estabilidad del agua, el oro es por lo tanto, extremadamente noble. Los compuestos como $\text{Au}(\text{OH})_3$ y AuO_2 son estables solamente en presencia de agentes oxidantes fuertes. Estos compuestos son oxidantes respecto al agua y pueden reaccionar reduciéndose a oro metálico y liberando oxígeno. (2,3)

En el diagrama del oro (fig. 1A) se observa que el metal es inestable en presencia de cianuro.

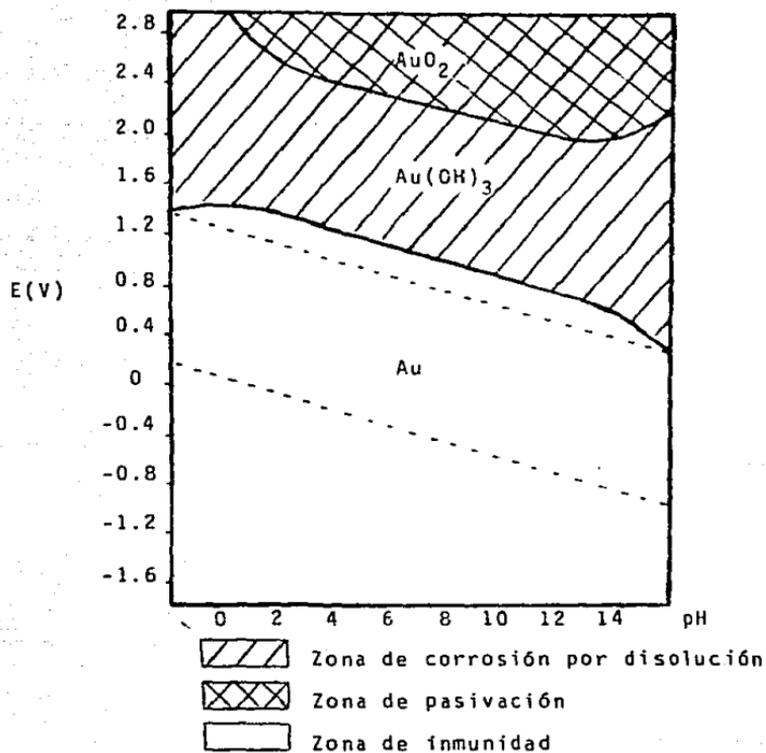
El cianuro acompleja al oro y traslapa la zona de estabilidad del agua.

En la figura 1A se grafican diferentes concentraciones de cianuro:

- a) 10^{-6} mol/litro
- b) 10^{-3} mol/litro
- c) 1.0 mol/litro

A partir del diagrama oro-cianuro-agua se deduce que al aumentar la concentración de cianuro, es mayor el traslape con la zona de estabilidad del agua.

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO POTENCIAL-pH PARA EL SISTEMA
ORO-AGUA A 25 °C



No presenta corrosión por gasificación.

Figura 1

DIAGRAMA DE EQUILIBRIO POTENCIAL-pH PARA EL SISTEMA
ORO-CIANURO-AGUA A 25°C

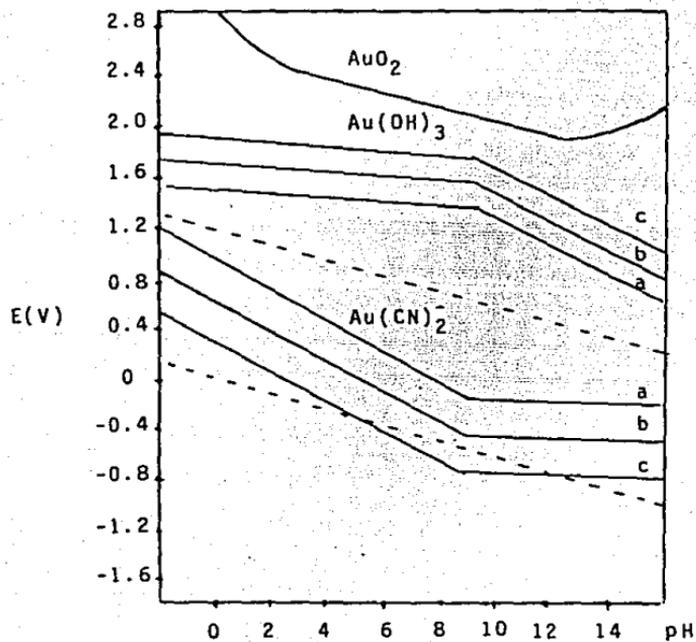


Figura 1A

POTENCIALES REDOX E INFLUENCIA DE LOS LIGANDOS

El oro siendo estable a la oxidación en ausencia de sustancias complejantes, cambia drásticamente cuando se encuentran presentes.

El oro se disuelve fácilmente en agua regia formando complejos de cloro ($[\text{AuCl}_2]^-$, $[\text{AuCl}_4]^-$). Esta es la razón por la cual es examinada la influencia de los ligandos complejantes en potenciales redox.

Los potenciales redox estándar por la oxidación de un metal a catión hidratado pueden calcularse por la ecuación de Nernst.

Reacción:



$$E = E^\circ + \frac{RT}{nF} \ln \frac{[\text{Au}(\text{H}_2\text{O})_2]^+}{[\text{Au}]}$$

Este tipo de potencial redox es el considerado en la construcción de los diagramas de Pourbaix. (2,4)

Si un ligando "L" está presente puede acomplejar al catión y desplaza al agua de la esfera de coordinación formando el complejo catiónico $AuLn^+$. La concentración de equilibrio del catión hidratado puede expresarse en términos de la constante de estabilidad y las concentraciones de $AuLn^+$ y L.

Sustituyendo en la ecuación de Nernst y combinando los términos contenidos en la constante de equilibrio por la formación de $AuLn^+$ con el potencial estándar del catión hidratado, devuelve la forma original de la ecuación y permite calcular el potencial redox estándar de oxidación del metal al complejo. (2,4)



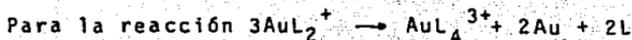
$$\ln[Au(H_2O)_2]^+ = -\ln K + \ln \frac{AuLn^+}{[L]^n}$$

$$E = E^\circ - \frac{RT}{F} \ln K + \frac{RT}{F} \ln \frac{AuLn^+}{[L]^n}$$



Si la constante de equilibrio por complejación es grande el potencial estándar de oxidación del metal es bajo.

Ejemplo:



| Ligando | K |
|------------------|---------------------|
| H ₂ O | 1×10^{10} |
| Cl ⁻ | 5×10^7 |
| Br ⁻ | 1×10^5 |
| CN ⁻ | 1×10^{-25} |

La estabilidad de los complejos en soluciones acuosas aumenta cuando el valor de la constante de equilibrio disminuye.

Influencia de los ligandos en los potenciales redox en soluciones acuosas. (2)

| Ligando | E° (V) | | |
|------------------|--|--|--|
| | Au ⁺ + e ⁻ = Au ⁰ | Au ³⁺ + 3e ⁻ = Au ⁰ | Au ³⁺ + 2e ⁻ = Au ⁺ |
| H ₂ O | 1.70 | 1.50 | 1.41 |
| Cl ⁻ | 1.15 | 1.00 | 0.93 |
| Br ⁻ | 0.96 | 0.86 | 0.81 |
| I ⁻ | 0.56 | 0.57 | 0.57 |
| CN ⁻ | -0.61 | | 0.21 |

Estos potenciales se obtienen cuando el agua es desplazada por el ligando.

El límite de estabilidad superior para el agua es aproximadamente 1.2 volts en ácidos fuertes, por lo tanto, los potenciales de los complejos de halúros y cianuro son menores.

Los complejos son estables en agua y se disuelven proporcionando condiciones cinéticas favorables.

El oro se disuelve en soluciones de cianuro en condiciones ambientales formando complejos cuyos potenciales son bajos, esta reacción se utiliza en la recuperación primaria del metal.

Reacción:



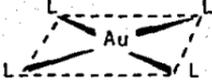
FORMACION DE COMPLEJOS

La química del oro en soluciones acuosas es casi totalmente de compuestos complejos. (2,5,6)

Propiedades de los complejos:

En un complejo metálico es importante el estado de oxidación y el número de coordinación del metal. Generalmente los arreglos geométricos de los ligandos asociados al ión metálico central, dependen del número y tipo de orbitales dispuestos al enlace, del estado de oxidación y características de los ligandos involucrados.

Propiedades de los complejos de oro:

| Catión | Au^+ | Au^{3+} |
|---------------------------|--------------|--|
| Edo. común de oxidación | I | III |
| Configuración electrónica | $5d^{10}$ | $5d^8$ |
| Número de coordinación | 2 | 4 |
| Hibridación | sp | dsp^2 |
| Estereoquímica | lineal | cuadrado planar |
| Geometría | L-Au-L |  |
| Ejemplo | $[AuCl_2]^-$ | $[AuCl_4]^-$ |

FACTORES QUE AFECTAN LA DISOLUCIÓN DEL ORO EN SOLUCIONES ACIDAS

En la práctica se han encontrado factores que incrementan la disolución en medio acuoso (2), tales como:

1) Temperatura- elevada ayuda a la disolución del oro en agua regia.

2) Tamaño de partícula- la disolución del oro en agua regia se incrementa con la reducción del tamaño de partícula.

Al aumentar el área de ataque el metal se disuelve más rápido.

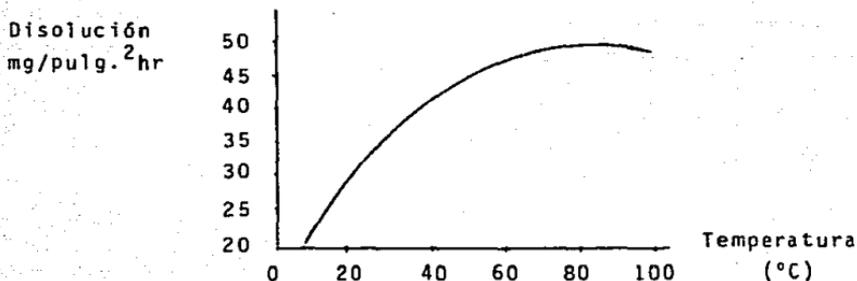
Los polvos se disuelven más fácilmente que las esponjas, compactos o lingotes.

3) Impurezas- pequeñas cantidades de otros metales ayudan a la disolución del oro en agua regia.

FACTORES QUE AFECTAN LA DISOLUCION DEL ORO EN SOLUCIONES DE CIANURO

Efecto de la temperatura:

Al aumentar la temperatura se favorece la actividad de la solución y con ello la velocidad de disolución del oro, al mismo tiempo decrece considerablemente la solubilidad del oxígeno que es esencial en la reacción reduciendo la velocidad de disolución. La temperatura óptima experimental es de 85°C.(7)



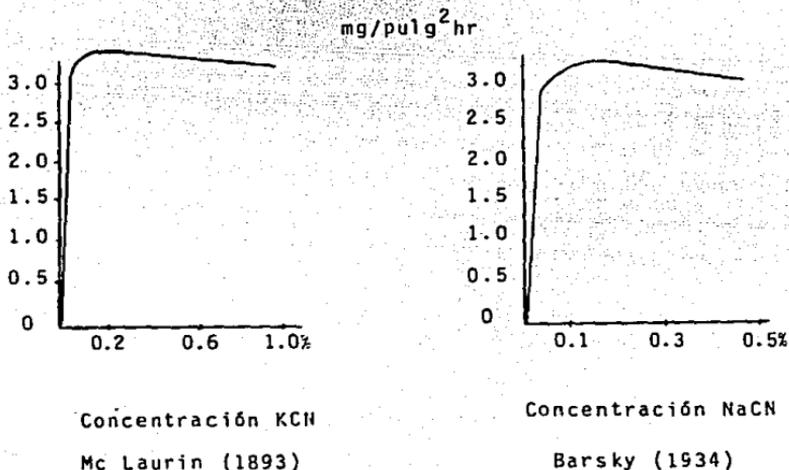
Efecto de la temperatura en la disolución del oro a 0.25% de KCN. [Julian & Smart (1921)].

Figura 2

Se recomienda efectuar la cianuración a temperatura ambiente, ya que al elevar la temperatura se producen vapores muy tóxicos.

Efecto de la concentración de cianuro:

Al aumentar la concentración de cianuro se incrementa la velocidad de reacción, hasta un máximo. Si se excede el efecto es ligeramente retardador. (7)



Efecto de la concentración de cianuro en la disolución de oro.

Figura 3

Efecto de la concentración de oxígeno:

La disolución del oro depende principalmente de la concentración de oxígeno si la concentración de cianuro es mayor de 0.02%. (7)

Experimentalmente Cyanamid Co. Tech. determinó el grado de disolución de oro en una solución de cianuro de sodio 0.10% a 25°C. Las pruebas se realizaron utilizando 100 ml de solución y una mezcla de oxígeno y nitrógeno, con diferentes porcentajes obteniéndose los siguientes resultados:

| % de oxígeno | Disolución mg/cm ² hora |
|--------------|------------------------------------|
| 0.0 | 0.04 |
| 9.6 | 1.03 |
| 20.9 | 2.36 |
| 60.1 | 7.62 |
| 99.5 | 12.62 |

Se encontró que la disolución del oro en soluciones de cianuro es directamente proporcional a la presión parcial del oxígeno.

Efecto de la alcalinidad:

En los procesos de cianuración se utilizan soluciones alcalinas preferentemente de $\text{Ca}(\text{OH})_2$ por su efectividad, bajo costo y fácil manejo, con las siguientes finalidades:

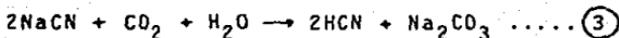
- 1) Prevenir las pérdidas de cianuro por hidrólisis.

Reacción:



- 2) Prevenir las pérdidas de cianuro por la acción del CO_2 en el aire.

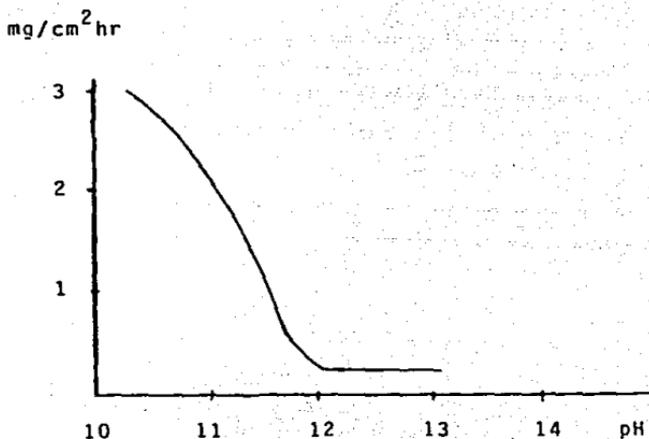
Reacción:



- 3) Descomponer los bicarbonatos disueltos en el agua antes de la cianuración.
- 4) Neutralizar los compuestos ácidos de la solución.

Para fines prácticos se recomienda utilizar un pH entre 10 y 11. El ión calcio tiene un efecto retardador a un pH mayor de 11.5 por la formación de peróxido de calcio que se deposita en la superficie del metal por la reacción del hidróxido de calcio con el peróxido de hidrógeno. (7)

Reacción:



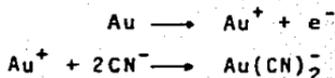
(Barsky 1934)

Efecto de la alcalinidad en la disolución de oro.

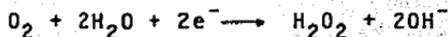
Figura 4

MECANISMO DE DISOLUCIÓN DEL ORO EN SOLUCIONES DE CIANURO

En la disolución electroquímica del oro en presencia de cianuro (fig. 5), se tiene una reacción anódica:



y una reacción catódica:



De acuerdo a la ley de Fick, se tiene el siguiente sistema de ecuaciones: (7)

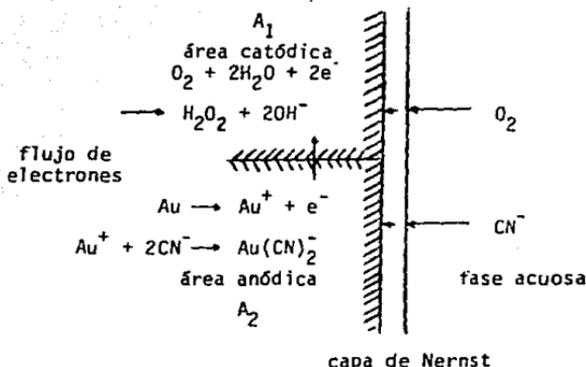
$$\frac{d(\text{O}_2)}{dt} = \frac{D_{\text{O}_2}}{\delta} A_1 \{ [\text{O}_2] - [\text{O}_2]_i \}$$

$$\frac{d(\text{CN}^-)}{dt} = \frac{D_{\text{CN}^-}}{\delta} A_2 \{ [\text{CN}^-] - [\text{CN}^-]_i \}$$

donde:

| | | | |
|-----------------------------|---|----------------------------|--|
| $\frac{d(\text{CN}^-)}{dt}$ | y | $\frac{d(\text{O}_2)}{dt}$ | grados de difusión de CN^- y O_2 en mol/seg |
| D_{CN^-} | y | D_{O_2} | coeficientes de difusión de CN^- y O_2 en cm^2/seg |
| $[\text{CN}^-]$ | y | $[\text{O}_2]$ | concentración de CN^- y O_2 en el volumen de la solución en mol/ml |
| $[\text{CN}^-]_i$ | y | $[\text{O}_2]_i$ | concentración de CN^- y O_2 en la interfase en mol/ml |

A_1 y A_2 área de la superficie en la cual ocurren las reacciones anódica y catódica en cm^2
 δ espesor de la capa de Nernst en cm



Representación esquemática de la disolución de oro en soluciones de cianuro. [Habashi (1966)].

figura 5

Considerando que las reacciones químicas en la interfase del metal se efectúan rápidamente comparadas con el grado en el cual el ión cianuro y el oxígeno se difunden a través de la capa estacionaria y reaccionan en cuanto alcanzan la superficie del metal, obtenemos:

$$[O_2]_i = 0 \quad \text{y} \quad [CN^-]_i = 0$$

por lo tanto:

$$\frac{d(O_2)}{dt} = \frac{D_{O_2}}{\delta} A_1 [O_2]$$

$$\frac{d(CN^-)}{dt} = \frac{D_{CN^-}}{\delta} A_2 [CN^-]$$

El grado de disolución del metal, es 2 veces el grado de consumo del oxígeno y la mitad del grado de consumo del cianuro. Entonces:

$$\text{Grado de disolución} = 2 \frac{d(O_2)}{dt} = 2 \frac{D_{O_2}}{\delta} A_1 [O_2]$$

$$\text{Grado de disolución} = \frac{1}{2} \frac{d(CN^-)}{dt} = \frac{1}{2} \frac{D_{CN^-}}{\delta} A_2 [CN^-]$$

igualandolas:

$$2 \frac{D_{O_2}}{\delta} A_1 [O_2] = \frac{1}{2} \frac{D_{CN^-}}{\delta} A_2 [CN^-]$$

Como el área de superficie total del metal en contacto con la fase acuosa es; $A = A_1 + A_2$. Implica:

$$\text{Grado} = \frac{2A D_{CN^-} D_{O_2} [CN^-] [O_2]}{\delta \{ D_{CN^-} [CN^-] + 4D_{O_2} [O_2] \}}$$

Se observa que en concentraciones bajas de cianuro, el primer término del denominador es despreciable, y la ecuación se simplifica:

$$\text{Grado} = \frac{1}{2} \frac{A D_{\text{CN}^-}}{\delta} [\text{CN}^-] = k_1 [\text{CN}^-]$$

Por lo tanto el grado de disolución depende solamente de la concentración de cianuro.

Para altas concentraciones de cianuro el segundo término es despreciable y la ecuación se simplifica:

$$\text{Grado} = 2 \frac{A D_{\text{O}_2}}{\delta} [\text{O}_2] = k_2 [\text{O}_2]$$

Por lo tanto el grado de disolución depende solamente de la concentración de oxígeno (ver página 20).

También puede deducirse de la misma ecuación que cuando:

$$D_{\text{CN}^-} [\text{CN}^-] = 4 D_{\text{O}_2} [\text{O}_2]$$

entonces:

$$\frac{[\text{CN}^-]}{[\text{O}_2]} = 4 \frac{D_{\text{O}_2}}{D_{\text{CN}^-}}$$

El grado de disolución alcanza un valor límite y los coeficientes de difusión son:

$$D_{\text{O}_2} = 2.76 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}, \quad D_{\text{CN}^-} = 1.83 \times 10^{-5} \text{ cm}^2/\text{seg}$$

$$\text{y } \frac{D_{\text{O}_2}}{D_{\text{CN}^-}} = 1.5$$

CAPITULO III. CLASIFICACION DE LAS CHATARRAS

Las chatarras deben clasificarse según su origen, apariencia, procesos primarios y pruebas específicas con el fin de minimizar el trabajo analítico. (8)

CATEGORIAS DE LAS CHATARRAS

A) SOLUCIONES

- 1- Ácidas
- 2- Básicas
- 3- De ataque

B) RESINAS

C) SEDIMENTOS

D) TABLEROS DE CIRCUITOS IMPRESOS

- 1- No ensamblados
- 2- Ensamblados
- 3- Otros

E) LIMADURAS Y POLVOS

- 1- De joyería

2- Dentales

3- Abrasivos

F) MATERIALES COMBUSTIBLES

1- Carbones

2- Filtros

3- Películas

4- Papeles

5- Mantas para pulir

G) VIDRIOS METALIZADOS

1- Partes sólidas

2- Partes aleadas

3- Partes recubiertas

4- Filmes gruesos

H) PARTES METALICAS

I No magnéticas

1- Oro impuro

2- Base cobre

3- Base aluminio

4- Base latón

5- Base bronce

6- Otros

II Magnéticas

1- Base acero inoxidable

2- Base hierro

3- Base níquel

4- Otros

I) CATALIZADORES

1- Carbón

2- Alumina

3- Sílica

MUESTREO DE LA CHATARRA

La muestra debe ser representativa de la chatarra.

En el muestreo de un lote grande se dificulta la separación física de una muestra representativa por los diferentes tipos de chatarra que requieren tratamiento específico e individual, por lo cual es conveniente seleccionar y clasificar muy bien el material en lotes homogéneos y de tratamiento similar antes de muestrear.

El propósito del muestreo es evaluar las características del lote y el porcentaje de oro y otros metales preciosos. (1)

Para muestrear un lote se toma aproximadamente un 2% de la chatarra aleatoriamente. Si la muestra resulta muy grande se cuartea hasta obtener una muestra pequeña y representativa.

CAPITULO IV. METODOS QUIMICO-ANALITICOS PARA LA DETERMINACION DE ORO

IDENTIFICACION DE ORO EN CHATARRAS

Prueba del rayado:

En artículos dorados, el oro puede determinarse rayando la superficie y aplicando una gota de ácido nítrico sobre ésta. Si la pieza es grande o está compuesta de varias partes una sola prueba no es representativa. Si el recubrimiento es de oro puro, el ácido reacciona solamente con el sustrato. Si éste es cobre se observa una coloración azul en el fondo, si es acero la coloración es verdosa, si es plata no se aprecia cambio de color. Si es aluminio, zinc o plomo tampoco se observa cambio de color, pero se forma un residuo blanco en el centro de la raya. Si el sustrato es cobre con baño de plata se ven partículas pardas en el fondo. (1)

Determinación cualitativa para detectar oro hasta 2 ppm:

En el tratamiento de aleaciones desconocidas se toma como referencia la solubilidad de los metales que la componen y la insolubilidad del oro en ácidos simples. En metales o aleaciones metálicas que producen soluciones incoloras con el ácido ní

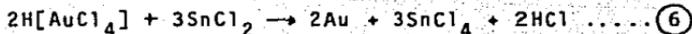
trico, el oro en ausencia de otros materiales insolubles produce un sedimento negro o pardo que puede separarse por decantación. Si el oro está asociado a metales del grupo del platino el residuo se torna café amarillento al calentarse con ácido nítrico concentrado, éste se disuelve con agua regia, y se diluye con agua destilada.

Reacción:



Para reducir el oro se agrega una solución de cloruro estanoso con un poco de cloruro estánico. En altas concentraciones el oro precipita en forma metálica de color café.

Reacción:



Si la solución es ligeramente ácida y diluida se produce un coloide de oro y ácido estánico de color púrpura rojizo que decolora con el tiempo. Adicionando amoníaco se observa una coloración roja. (1)

MÉTODOS GRAVIMÉTRICOS

Determinación de oro en chatarras de joyería:

Este método se aplica a todos los materiales solubles en agua regia. (1)

1- Se pesa 1 gramo de muestra (partículas finas), se coloca en un matraz de vidrio de 250 ml. Se agregan 20 ml de mezcla de ácidos (1 ml de HCl y 5 ml de HNO_3) y se calienta suavemente. Cuando la reacción se completa se adiciona agua regia en pequeñas porciones, pero sin exceder el volumen de 20 a 25 ml de líquido en el matraz. Usualmente la solución toma primero una coloración amarilla la cual cambia gradualmente a verdosa y después a azul, con un residuo blanco de cloruro de plata.

2- Se deja digerir la solución 20 minutos, se agrega agua destilada hasta 200 ml, se retira de la parrilla y se deja reposar. La solución se filtra en un matraz de un litro con un papel filtro de poro fino y se lava con agua destilada caliente hasta eliminar cualquier coloración.

3- El filtrado se diluye a 800-900 ml y se agrega lentamente 20 gramos de piro sulfito de sodio en cristales, agitando

hasta su disolución.

Reacción:



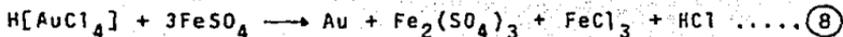
La solución se torna azulosa, si esta se oscurece repentinamente indica la reducción del oro III a oro I con la subsecuente y espontánea precipitación de oro metálico color café pardusco. Si éste es de color café claro el paso 4 puede omitirse. Se calienta nuevamente y al primer indicio de ebullición se retira de la parrilla y se deja enfriar toda la noche.

4- La solución se separa por decantación y el residuo café se disuelve con 5 ml de agua regia y subsecuentes adiciones y evaporaciones hasta casi sequedad. A los cristales rojos de cloruro áurico formado, se agregan 10 ml de ácido clorhídrico para disolver el residuo (si queda algo se agrega agua regia y se repiten los pasos de adición y evaporación). Se evapora y se repite dos o tres veces la operación hasta que los cristales son de color rojo intenso. Estos se redisuelven con ácido clorhídrico, se diluyen con 500 ml de agua destilada y se filtran con un papel de poro fino en un matraz de un litro.

5- Al filtrado se le agregan 5 gramos de sulfato ferroso

(en solución acuosa acidificada con ácido clorhídrico).

Reacción:



Se recalienta casi a ebullición, se enfría a temperatura ambiente, se deja reposar y se filtra en un papel de poro fino sin cenizas, se lava perfectamente con agua destilada y ácido clorhídrico al 1% caliente alternativamente, finalmente con agua para dejarlo libre de ácido.

6- El precipitado de oro café claro se coloca en un crisol de porcelana de peso constante y conocido, se seca en una mufla a 150°C y se incinera a 500°C. El horno debe tener entrada de oxígeno para quemar toda la materia orgánica.

7- El residuo obtenido se coloca en un desecador, se deja enfriar a temperatura ambiente y se pesa en una balanza analítica.

Cálculos:

$$\% \text{ Oro} = \frac{A-B}{C} \times 100$$

donde:

A = peso del crisol con oro

B = peso del crisol vacio

C = peso de la muestra original

Determinación de oro en chatarras de aleaciones dentales

1- Se pesa un gramo de muestra (partículas finas), se disuelve en agua regia. Si no se disuelve totalmente se coloca en un crisol de acero inoxidable y se funde con 10 gramos de una mezcla de 5 partes de hidróxido de potasio por una de nitrato de potasio. El producto de la fusión se redisuelve con agua, se deposita en la solución original y se filtra.

2- El filtrado se deja digerir 20 minutos en la parrilla, se agregan 100 ml de agua destilada, se retira de la parrilla, se adicionan 5 gramos de cloruro de amonio (disueltos en 10 ml de agua destilada). Si existe platino presente se forma un precipitado amarillo de cloroplatinato de amonio, el cual se deja reposar algunas horas y se filtra. Este precipitado se trata aparte.

3- El filtrado se diluye a 500 ml con agua destilada, se siguen los pasos 5,6 y 7 del método anterior. El nuevo filtrado sirve para determinar paladio.

Nota: Si la muestra no se encuentra en partículas finas:

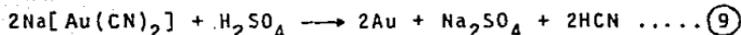
(sólidos de mayor tamaño) y no se disuelve totalmente, entonces se funde en un crisol de barro con 5 o 6 gramos de cobre, se vierte en un matraz de acero inoxidable, o en un recipiente lleno de agua, se reúnen todas las partículas dispersas, se secan, se pesan, se pasan a un matraz de 400 ml y se sigue la secuencia del método. (1)

Determinación de oro en soluciones de cianuro utilizadas en el decapado de piezas doradas.

1- Se toman 50 ml de solución, se vierten en un matraz de 250 ml.

2- Se agregan lentamente 50 ml de ácido sulfúrico concentrado, se calienta, cuando cesan los vapores iniciales se hierve dentro de una campana de humos hasta un volumen de 50 ml.

Reacción:



El oro reducido en forma de esponja se deja enfriar a temperatura ambiente. (1)

3- Si se observan partículas en la solución amarillenta se repite la precipitación.

4- La solución se decanta conservandose el oro en el matraz, se lava con 10 ml de agua destilada, se hierve y se decanta varias veces hasta eliminar el ácido. Se pone en un crisol de porcelana de peso constante y conocido, se seca y pesa.

5- Cálculos:

$$\frac{\text{g de oro}}{50 \text{ ml}} \times \frac{1000}{1} \frac{\text{ml}}{1} = \frac{\text{g}}{1} \text{ de oro}$$

Nota: Este método se aplica también a soluciones de electrochapeado o de proceso Wohlwill.

Determinación de oro por copelación

Este método se usa preferentemente para muestras con 10% máximo de impurezas. (1)

La copelación es un proceso de separación de oro y plata del plomo y otros metales asociados.

El material de estas copelas consiste principalmente de fosfato de calcio y pequeñas cantidades de fluoruros y carbonatos de calcio y magnesio.

1- Se pesan de 0.4 a 0.5 gramos de muestra, se envuelven en una hoja de plata pura de aprox. cinco veces el peso de la muestra (si se va a determinar plata la hoja debe pesarse con exactitud) y se cubre con una lámina de plomo de 3 a 5 gramos.

2- Se precalientan las copelas 20 minutos antes de poner la muestra. Se coloca la muestra en las copelas y se introduce al horno rápidamente a una temperatura de 800°C durante 20 o 25 minutos. La temperatura de operación se eleva a 900 °C aprox. por la oxidación del plomo a litargirio, el cual se absorbe en los poros de la copela por capilaridad. La mayoría

de los óxidos de otros metales no se funden a esa temperatura, sin embargo, se disuelven en el litargirio líquido y son recolectados en la copela. Si la muestra contiene trazas de metales del grupo del platino es necesario aumentar ligeramente la temperatura del horno, dar de 20 a 23 minutos mas de operación; de otra manera, se retendrán grandes cantidades de plomo en el botón.

La separación del oro de la plata se efectúa con ácido nítrico, que convierte la plata en un nitrato soluble sin atacar al oro.

3- Se coloca el botón en un matraz de 250 ml, se adiciona ácido nítrico al 20% y se hierve durante 20 minutos, la solución se decanta en un recipiente blanco evitando cualquier pérdida de oro. Se agrega ácido nítrico al 50% y se hierve durante 10 minutos.

Nota: si se usa un ácido concentrado primero el oro está expuesto a pulverizarse, lo cual dificulta el manejo y ocasiona pérdidas, usando un ácido diluido el oro tiende a coalescer.

Cuando la plata está en solución, se decanta el ácido y

el oro se lava varias veces con agua destilada.

4- La esponja se coloca en un crisol de porcelana de peso constante y conocido, se seca en una estufa a 150°C y se recoge en un horno a 900°C durante 5 minutos para eliminar las impurezas volátiles obteniéndose una gota.

5- Se deja enfriar y se pesa.

MÉTODOS INSTRUMENTALES

Análisis de oro por el método de luz visible.

Este método se basa en la disminución de intensidades que presenta un haz de luz al atravesar una solución. (9)

La absorbencia (A) se calcula por la diferencia logarítmica de las intensidades entre el haz incidente (I_0) y el haz emergente (I_1), quedando:

$$A = \log \frac{I_0}{I_1} = \text{densidad óptica de la sustancia absorbente.}$$

La concentración de la especie absorbente de acuerdo a la ley de Lambert (9) se calcula:

$$C = \frac{A}{E \cdot l}$$

donde:

C = concentración en gramos/litro

E = coeficiente de absorción proporcional

l = longitud de paso óptico en centímetros

Análisis de oro por el método de espectrofotometría de absorción atómica.

Este método determina trazas de oro en presencia de otros elementos aún en altas concentraciones. (8,9)

Se basa en el principio de que el átomo puede absorber energía, la cual hace saltar a los electrones a un nivel energético mayor y cuando el electrón regresa a su nivel fundamental se produce la liberación de la energía en forma de emisión de luz de longitud de onda (λ) específica para cada elemento. Esta luz se cuantifica por medio de un cátodo de absorción y sensores que a su vez envían la señal a los registros.

Se detecta presencia de oro hasta 0.10 mg/ml utilizando flama oxidante de aire acetileno, $\lambda = 242.8 \text{ nm}$ con un paso de banda espectral de 0.2 nm.

Pueden presentarse interferencias cuando existan agentes químicos o físicos que inhiban la formación de estados excitados mediante la flama o cuando se encuentran presentes dos o más elementos con longitud de onda de emisión cercana, éstas interferencias pueden minimizarse seleccionando adecuadamente

el tipo de flama, utilizando estimulantes para el elemento de seado y con inhibidores para los elementos interferentes.

Análisis de oro por el método de espectrofotometría de rayos X.

Los rayos X tienen una longitud de onda muy pequeña de aproximadamente 0.1 a 100 Å.

La emisión de rayos X característicos fluorescentes de los elementos que forman el material, se logra sometiendo a la acción policromática de un tubo de rayos X. Al incidir es ta radiación sobre los átomos causa en ellos la expulsión de electrones de capas más internas. Un átomo que ha perdido un electrón queda en un estado excitado de energía y para volver a su estado basal (mínima energía), han de ocurrir en el tran siciones de estado de alta a baja energía, durante cada tran sición se emite radiación secundaria fluorescente cuya longitud de onda es inversamente proporcional a la diferencia de energía de los estados energéticos de los electrones transferidos.

La fluorescencia de un elemento está relacionada con la pérdida de un electrón de una de sus capas internas, tales electrones no participan en la formación de enlaces de valen cia, y por lo tanto, su energía es independiente del estado

químico del átomo, lo que indica que la longitud de onda de la fluorescencia de un átomo es también independiente de su estado químico. Por ésta razón presenta diversas ventajas sobre otros métodos de análisis elemental.

No destruye la muestra y exige poca preparación previa. Se pueden analizar sólidos, líquidos aún en pequeñas cantidades, en pocos segundos. (10)

| Energías de rayos X del oro (11) | KEV |
|----------------------------------|--------|
| $K_{\alpha 1}$ | 68.794 |
| $K_{\alpha 2}$ | 66.980 |
| $K_{\beta 1}$ | 77.968 |
| $K_{\beta 2}$ | 80.165 |
| Borde de K absoluto | 80.713 |

Para la comprobación de los metodos se utilizó un espectrofotómetro de rayos X fluorescentes, marca Kevex modelo 700 hecho en Estados Unidos. (10)

Este espectrofotómetro trabaja por energía dispersiva, es decir, una muestra es irradiada por un haz de rayos X específico en cuanto a sus condiciones, lo cual provoca que la muestra emita una fluorescencia, la cual es colectada directamente por un detector semiconductor de silicio, llevándose la señal recogida a una unidad analizadora.

CAPITULO V. RECUPERACION DE ORO A PARTIR DE CHATARRAS

El siguiente esquema muestra el tipo de proceso a seguir de acuerdo a las características de la chatarra.

TIPOS DE PROCESOS

| FORMA DE LAS PIEZAS | ACIDO | CIANURO | AGUA REGIA | FUSION ATAQUE | MOLIENDA FUSION-ATAQUE |
|---|-------|---------|---------------|------------------|---------------------------|
| Piezas ligeras con baño de oro | ** | * | * | | |
| Piezas grandes con baño de oro | * | ** | * | | |
| Piezas ligeras con oro aleado | | | ** | | |
| Material hetero géneo con oro | | | | * | ** |
| Piezas grandes con plata alea- da/baño de oro | ** | * | * | * | |
| Cenizas con oro | | | | ** | * |

** Método recomendado

* Método opcional

RECUPERACION DE ORO POR CIANURACION A PARTIR DE PIEZAS DORADAS.

Este proceso se utiliza para piezas que tienen superficies doradas con cualquier metal base, principalmente chatarras industriales, también es aplicable a cenizas y materiales combustibles. (1)

Se coloca un lote de piezas en una tina con agua destilada, se agrega hidróxido de calcio en polvo como estabilizador. Se adiciona una solución de cianuro de sodio al 0.5%, y en intervalos regulares, peróxido de hidrógeno manteniendo una agitación constante y vigorosa.

La disolución del oro se inicia con la adición del peróxido de hidrógeno, el cual inhibe otros metales. El proceso del decapado se repite hasta que la solución está saturada, ver reacción 1.

La solución oxidada de color amarillo cambia a café. Se hierve hasta eliminar el peróxido. Una vez eliminado el oxígeno libre de la solución, se añade zinc metálico en polvo, se agita vigorosamente durante unos minutos, hasta la precipita-

ción completa del oro.

Reacción:



Para una reducción completa y evitar la redisolución conviene agregar un exceso de zinc (50%), se deja reposar 24 horas.

Se filtra obteniéndose una mezcla oro-zinc. Se lava con ácido nítrico caliente al 50% para eliminar el zinc y otros metales reducidos, se filtra nuevamente y se lava con agua destilada caliente.

El oro reducido se funde para su posterior refinación.

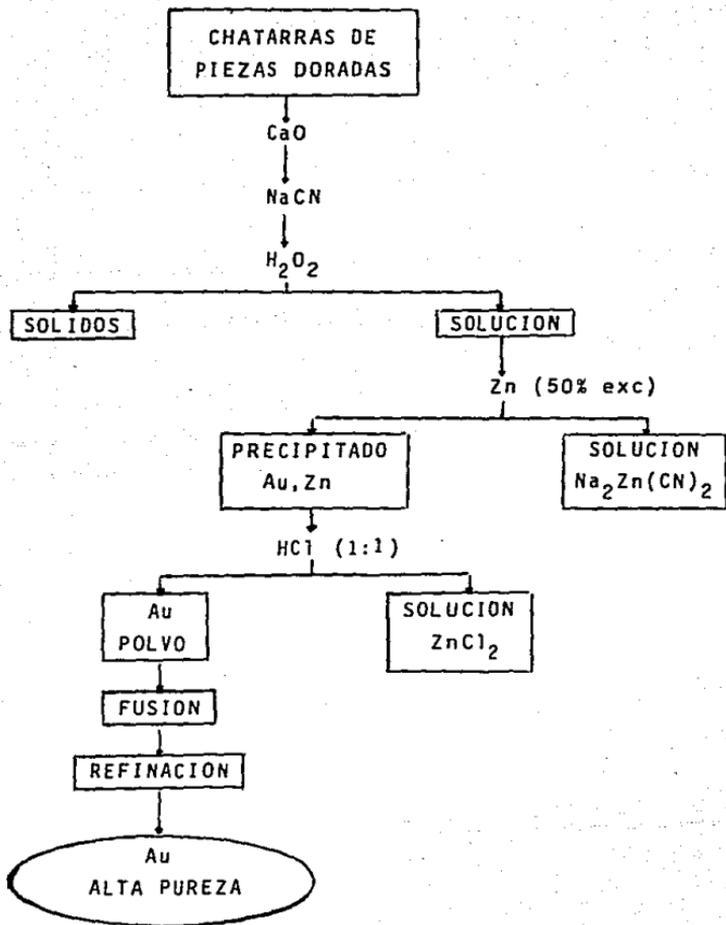


DIAGRAMA DE FLUJO 1

RECUPERACION DE ORO POR CIANURACION DE SOLUCIONES GASTADAS.

Este método presenta el problema de manejar volúmenes de solución grandes con un mínimo de costo y esfuerzo. (1)

La solución gastada se coloca en un tanque, se prepara una solución de cianuro de sodio (0.1% aprox.) de la siguiente manera: se disuelve el cianuro de sodio en un poco de agua se hierve agregando peróxido de sodio, este líquido se vierte al tanque y se agrega hidróxido de calcio para que se mantenga alcalina.

Para recuperar el oro, la solución se pasa a través de filtros de carbón, éstos se lavan con álcalis calientes como hidróxido de sodio en solución, y el oro se reduce con zinc. Ver reacción 10.

Este procedimiento también es aplicable a minerales de baja ley.

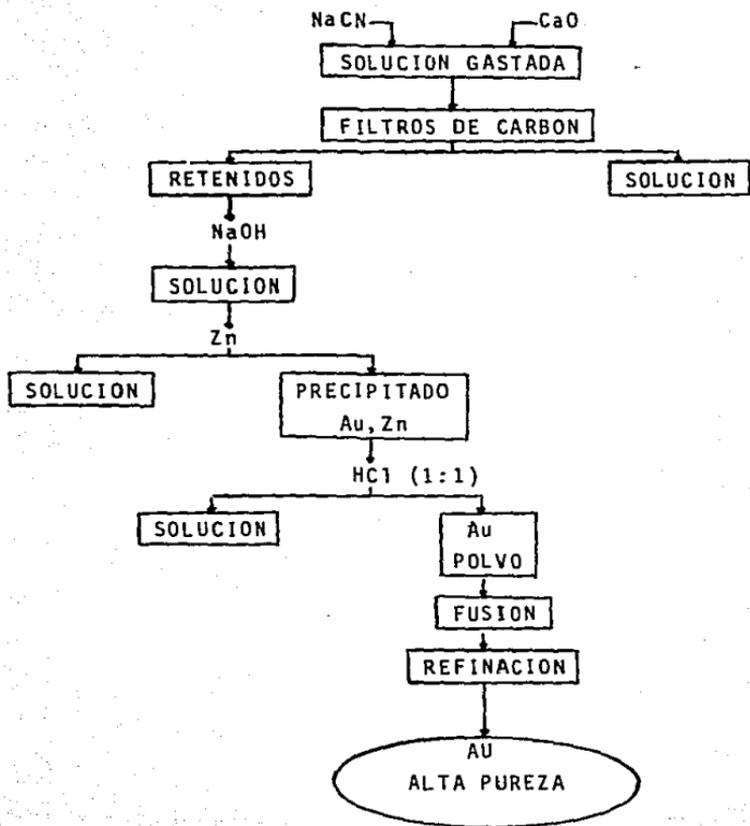


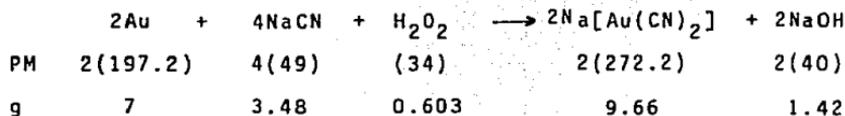
DIAGRAMA DE FLUJO 2

COMPROBACION DEL METODO DE RECUPERACION DE ORO POR CIANURACION EN CHATARRAS DE TABLEROS CON CIRCUITOS IMPRESOS

Este método se utiliza en piezas relativamente grandes doradas. En el análisis previo por espectrofotometría de rayos X se encuentra que las piezas contienen 0.7% aproximadamente de oro.

Un lote de 20 Kg de piezas se coloca en una tina con una solución alcalina de cianuro de sodio al 0.5% y peróxido de hidrógeno al 35%.

Reacción:



Reactivos necesarios: (Base 1 Kg piezas)

NaCN = 3.48 g/Kg piezas x 1/pureza x 1/eficiencia

NaCN = 3.48 g/Kg piezas x 1/0.9 x 1/0.8

NaCN = 4.83 g/Kg piezas \approx 5 g/Kg piezas

La concentración máxima para una buena eficiencia de la reacción es una solución cianurada del 0.5%.

$$V_{H_2O} = 5g/0.5g \times 100 \text{ ml} = 1000 \text{ ml}$$

Agua destilada = 1 litro/Kg piezas

Solución 0.5% = 5 g de NaCN/litro de agua destilada

$$H_2O_2 = 0.603 \text{ g/Kg piezas} \times 1/\text{dens.} \times 1/\text{pureza} \times 1/\text{efic.}$$

$$H_2O_2 = 0.603 \times 1/1.438 \times 1/0.30 \times 1/0.60$$

$$H_2O_2 = 2.33 \text{ ml/Kg piezas} \approx 2.5 \text{ ml/Kg piezas}$$

La adición del peróxido es poco a poco.

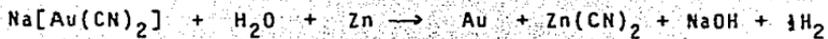
Decantación y lavado:

Se separa la solución aurífera de las piezas ya atacadas y se lavan las piezas dejando caer el agua del lavado a la misma solución. Se hierve la solución hasta la eliminación total del peróxido de hidrógeno.

Una vez eliminado el oxígeno libre de la solución, se añade zinc metálico en polvo, se agita vigorosamente hasta la precipitación completa del oro.

Para que la reducción sea completa conviene añadir un exceso de zinc (50%).

Reacción:



| | | | | | | | |
|----|-------|------|-------|-------|--------|----|---|
| PM | 272.2 | 18 | 65.38 | 197.2 | 117.38 | 40 | 1 |
| g | 9.662 | 0.64 | 2.32 | 7.0 | 4.167 | | |

Reactivos necesarios:

Zinc metálico = 2.32 g/Kg piezas x 1/pureza x 1/efic.

Zinc metálico = 2.32 g/Kg piezas x 1/0.90 x 1/0.60

Zinc metálico = 4.30 g/Kg piezas \approx 5 g/Kg piezas

Zinc metálico
(con exceso) = 7.50 g/Kg piezas

Filtración:

La solución obtenida con el oro reducido, se pasa a través de un sistema de filtración al vacío para obtener una mezcla de oro-zinc.

Lavado:

Se lava la mezcla con ácido nítrico al 50% caliente para eliminar el exceso de zinc y otros metales reducidos, se filtra nuevamente y se lava con agua destilada caliente.

Copelación:

Se coloca el oro reducido en dos copelas, se añade fundente y se meten a la mufla caliente a una temperatura de 900°C, se obtienen 2 botones de oro, se dejan enfriar.

Las copelas y el fundente se preparan de la siguiente manera: para 2 copelas de 100 gramos cada una se necesitan, 120 gramos de polvo de hueso y 80 gramos de cemento gris. La mezcla se humedece, se moldea y se coce.

Se necesitan 200 gramos aproximadamente de fundente por copela, con las siguientes proporciones: litargirio 50%, carbonato de sodio 33.3% y bórax 16.7%. Se mezclan en seco.

Fusión:

Cuando se tienen varios botones, se funden para hacer un lingote.

Análisis final:

El lingote obtenido se analiza por espectrofotometría de rayos X.

Considerando 20 Kg de material se obtiene un promedio de 138 gramos de oro con una pureza promedio de 99.5%.

RECUPERACION DE ORO POR EL METODO DE AGUA REGIA A PARTIR DE UNA ALEACION COMERCIAL DE JOYERIA. (Au-Ag-Cu)

Un lote de aleación en trozos lo más pequeños posibles se trata con agua regia y se deja hervir hasta su completa disolución (1) ver reacción 5.

Se agrega ácido clorhídrico y se deja evaporar hasta consistencia de jarabe para eliminar los vapores nitrosos y se diluye con agua destilada precipitando el cloruro de plata.

La solución se filtra, el precipitado se funde con una mezcla de carbonato de sodio y carbón para obtener plata metálica.

El filtrado se calienta a 60°C aprox. y el oro puede reducirse con una corriente de dióxido de azufre, bisulfito de sodio o sulfato ferroso, ver reacciones 8,11 y 12.

Se decanta la solución, se lava varias veces el precipitado con ácido clorhídrico (1:1) y por último con agua destilada. Se seca y se funde.

Si no se obtiene la pureza deseada, se refina posteriormente.

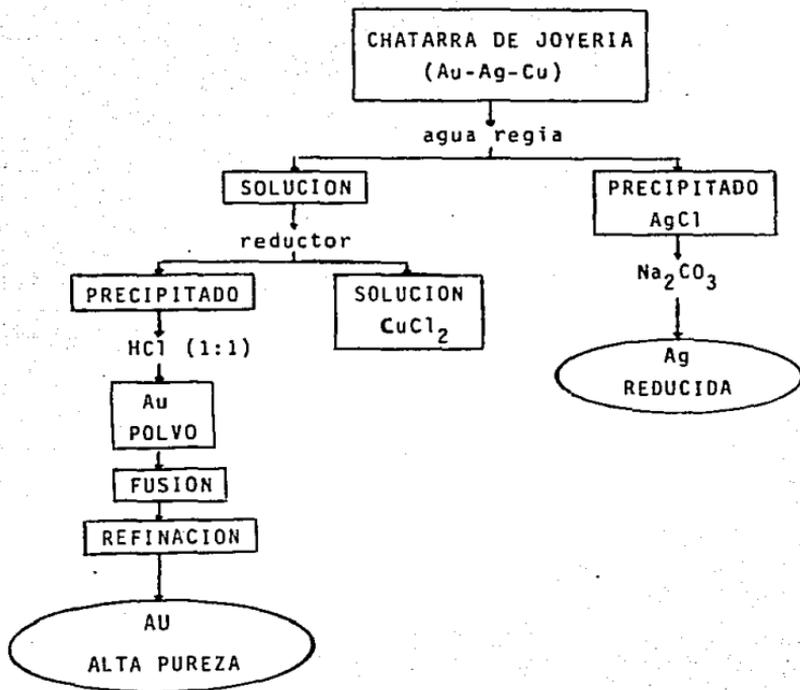


DIAGRAMA DE FLUJO 3

COMPROBACION DEL METODO DE RECUPERACION DE ORO POR ATAQUE
CON AGUA REGIA DE PARTES ELECTRONICAS

Este método se utiliza si la pieza contiene oro aleado con cobre principalmente, y el porcentaje de oro es 20% o mayor.

En el análisis previo por espectrofotometría de rayos X se encuentra que las piezas contienen 20% de oro aproximadamente.

| Reacciones: | | | | (Base 1 Kg) | | |
|-------------|----------|---------|---------------------|-------------|------------------------|----------------------------|
| 56% | 3Cu | + 6HCl | + 2HNO ₃ | → | 3CuCl ₂ | + 4H ₂ O + 2NO |
| PM | 3(63.57) | 6(36.5) | 2(63) | | 3(134.57) | 4(18) 2(30) |
| Kg | 0.56 | 0.643 | 0.37 | | 1.185 | 0.211 0.146 |
| | | | | | | |
| 24% | Zn | + 3HCl | + HNO ₃ | → | ZnCl ₂ | + 2H ₂ O + NOCl |
| PM | 65.38 | 3(36.5) | 63 | | 136.38 | 2(18) 65.5 |
| Kg | 0.24 | 0.402 | 0.231 | | 0.50 | 0.132 0.24 |
| | | | | | | |
| 20% | 2Au | + 8HCl | + 2HNO ₃ | → | 2H[AuCl ₄] | + 4H ₂ O + 2NO |
| PM | 2(197.2) | 8(36.5) | 2(63) | | 2(340.2) | 4(18) 2(30) |
| Kg | 0.20 | 0.148 | 0.064 | | 0.345 | 0.037 0.03 |

Reactivos necesarios:

$$\text{HCl necesario} = (0.643+0.402+0.148) \times \frac{1}{\text{dens.}} \times \frac{1}{\text{pureza}} \times \frac{1}{\text{efic.}}$$

$$\text{HCl necesario} = 1.193 \times \frac{1}{1.19} \times \frac{1}{0.35} \times \frac{1}{0.80}$$

$$\text{HCl necesario} = 3.58 \text{ litros/Kg piezas}$$

$$\text{HCl necesario} \approx 3.60 \text{ litros/Kg piezas}$$

$$\text{HNO}_3 \text{ necesario} = (0.37+0.231+0.064) \times \frac{1}{\text{dens.}} \times \frac{1}{\text{pureza}} \times \frac{1}{\text{efic.}}$$

$$\text{HNO}_3 \text{ necesario} = 0.665 \times \frac{1}{1.42} \times \frac{1}{0.60} \times \frac{1}{0.80}$$

$$\text{HNO}_3 \text{ necesario} = 0.976 \text{ litros/Kg piezas}$$

$$\text{HNO}_3 \text{ necesario} \approx 1.0 \text{ litros/Kg piezas}$$

$$\text{Agua regia necesaria} = 3.6 + 1.0 = 4.6 \text{ litros/Kg piezas}$$

Proceso:

Se colocan en una tina 5 Kg de piezas y se agrega lentamente el agua regia.

| Adiciones | Agua regia (litros) | Tiempo (minutos) |
|-----------|---------------------|------------------|
| 1° | 5 | 15 |
| 2° | 5 | 20 |
| 3° | 5 | 30 |
| 4° | 5 | 60 |
| 5° | 5 | 120 o mas |

Separación de partículas no metálicas:

Por medio de una coladera se separan las partículas grandes como plástico, papel, madera, etc., y por filtración la tierra, impurezas y polvos. (tiempo aprox. 30 minutos)

Reducción de volumen y eliminación de acidez:

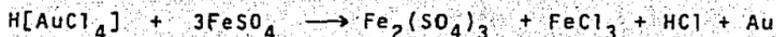
La solución se evapora a 90°C hasta tener una cuarta parte del volumen original, agregando agua destilada para recuperarlo.

Precipitación:

A la solución diluida se le agrega sulfato ferroso en varias adiciones con agitación constante y vigorosa hasta obtener una coloración verde oscura.

Se deja reposar un día para que la precipitación sea completa.

Reacción: (Base 1 Kg)



| | | | | | | |
|----|-------|----------|-------|--------|------|-------|
| PM | 340.2 | 3(151.9) | 399.9 | 162.35 | 36.5 | 197.2 |
| Kg | 0.345 | 0.462 | 0.405 | 0.165 | 0.04 | 0.02 |

Reactivo necesario:

$$\text{FeSO}_4 \text{ necesario} = 0.462 \times \frac{1}{\text{efic.}}$$

$$\text{FeSO}_4 \text{ necesario} = 0.462 \times \frac{1}{0.8}$$

$$\text{FeSO}_4 \text{ necesario} = 0.58 \text{ Kg/Kg piezas}$$

$$\text{FeSO}_4 \text{ necesario} \approx 0.60 \text{ Kg/Kg piezas}$$

Tiempo de adición aprox. 30 minutos.

Filtración y lavado:

Después del reposo y de la verificación de que no queda oro en la solución, se filtra y se lava con agua acidulada con ácido clorhídrico. (Tiempo aprox. 3 horas)

Fusión:

El precipitado se coloca en un crisol, se cubre con bórax y se funde a 1000°C.

Análisis:

El lingote se analiza por espectrofotometría de rayos X.

Recuperación:

Considerando 10 lingotes, el peso promedio es de 0.983 Kg con una pureza promedio de 99.42%

COMPROBACION DEL METODO DE RECUPERACION DE ORO POR DISOLUCION EN ACIDO NITRICO DE PARTES ELECTRONICAS

Este método se utiliza en piezas ligeras con oro aleado.

El análisis previo por espectrofotometría de rayos X determina que las piezas contienen 70% de cobre, 20% de zinc y 10% de oro aprox. Se atacan con ácido nítrico industrial para disolver la aleación de acuerdo a su composición.

| | Reacción: | | (Base 1 Kg) | | |
|-----|-----------|---|-------------------|---|--|
| 70% | 3Cu | + | 8HNO ₃ | → | 3Cu(NO ₃) ₂ + 4H ₂ O + 2NO |
| PM | 3(63.57) | | 8(63.02) | | 3(187.57) |
| Kg | 0.7 | | 1.85 | | 2.065 |
| 20% | 3Zn | + | 8HNO ₃ | → | 3Zn(NO ₃) ₂ + 4H ₂ O + 2NO |
| PM | 3(65.38) | | 8(63.02) | | 3(189.38) |
| Kg | 0.2 | | 0.514 | | 0.58 |
| 10% | Au | + | HNO ₃ | → | no reacciona |
| PM | (197.2) | | (63.02) | | |
| Kg | 0.1 | | 0 | | |

Reactivos necesarios:

$$\text{HNO}_3 \text{ necesario} = 1.85 + 0.514 = 2.364 \text{ Kg/Kg metal atacado}$$

$$\text{HNO}_3 \text{ necesario} = 2.364 \frac{\text{Kg}}{\text{Kg metal}} \times \frac{1}{\text{dens.}} \times \frac{1}{\text{pureza}} \times \frac{1}{\text{efic.}}$$

$$\text{HNO}_3 \text{ necesario} = 2.364 \frac{\text{Kg}}{\text{Kg metal}} \times \frac{1 \text{ litro}}{1.42 \text{ Kg}} \times \frac{1}{0.6} \times \frac{1}{0.8}$$

$$\text{HNO}_3 \text{ necesario} = 3.47 \text{ l/Kg metal} \approx 3.5 \text{ l/Kg metal}$$

Proceso

Se colocan 5 kg de piezas en una tina y se añade poco a poco el ácido nítrico (calentándolo para eliminar vapores nítricos) primero 1:1 y después concentrado, de la siguiente manera:

| Adiciones | HNO ₃ (litros) | Tiempo(minutos) |
|-----------|---------------------------|-----------------|
| 1° | 4 (1:1) | 15 |
| 2° | 4 (1:1) | 15 |
| 3° | 3 conc. | 20 |
| 4° | 3 conc. | 20 |
| 5° | 2 conc. | 25 o mas |
| 6° | 2 conc. | 30 o mas |
| 7° | 2 conc. | 40 o mas |
| 8° | 2 conc. | 60 |

Filtración:

Cuando la solución enfría se filtra al vacío (tiempo aproximado 45 minutos).

Lavado:

El oro que se encuentra en el embudo se lava con agua caliente acidulada hasta que la solución filtrada quede totalmente transparente (tiempo aproximado 15 minutos).

Fusión:

El oro obtenido se introduce en un horno precalentado y se funde a 1100°C ocupando 3/4 partes del volumen del crisol. Se vacía en una lingotera.

Análisis final:

Se analiza el lingote por espectrofotometría de rayos X.

Recuperación:

Considerando 10 lingotes, el peso promedio es de 485 gramos con una pureza promedio de 99.4%.

RECUPERACION DE ORO POR DISOLUCION EN ACIDO CLORHIDRICO DE SOLDADURAS Y PIEZAS SOLDADAS

En la industria se utilizan grandes cantidades de oro en forma de soldadura. (1)

Este método se utiliza cuando el sustrato es soluble en ácido clorhídrico caliente. Al disolverse la pieza el residuo contiene, si hay, soldadura de plata sin reaccionar, oro en polvo, óxido de silicio, algunos aleantes como el cromo y otros.

Esta disolución es lenta, puede hacerse en un tanque a la intemperie, los residuos concentrados se lixivian con agua regia disolviendo el oro, éste se precipita diluyendo la solución con agua destilada y agregando una solución de bisulfito de sodio.

El precipitado puede contener plata, paladio y otros. Se trata con hidróxido de sodio para reducirlos a su forma metálica por fusión a 1000°C aprox. El botón obtenido es principalmente plata, ésta se refina electrolíticamente, depositándose en el cátodo, los otros elementos quedan en el filtro. Los residuos del filtro se atacan con agua regia y se precipitan con

con una solución de bisulfito de sodio.

Reacción:



Si precipita paladio con el oro éste se refina en una celda Wohlwill quedando oro puro en el cátodo y el paladio en el electrolito.

RECUPERACION DE ORO POR DECAPADO ELECTROLITICO

Método ácido:

Se utiliza preferentemente para chatarras con sustrato de cobre y sus aleaciones. (12)

Preparación del electrolito: para cada litro de ácido sulfúrico comercial, se agregan 50 ml de agua y 15 ml de glicerina. Se utiliza un potencial de 8 a 14 volts a temperatura ambiente. El oro se deposita en un cátodo de plomo.

Método básico (cianuro):

Se utiliza preferentemente para chatarras con sustrato de hierro y sus aleaciones. (12)

Preparación del electrolito: en una solución alcalina (sosa) se disuelven 45 g por litro aprox. de cianuro de potasio. Se utiliza un potencial de 6 volts y el oro se deposita en un cátodo de acero inoxidable.

Nota: en ambos casos el tiempo del proceso se determina por la cantidad de oro presente y la densidad de corriente aplicada.

CAPITULO VI. REFINACION DEL ORO

REFINACION DE ORO POR METODO QUIMICO

Este método se utiliza cuando se tiene oro con un límite máximo de impurezas del 2%. (1)

Se pesan 10 gramos aproximadamente del metal rebabeado y se disuelven en un matraz de vidrio, en una mezcla de 5 ml de ácido nítrico y 50 ml de ácido clorhídrico (si existe plata presente puede agregarse más ácido clorhídrico) en una parrilla y se hierve casi a sequedad, se baja la temperatura a 60°C aprox. hasta que el oro se reduce. No debe calentarse por encima de 150°C porque el cloruro de oro se volatiliza.

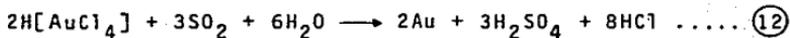
Se agregan 50 ml de hidróxido de amonio para disolver los compuestos de plata y cobre y se diluyen a 100 ml con agua destilada. Todo el oro debe estar reducido a metal porque si queda cloruro de oro remanente al agregar el hidróxido de amonio se forma el fulminato de oro que es altamente explosivo aún húmedo.

Se decanta la solución amoniacal y se lava el residuo con

agua destilada, el oro se digiere con ácido nítrico caliente, si la solución es de color vino, la digestión se continua por varias horas recalentando y agregando ácido nítrico hasta la decoloración, lo que indica que el paladio se ha solubilizado, se decanta la solución y el residuo se lava con agua destilada.

El oro se redisuelve con 25 ml de agua regia (ver reacción 5) se evapora a sequedad, el residuo se humedece con ácido clorhídrico y se diluye con 800 ml de agua destilada. Si hay cloruro de plata remanente se deja asentar varias horas, se filtra, se pasa una corriente de dióxido de azufre hasta que precipita todo el oro.

Reacción:



Se deja reposar toda la noche, se decanta y se lava varias veces con agua destilada.

El residuo se trata con agua regia y despues de varias evaporaciones y adiciones de ácido clorhídrico para eliminar el ácido nítrico, se acidifica con 10 ml de ácido clorhídrico y se diluye a 800 ml.

Se agregan 11 gramos de oxalato de amonio, se pone a baño maría hasta que la reacción sea completa.

Reacción:



La esponja de oro se lava con agua destilada caliente, el oro se seca, se deposita en un crisol, se cubre con bórax, se funde y se cuela en un molde de grafito.

Este método es poco práctico, es útil para preparar estándares porque el oro obtenido es de alta pureza (99.99%).

CELDA WOHLWILL

La celda electrolítica de Wohlwill es un pequeño tanque de porcelana vidriada. (1,13)

Para una capacidad de 1 a 1.2 litros de solución aprox., la celda mide de base 10 x 10 cm y 12 cm de altura. Está provista de una ceja de la que se suspende dentro de una cámara calefactora que mantiene la temperatura a 70°C por medio de un termostato.

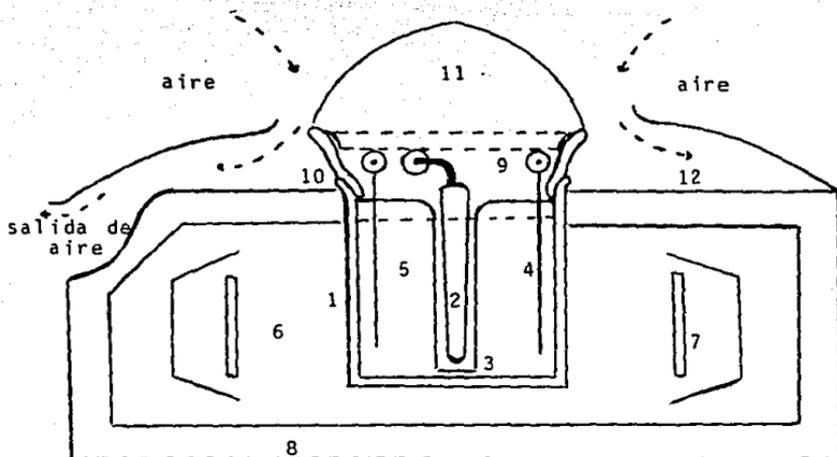
Las paredes de la cámara son de vidrio o resina epóxica resistente y cubren todo el sistema. La armadura sellada sobre sale de las barras colectoras, puede separarse del tanque con los electrodos sujetos a ella, y una canasta que contiene la bolsa anódica.

Sobre la celda se coloca una tapa suficientemente grande que permite a los vapores condensarse y regresar a la solución, esto es importante si se opera continuamente debido a la alta temperatura del proceso, se evitan pérdidas del electrolito por evaporación y daños a otros equipos por la alta corrosividad de los vapores.

Se coloca una cubierta de baquelita sobre la cámara calefactora, haciendo circular una ligera corriente de aire entre la cubierta y la cámara arrastrando cualquier vapor corrosivo que escape de la celda principalmente cuando se abre para darle mantenimiento.

Esta celda puede trabajar 24 horas seguidas sin mantenimiento, con alto rendimiento económico, buena eficiencia y con fiabilidad.

DIAGRAMA DE LA CELDA WOHLWILL



- 1 Celda
- 2 Anodo
- 3 Canasta (contiene la bolsa anódica)
- 4 Cátodos
- 5 Electrolito ($H[AuCl_4]$)
- 6 Cámara calefactora
- 7 Elemento calefactor
- 8 Paredes de vidrio
- 9 Barras colectoras
- 10 Armadura
- 11 Tapa selladora
- 12 Cubierta de baquelita

Figura 6

REFINACIÓN DE ORO POR EL METODO WOHLWILL

Proceso electrolítico que consiste en la disolución de ánodos de oro procedentes de la recuperación primaria con un máximo de impurezas del 2%. El oro se deposita en los cátodos.

Utilizando una celda con las dimensiones mencionadas, se requiere un litro de electrolito. (1,13)

El electrolito contiene de 110 a 120 gramos de cloruro áurico y de 100 a 160 ml de ácido clorhídrico. Se mantiene a 70 grados centígrados aproximadamente a una densidad de corriente de 12 a 13 amp/dm² y un voltaje de 1.3 a 1.5 volts.

Los cátodos son láminas de oro puro de 10 x 10 x 0.05 cm. El ánodo es una placa de 10 x 10 x 1 cm y pesa 1930 g aprox., se coloca en una bolsa de lana de vidrio para detener impurezas (plata, rodio, osmio, rutenio, iridio) y oro metálico que se desprende, pero dejando pasar libremente los iones de oro. Si hay platino y paladio se solubilizan.

El ánodo y los cátodos se suspenden en la solución sujetos a las barras colectoras. Este proceso utiliza una corriente

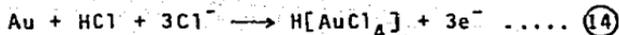
te alterna superpuesta a la corriente directa con el objeto de reducir la polarización anódica y catódica, sin interferir con la cantidad de oro depositada, debido a que las dos porciones del ciclo de corriente alterna se neutralizan recíprocamente, cuando el contenido de plata es alto evita que el cloruro de plata se adhiera al ánodo. (14)

La vida del ánodo es de 72 horas aproximadamente de operación continua.

La solución se analiza diariamente para controlar las impurezas y mantenerla a la concentración adecuada.

Del electrolito contaminado y gastado puede extraerse el oro remanente por adición de sulfato ferroso y calentado.

Durante la electrólisis, el oro pasa a la solución como un complejo aniónico estable, por la reacción anódica:



El oro es depositado en el cátodo por la reacción:



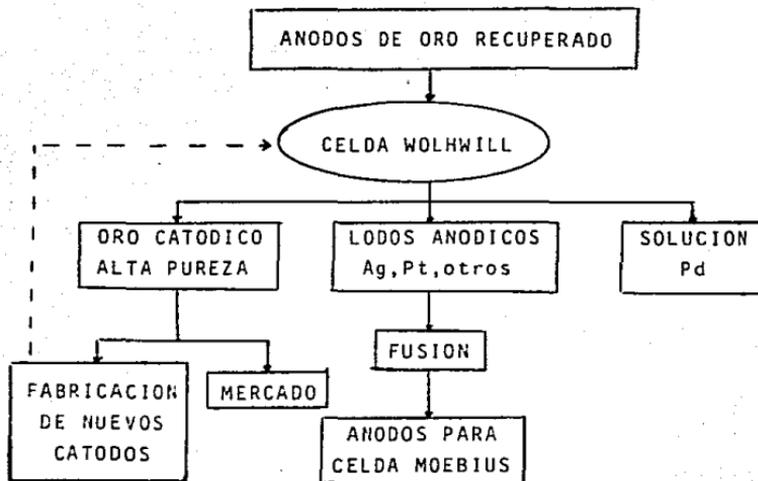


DIAGRAMA DE FLUJO 4

CONCLUSIONES

Esta tesis reúne la información bibliográfica y experimental de los temas expuestos anteriormente, explicando con reacciones químicas, cantidades y en algunos procesos se incluye el tiempo requerido para recuperar oro de diversas chatarras, por lo cual, se considera que se cumple con el objetivo.

Tomando en cuenta los recursos nacionales y los resultados obtenidos al comprobar los métodos, se afirma que la inversión en una pequeña industria de reciclado de oro es altamente rentable.

No existen en México empresas que se dediquen exclusivamente a la recuperación de oro a partir de chatarras industriales. La mayoría de los talleres que reciclan metales preciosos son clandestinos, por lo cual, no fué posible obtener datos estadísticos confiables para hacer un estudio de mercado.

BIBLIOGRAFIA

- 1) G.Gajda "Gold Refining", John Wiley and Sons N.Y. (1978).
- 2) E.W.Stern "Aqueous Chemistry of Precious Metals Applicable to Refining Processes", The International Precious Metals Institute, Inc. U.S. (1981).
- 3) M.Pourbaix "Atlas of Electrochemical Equilibria in Aqueous Solutions", Pergamon Press. London Eng. (1966).
- 4) R.J.Puddephatt "The Chemistry of Gold", Elsevier Scientific Publishing Co. Amsterdam (1978).
- 5) F.A.Cotton & G.Wilkinson "Química Inorgánica Avanzada", Limusa Méx. (1974).
- 6) A.F.Wells "Estructural Inorganic Chemistry", Oxford University Press. London (1975).
- 7) F.Habashi "Principles of Extractive Metalurgia", volumen I y II, Gordon & Breach Science Publishers Inc. (1970).

- 8) J. Aliotta "Preparation for Treatment of Precious Metals Scrap", The International of Precious Metals Institute, Inc. (1981).
- 9) G.F. Rueda "Química Analítica del Oro", Tesis, Fac. Química, UNAM (1977).
- 10) M.E. Flores "Manual de Operación del Espectrofotómetro Kevex", Lingobronce S.A. Edo. Méx. (1983).
- 11) C.E. Meloan y R.M. Kiser "Problemas y Experimentos de Análisis Instrumental", Reverté Mexicana S.A. (1973).
- 12) G. Edson "Recovery of Precious Metals from Electronic Scrap" The International Precious Metals Institute, Inc. (1981).
- 13) W. Hunter "Electrochemical Refining Principles and Practice", The International Precious Metals Institute, Inc. (1981).
- 14) W. Blum y G.B. Hogaboom "Galvanotecnia y Galvanoplastia CECSA. Méx. (1979).