





www.ingenieria.uda.cl 23 (2009) 9-16

RECICLAJE DE CHATARRA DE JOYERÍA PARA LA RECUPERACIÓN HIDROMETALÚRGICA DE PLATA

Carol Barrientos, Alfonso Martins

Universidade Federal de Minas Gerais-UFMG Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas-CPGEM Rua Espírito Santo 35 sala 206-AG, Centro, Belo Horizonte, Minas Gerais, Brasil cebarrientos@gmail.com

RESUMEN

Muchos residuos valiosos generados en la fabricación de joyería se pierden, por la falta de conocimiento técnico de la recuperación de los metales preciosos usados en su elaboración. Este trabajo presenta los resultados experimentales del uso de un método hidrometalúrgico para tratar chatarra de joyería de oro, utilizando muestras con proporciones mayores y menores de 10% de Ag. El método adoptado consistió de una lixiviación de las muestras con HNO₃, donde se empleó el método factorial completo a dos niveles experimentales para evaluar la influencia de: tiempo de lixiviación, temperatura de la solución acuosa de lixiviación y la relación sólido/líquido, sobre el porcentaje de extracción metálica. Posteriormente, fue utilizado el método de optimización estadística del paso ascendente para determinar las condiciones experimentales óptimas para alcanzar el máximo porcentaje de extracción de la plata. Las condiciones óptimas para la total lixiviación de Ag con HNO₃ para 0,5 g de muestra fueron: 32 mL de HNO₃, 1.5 h y 42°C para la muestra 1 y 45 mL de HNO₃, 2.25 h y 43°C para la muestra 2; y el mejor resultado para la recuperación de la plata (94% de Ag) se obtuvo por la calcinación del AgCl resultante de la adición de NaCl al licor de HNO₃.

Palabras claves: plata, chatarra de joyería, recuperación, lixiviación, hidrometalurgia.

ABSTRACTA great amount of scrap metal wastes away in the manufacturing of jewelry, which due the lack of knowledge of precious metals recovery used in its manufacturing. This work presents the experimental results of the use of a hydrometallurgical method to treat gold jewelry scrap using samples with proportions higher and lower than 10% Ag. The adopted method consisted of samples, leaching with HNO3 to extract the silver, where was used the complete Factorial Method with two experimental levels to evaluate the influence of the variables on the experimental response: leaching time, aqueous leaching solution temperature and solid/liquid ratio, on the metallic extraction percentage. The ascending step method for statistical optimization was used after the factorial method aiming at determining the optimum experimental conditions to reach the maximum silver extraction percentage. The leaching liquors were treated and three methods were evaluated for the silver recovery. The optimum conditions for total Ag leaching with HNO3 were: 32 mL of HNO3, 1.5 h and 42°C for sample 1 and 45 mL of HNO3, 2.25 h and 43°C for sample 2, and the best result obtained to the silver recovery (94% of Ag) occurred by the AgCl calcination obtained with the NaCl added to the HNO3 liquor.

Keywords: silver, scrap jewelry treatment, recovery, leaching, hydrometallurgy.

1. INTRODUCCIÓN

El oro (Au), la plata (Ag) y otros metales preciosos son empleados en la fabricación de joyas aleados con otros metales. Estos metales preciosos son escasos en la naturaleza, a pesar de que su cantidad aumenta cada año como resultado de la minería, la proporción es menor en comparación con la demanda existente [1]. Esto ha provocado un alza en el precio promedio de estos metales preciosos.

Además del alto costo de los metales preciosos, muchos residuos valiosos son generados en la fabricación de joyería, los cuales se pierden por la falta de conocimiento de su recuperación [2]. Una gran parte de estos residuos contienen altas proporciones de metales preciosos, especialmente de oro. Estos residuos son fáciles de tratar, ya que están formados únicamente por metales, algunos deseables porque forman parte de la aleación inicial y otros que han durante incorporados por accidente manipulación, siendo considerados impurezas [3]. Tomando en consideración estos aspectos, se evaluó un método hidrometalúrgico para la recuperación de la plata presente en la chatarra de joyería de oro, con el objetivo de conferir una aplicación de ingeniería a un tratamiento empírico que pueda ser empleado por los joyeros.

ΕI método hidrometalúrgico adoptado consistió en una lixiviación con HNO₃ para extraer la plata a partir de limaduras homogenizadas de dos grupos de muestras, muestra 1 (proporción mayor d 10% Ag) y muestra 2 (proporción menor de 10% Ag). Fueron evaluadas algunas variables consideradas más importantes, tales como: tiempo de lixiviación, temperatura de la solución acuosa de lixiviación y la relación sólido/líquido. Los

experimentos de lixiviación siguieron un procedimiento estadístico de experimentos tecnológicos por el método factorial completo a dos niveles experimentales y respuestas replicadas [4]. Los resultados experimentales fueron procesados por el método de optimización estadística del paso ascendente

[5] con el objetivo de alcanzar el máximo porcentual de extracción metálica. Los licores de lixiviación fueron tratados posteriormente para recuperar la plata, evaluando los métodos en función de la simplicidad de operación, costo, así como, los resultados de pureza obtenidos. Los métodos evaluados fueron: cementación con zinc en polvo [6], precipitación con sulfato ferroso y calcinación del AgCl obtenido a partir de la adición de NaCl al licor [7]. Los productos de plata recuperados fueron caracterizados antes y después de la fundición de los mismos.

Las muestras de joyería y los productos de la recuperación fueron caracterizados físicamente por los métodos de Difracción de Rayos-X (DRX), Fluorescencia de Rayos-X (FRX) y Microsonda Electrónica de Barrido (SEM de sus siglas del inglés, Scanning Microscope) Electron acoplado Espectrómetro de rayos X Dispersivo en Energía (EDS), y las muestras de licor de lixiviación fueron caracterizadas químicamente por Espectrometría Absorción Atómica (AA).

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Para la realización de la parte experimental, fueron empleadas muestras de joyas usadas y defectuosas de oro de 10 K, conocidas por los joyeros como chatarra. La chatarra estaba compuesta por cadenas, pulseras, aretes, dijes y anillos en oro amarillo y oro tri-color (oro de tres colores o tonalidades; amarillo, blanco y rojo, que depende de la proporción del metal empleado en la aleación). Las muestras de chatarra de joyería fueron sometidas a un método hidrometalúrgico. El método evaluado consistió de una lixiviación con ácido nítrico (HNO₃), y los licores de lixiviación así obtenidos fueron tratados para recuperar la plata [8].

Las etapas de lixiviación fueron realizadas en base a un procedimiento estadístico de experimentos tecnológicos por el método factorial completo [4], replicado y a dos niveles experimentales, evaluándose algunos parámetros típicos de la lixiviación, considerados más importantes.

La optimización de los resultados experimentales por el método estadístico del paso ascendente [5] tuvo por objetivo determinar las condiciones experimentales óptimas para maximizar la recuperación de la plata y que puedan ser empleadas por joyeros en sus talleres de joyería. La Tabla 1 muestra la planificación estadística de los experimentos por el método factorial para la lixiviación con HNO₃.

Los experimentos de lixiviación fueron efectuados en un vaso de precipitado de vidrio borosilicato con capacidad nominal de 150 mL acoplado a una plancha de calentamiento con agitación magnética

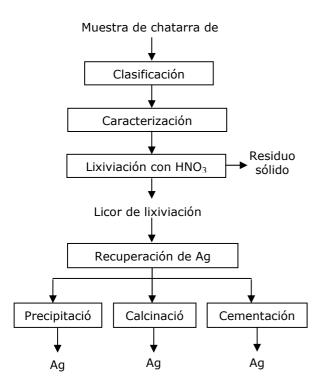
controlada. La unidad experimental fue montada en el interior de una campana de extracción y la temperatura del sistema de lixiviación fue monitoreada através del uso de un termómetro de mercurio (-10/+50°C).

Para la recuperación de la plata, los experimentos fueron realizados en la campana de extracción y se utilizó un vaso de precipitado de vidrio borosilicato acoplado a una plancha de calentamiento con agitación constante por dos horas y, posteriormente, la solución se dejó en reposo toda la noche [8]. Una representación esquemática de las etapas generales del procedimiento experimental empleado se presenta en la Figura 1.

Tabla 1: Planifica	ción de exper	imentos por e	l método	factorial
--------------------	---------------	---------------	----------	-----------

		Variable				
Experimento	Notación	A B		C		
		(°C)	(min)	(g/L)		
1	i	25	60	12,5		
2	a	60	60	12,5		
3	b	25	120	12,5		
4	ab	60	120	12,5		
5	С	25	60	25		
6	ac	60	60	25		
7	bc	25	120	25		
8	abc	60	120	25		

Fuente: Barrientos [8].



Para la recuperación de la plata, los experimentos fueron realizados en la campana de extracción y se utilizó un vaso de precipitado de vidrio borosilicato acoplado a una plancha de calentamiento con agitación constante por dos horas y, posteriormente, la solución se dejó en reposo toda la noche [8]. Una representación esquemática de las etapas generales del procedimiento experimental empleado se presenta en la Figura 1.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. Caracterización de las Muestras

Inicialmente, las muestras fueron caracterizadas por Microsonda Electrónica de Barrido (SEM/EDS) con el objetivo de determinar las concentraciones de los metales presentes en las aleaciones de las joyas. Con los resultados obtenidos, fueron formados dos de muestras; muestra proporciones de Ag mayores a 10% y la muestra 2 con proporciones de Ag menores a 10%. Las muestras 1 y 2 fueron formadas basándose en el hecho de que proporciones de Ag mayores de 10% no son recomendadas para una lixiviación con agua regia la cual tiene como objetivo la posterior extracción de oro [7]. Debido a la presencia de Ag se produce una capa que recubre el material de la muestra impidiendo así, que ésta sea lixiviada. La muestra 1 que presentó una proporción media de 19.88% de Ag fue formada únicamente por joyas de oro amarillo y la muestra 2 con una proporción media de Ag de 5.64%, fue formada en su mayoría por joyas de oro tri-color.

Posteriormente, con el objetivo de identificar los metales y determinar sus proporciones, limaduras homogenizadas de las muestras 1 y 2 fueron caracterizadas por los métodos de Difracción de Rayos-X (DRX), Fluorescencia de Rayos-X (FRX) y SEM/EDS. Los licores de lixiviación fueron caracterizados químicamente por Espectrometría Absorción Atómica (AA). En la Tabla 2 son presentados los resultados de la caracterización de las limaduras de las muestras 1 y 2.

Los resultados mostraron que las aleaciones de las muestras 1 y 2 están formadas por los mismos metales, presentando diferencia en sus proporciones. En los resultados de DRX se observa que la muestra 1, así como la muestra 2, poseen las especies AuCu₃ y Au₂₂Cu₃₃Zn₄₅, indicando que ambas muestras contienen Au, Cu y Zn entre sus principales metales formadores de la aleación. De acuerdo con los resultados de la FRX ambas muestras tienen Au, Ag y Cu en altas proporciones. Los principales metales en la aleación fueron identificados por SEM/EDS siendo Au, Ag, Cu, Zn, Sn y Ni.

Se comprobó que las aleaciones no contienen Cd ni Rb. La caracterización química por AA mostró que la muestra 1 tiene una proporción mayor de 10% de Ag (16.84% Ag) y la muestra 2 posee una proporción menor de 10% (3.90%). Con esta caracterización química se definió que los principales metales que forman las aleaciones en ambas muestras son Au, Ag y Cu. Las muestras 1 y 2 contienen también Zn y Ni que son empleados en la elaboración de las aleaciones de la joyería de oro. A pesar que el Fe es un metal considerado como impureza y que podría estar presente por el uso de una tenaza para cortar las limaduras, este metal presentó en ambas muestras una proporción de apenas 0.03%.

3.2. Lixiviación de las Muestras con HNO₃

En la lixiviación con HNO₃ se obtuvieron tres productos: (a) licor de lixiviación que contenía los metales diluidos de la muestra, (b) plata precipitada en la forma de AgCl por la adición de NaCl al licor y (c) residuo sólido de oro que no reaccionó con el HNO₃.

En la figura 2 se presentan fotografías del licor de lixiviación y del precipitado de AgCl obtenido.





Figura 2: Fotografias del licor de lixiviación y del precipitado de AgCl (a) Licor de lixiviación con HNO₃ (b) AgCl precipitado.

Las muestras de licor generado en cada experimento fueron encaminadas para análisis químico por Espectrometría de Absorción Atómica (AA), con el objetivo de determinar la concentración de oro, plata y cobre que son los metales con mayor proporción en la aleación.

La muestra 1 presentó concentraciones de plata diluidas en el licor de lixiviación en un rango de 60.46 a 100% y la muestra 2 de 70.82 a 100% (ver Figura 3).

Los residuos sólidos de oro y plata de dos experimentos fueron caracterizados por DRX y SEM/EDS por presentar condiciones experimentales completamente diferentes: el experimento 4 (60°C, 120 min y 40 mL de HNO₃) y el experimento 5 (25°C, 60 min y 20 mL de HNO₃). Los resultados son presentados para el residuo sólido de oro en la Tabla 3 y para el precipitado de AgCl en la Tabla 4. Para el residuo sólido de oro, el análisis por DRX indicó que las cuatro muestras están

formadas por Au_3Cu y apenas la muestra del test 1-4 contiene $Au_{0,5}Cu_{0,3}Ni_{0,2}Zn_{0,07}$.

Por SEM/EDS se observó que, después de la lixiviación con HNO₃, las proporciones originales de oro de la aleación aumentaron de 46% a 95%, aproximadamente, disminuyendo significativamente las proporciones de Ag y Cu. Con esto se cumple el objetivo de la lixiviación con HNO₃.

Para el precipitado obtenido, a partir del licor de lixiviación con HNO₃ através de la adición de NaCl, el análisis por DRX indicó que las cuatro muestras están formadas únicamente por AgCl, confirmando el resultado esperado.

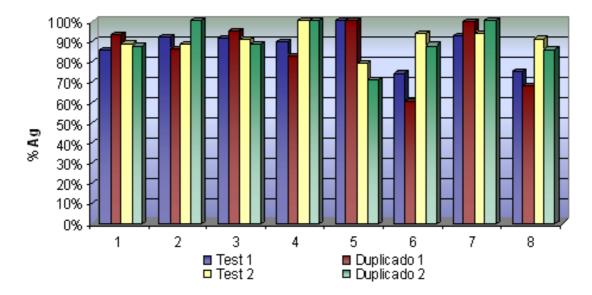


Figura 3: Concentraciones de plata diluida en el licor de lixiviación con HNO₃ para las muestras 1 y 2.

Tabla 3: Resultados de la caracterización del residuo sólido de oro resultante de la lixiviación con HNO_3

Residuo	Muestra	Peso (g)	DRX	SEM/EDS						
Residuo				%Au	%Ag	%Sn	%Cu	%Ni	%Zn	
Au	Teste 1-4	0,229	Au ₃ Cu Au _{0,5} Cu _{0,3} Ni _{0,2} Zn _{0,07}	97.81	0.25	0.17	0.80	0.42	0.54	
	Duplicado 1-5	0,306	Au₃Cu	94.59	2.88	0.21	1.92	0.39	0.02	
	Teste 2-4	0,220	Au₃Cu	94.81	0.66	0.21	2.18	0.32	0.39	
	Duplicado 2-5	0,331	Au₃Cu	94.57	1.17	0.10	3.62	0.23	0.31	

Fuente: Barrientos [8]

Tabla 4: Resultados de la caracterización del precipitado de AgCl resultante de la lixiviación con HNO₃

Residuo	Muestra	DRX	SEM/EDS							
			%Au	%Ag	% CI	%Sn	%Cu	%Ni	%Zn	
AgCl	Teste 1-4	AgCl	7.12	67.85	22.52	0.04	0.97	0.73	0.77	
	Duplicado 1-	AgCl								
	5		4.55	71.18	22.80	0.03	0.56	0.45	0.43	
	Teste 2-4	AgCl	5.61	57.81	19.35	0.32	0.72	0.65	0.70	
	Duplicado 2-	AgCl								
	5		3.82	59.25	19.00	0.56	0.50	0.28	0.50	

Fuente: Barrientos [8].

Los resultados del SEM/EDS mostraron que las proporciones de plata para la muestra 1 (67.85% y 71.18%) son mayores que las proporciones de plata en la muestra 2 (57.81% y 59.25%). Los resultados mostraron que junto con Ag otros metales también precipitan en la forma de cloruros.

De acuerdo con el método factorial, para un grado de confianza estadística de 95%, la única variable que tiene influencia sobre el porcentaje de extracción de plata para la muestra 1 fue la temperatura (variable A), presentando una influencia negativa. O sea, el porcentaje de extracción de la plata disminuyó cuando la temperatura aumentó del nivel experimental inferior (25°C) para el nivel experimental superior (60°C). Para la muestra 2, el orden decreciente de influencia positiva en la respuesta experimental fue dado por el tiempo de lixiviación (variable B) y la temperatura (variable A).

La optimización de los resultados experimentales por el método estadístico del paso ascendente determinó las condiciones para la máxima extracción de plata (100%) y del cobre (100%) utilizando 0.5 g de muestra de chatarra de joyería. Las condiciones optimas fueron: 32 mL de HNO₃, 1.5 horas (90 minutos) y una temperatura de 42°C para la muestra 1 y 45 mL de HNO₃, 2.25 h (135 minutos) y 43°C para la muestra 2 [8]. Estos resultados mostraron que en ambas muestras se requiere de una temperatura media de 42°C para alcanzar la máxima extracción de plata y cobre. Además de eso, para la muestra 2 fue necesario un mayor volumen de HNO₃ y de tiempo de lixiviación en comparación con la muestra 1. Esto puede ser atribuido a la presencia de los otros metales presentes en la aleación de la chatarra de esta muestra, que aunque en proporciones sobre influven la respuesta experimental. En estas condiciones óptimas los residuos de oro fueron caracterizados por SEM/EDS. Según los resultados obtenidos en las condiciones optimas, el residuo de oro contiene proporciones medias de Au de 96.76% para la muestra 1 y 96.05% para la muestra 2. Aumentando la cantidad de Au de la aleación original de 45% para 96%, únicamente como resultado de la lixiviación con HNO₃.

3.3. Recuperación de la Plata

Los tres métodos seleccionados para evaluar la recuperación de la plata presente en los licores de la etapa de lixiviación con HNO₃ fueron cementación con zinc en polvo, precipitación con FeSO₄ y calcinación del AgCl obtenido por la adición de NaCl al licor de HNO3. La evaluación de los tres métodos se basó en los mejores resultados obtenidos, simplicidad de operación, costo del método, así como, la pureza de la plata obtenida. Con el objetivo de identificar la pureza de los productos obtenidos y, así, determinar el mejor método para la recuperación de la plata, los productos fueron caracterizados antes y después de la fundición por SEM/EDS y los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 5. Según los resultados del SEM/EDS, en el producto obtenido por la precipitación con FeSO₄ se observó un aumento en la proporción de Ag de 70% en el producto en polvo para 93.79% en el producto fundido.

En el producto de AgCl obtenido por la adición de NaCl al licor de HNO₃, la proporción de Ag aumentó de 69.62% del producto en polvo para, aproximadamente, 94% para el producto fundido obtenido por calcinación.

Para ambos casos, el principal contaminante fue el Sn con proporciones próximas a 2%, ya que el Sn precipita como cloruro junto con Ag. El peor resultado obtenido fue para la cementación con polvo de zinc metálico, 45% de Ag.

Tabla 5: Resultados de la caracterización de los productos de la recuperación de plata

		Producto	en Polvo	Producto Fundido				
Muestra	Cementación Zn en polvo	FeSO. FeSO.		Precipitación con NaCl	Calcinación precipitación FeSO ₄	Calcinación AgCl teste 1	Calcinación AgCl teste 2	
MEV	Au: 0.95% Ag: 45.02% Sn: 0.85% Cu: 0.23% Ni: 0.25% Zn: 28.92% S: 1.51% Cl: 1.09% O: 20.98% Fe: 0.20%	Au: 3.01% Ag: 69.91% Sn: 0.40% Cu: 0.40% Ni: 0.33% Zn: 0.42% S: 0.75% Cl: 24.43% O: 0.00% Fe: 0.35%	Au: 2.86% Ag: 70.34% Sn: 0.49% Cu: 0.30% Ni: 0.31% Zn: 0.27% S: 0.74% Cl: 24.43% O: 0.00% Fe: 0.27%	Au: 2.99% Ag: 69.62% Sn: 0.98% Cu: 0.40% Ni: 0.26% Zn: 0.41% S: 0.72% Cl: 24.31% O: 0.00% Fe: 0.32%	Au: 1.70% Ag: 93.70% Sn: 2.03% Cu: 0.32% Ni: 0.42% Zn: 0.20% S: 0.72% Cl: 0.64% Fe: 0.26%	Au: 2.51% Ag: 93.35% Sn: 2.17% Cu: 0.43% Ni: 0.28% Zn: 0.24% S: 0.77% Cl: 0.00% Fe: 0.25%	Au: 1.79% Ag: 94.45% Sn: 1.95% Cu: 0.27% Ni: 0.32% Zn: 0.21% S: 0.72% Cl: 0.00% Fe: 0.27%	

Fuente: Barrientos [8].

La precipitación con $FeSO_4$ y el AgCl alcanzaron proporciones de plata similares en los productos en polvo (70%) y fundidos (94%).

Por tanto, se puede concluir a partir de los resultados para la proporción de plata obtenido, que el método más indicado para recuperar la plata fue la calcinación del AgCl obtenido por la precipitación con la adición de NaCl, el cual es un reactivo químico de bajo costo y su uso es simple.

4. CONCLUSIONES

A partir de los resultados obtenidos fue posible concluir que:

 a. Las aleaciones originales de las muestras 1 y 2 presentaron los mismos metales, teniendo una pequeña diferencia en los valores de las proporciones.

- b. Los principales metales de la aleación de la chatarra de joyería de 10 k, determinados por el análisis químico de espectrometría de absorción atómica fueron Au, Ag y Cu, siendo las proporciones para la muestra 1: 45.39% de Au, 16.84% de Ag y 35.91% de Cu; y para la muestra 2: 46.71% de Au, 3.90% de Ag y 39.92% de Cu.
- c. El procedimiento estadístico a dos niveles y el método de optimización por el paso ascendente permitieron la evaluación de los resultados para obtener las mejores condiciones para lixiviar la chatarra de joyería y, así, establecer un método hidrometalúrgico con un abordaje de ingeniería accesible para los joyeros.
- d. En la lixiviación con HNO₃ las condiciones óptimas para una total lixiviación de la plata y el cobre para la muestra 1 fueron 32 mL de HNO₃, 1.5 horas (90 minutos) y temperatura de 42°C.

- Para la muestra 2 las condiciones óptimas fueron 45 mL de HNO_3 , 2.25 horas (135 minutos) y 43°C.
- e. La temperatura fue la variable que presentó influencia significativa en ambas muestras en la etapa de lixiviación.
- f. El residuo sólido de oro obtenido en la lixiviación con HNO₃ en las condiciones óptimas presentó una proporción próxima a 96%, según los resultados del SEM/EDS. Así, la lixiviación con HNO₃ permitió aumentar la proporción de oro de 45% de la chatarra original para una proporción de 96% para el residuo sólido de lixiviación.
- g. El método de calcinación a partir de AgCl, alcanzó una proporción de 94% para la recuperación de la plata, siendo los principales contaminantes el Au y el Sn con proporciones próximas a 2%.

5. REFERENCIAS

- [1] Molina, J. R., El Dólar vs. el Oro comprando Petróleo. República Bolivariana de Venezuela: Outubre 2008. Disponible en: http://aporrea.org/tiburon/a65665.html
- [2] Barrientos, C. Evaluación de dos Métodos de Recuperación y Refinación de los Metales Preciosos a Nivel Laboratorio a partir de los Desperdicios con Alto Contenido de Oro. Facultad de Ingeniería, USAC, Guatemala, 2003, 125 p. (Tesis, Engeniería Química).

- [3] Corti, C. W. Recovery and Refining of Gold Jewelry Scraps and Wastes. The Santa Fe Symposium on Jewelry Manufacturing Technology. United States of America, 2002, 20 p.
- [4] Box, G. P., Hunter, W. G., Hunter, P. J. Statistics for Experimenters. New York-USA: Ed. John Wiley & Sons Inc., 1988, 653 p.
- [5] Duckworth, W. E.. Statistical Techniques in Technological Research. Ed. Methuen & Co. Ltd., 1960, 303 p.
- [6] Marsden, J., House, I. Recovery. In: MARSDEN, J., HOUSE, I. The Chemistry of Gold Extraction. England: Ellis Horwood Limited, 1992, p. 379-419.
- [7] Loewen, R. Small Scale Refining of Jewelers Wastes. United States of America: Met-Chem Research Inc., 1995, 250 p.
- [8] Barrientos, C. E. Reciclagem de Sucata de Jóias para a Recuperação Hidrometalúrgica de Ouro e Prata. Escola de Engenharia da Universidade Federal de Minas Gerais, Belo Horizonte, 2009, 186 p. (Dissertação, Mestrado em Engenharia Metalúrgica, Curso de Pós-Graduação em Engenharia Metalúrgica e de Minas-CPGEM).