

## CAPÍTULO I

### INTRODUCCIÓN

#### I.1. CONSIDERACIONES GENERALES

La presente tesis se inscribe dentro de una línea de investigación, cuyo objetivo es el estudio de los fundamentos y de la aplicabilidad técnica de la lixiviación de metales con ozono acuoso.

Estos estudios se iniciaron en 1999-2000 a través del premio de Investigación de la fundación Domingo Martínez, sobre la propuesta: *Métodos no contaminantes de obtención de metales por vía húmeda*<sup>(1)</sup>. Con posterioridad, estos estudios han sido desarrollados por dos contratos de investigación entre la Universidad de Barcelona y la empresa Carburos Metálicos (filial de Air Products) durante los años 2001 y 2002.

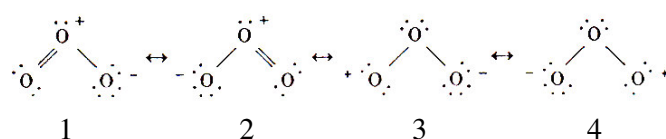
Asimismo, se han efectuado previamente a esta tesis, tres Másteres en Química Experimental en la Universidad de Barcelona, durante los años 2000-2003, sobre aspectos preliminares o de base de esta temática.

La tesis que se presenta, incluye un estudio de los fundamentos, la cinética y la productividad de la lixiviación de la plata y el oro metálico con ozono en diversos medios, su comparación con la respuesta de otro metal noble, el paladio, así como la aplicabilidad de este tipo de lixiviación para diferentes materias primas: chatarra electrónica, placas radiográficas residuales, minerales pobres en oro, concentrados gravimétricos de oro y lodos anódicos del electrorrefinado del cobre.

## I.2. PROPIEDADES FÍSICO-QUÍMICAS DEL OZONO

El ozono es una forma alotrópica del oxígeno de fórmula  $O_3$ . La geometría<sup>(2)</sup> es de tipo angular con un ángulo de enlace de  $116^{\circ}49' \pm 30'$  y unas distancias O-O de  $1.278 \pm 0.003 \text{ \AA}$ . Esta incertidumbre es debida a la dificultad de preparar muestras de ozono libres de oxígeno. Los estudios espectrales son también complicados debido a la posibilidad de que la radiación incidente excite la molécula.

Su estructura molecular viene representada por varias formas resonantes:



**Figura 1.** Principales formas resonantes de la molécula de ozono

Siendo las formas 1 y 2 las predominantes (véase figura 1). La existencia de enlaces  $\pi$  deslocalizados justifica unas distancias O-O con carácter claro de doble enlace. La resonancia no permite la posibilidad de electrones desapareados, por lo tanto a diferencia del oxígeno el ozono no es paramagnético.

El ozono es un gas de color azul pálido, irritante, explosivo y tóxico incluso a muy bajas concentraciones. Es fácilmente detectable en el aire de tormenta, así como en el aire que rodea muchos de los aparatos eléctricos, debido a su olor penetrante tan característico.

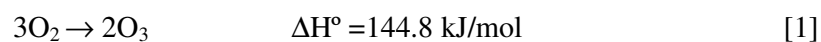
El ozono es soluble en muchas sustancias formando soluciones estables o metaestables. En agua es 14 veces más soluble que el oxígeno, pero forma una solución metaestable que depende principalmente de la presión, temperatura, así como de la presencia de impurezas, tales como cationes de metales pesados y óxidos metálicos. De ahí la variedad de valores bibliográficos para la solubilidad de ozono.

Otras propiedades físicas del ozono se muestran en la tabla 1.

**Tabla 1.** Propiedades físicas generales del ozono<sup>(3)</sup>.

Masa molecular	48 g/mol
Punto de ebullición (101 kPa)	-111.9 °C
Punto de fusión	-192.7 °C
Temperatura crítica	-12.1 °C
Presión crítica	5.53 MPa
Densidad crítica	437 kg/m <sup>3</sup>
Volumen crítico	1.471*10 <sup>-4</sup> m <sup>3</sup> /mol
Densidad gas (0°C, 101 kPa)	2.144 kg/m <sup>3</sup>
Densidad del líquido (-112°C)	1358 kg/m <sup>3</sup>
Tensión superficial (-183°C)	3.84 *10 <sup>-2</sup> N/m
Viscosidad del líquido -183°C	1.57*10 <sup>-3</sup> Pa s
Calor de vaporización	15.2 kJ/mol

La formación del ozono es una reacción endotérmica:



El ozono es termodinámicamente inestable y de forma espontánea descompone dando oxígeno. Este proceso es promovido por la presencia de metales de transición o de sus óxidos. La principal consecuencia de la inestabilidad del ozono es que no puede ser almacenado ni transportado por distancias que impliquen un largo periodo de tiempo, por lo tanto su producción deberá de efectuarse en el momento y en el lugar de utilización.

El ozono es un poderoso agente oxidante, capaz de participar en muchas reacciones químicas ya sean de origen orgánico o inorgánico. El poder oxidante del ozono es claramente superior al del oxígeno. Si bien el oxígeno se combina con todos los elementos, lo hace a temperaturas altas, mientras que el ozono reacciona con numerosas sustancias en condiciones en las que el oxígeno sería inactivo. El potencial de oxidación del ozono<sup>(4)</sup> a pH=0 es:



Siendo superior al del cloro (1.36 V) o al del peróxido de hidrógeno (1.77V). En medio ácido el poder oxidante del ozono es superado únicamente por el flúor, el ion perxenato, el oxígeno atómico, el radical OH y pocas otras especies.

La química del ozono viene regida por su naturaleza electrófila. Mucha de la química orgánica está basada en el ataque al doble enlace del carbono, en un proceso conocido como ozonólisis y que consiste en una adición electrofílica al doble enlace. En este campo cabe destacar el uso del ozono en la conversión de olefinas a aldehídos, cetonas o ácidos carboxílicos.

### I.3. APLICACIONES GENERALES DEL OZONO

Los campos de aplicación del ozono son amplios y variados:

- ♣ Potabilización<sup>(5)</sup>: el ozono se usa para facilitar los procesos de filtración y como agente desinfectante. El principal efecto de la ozonización del agua es la oxidación de sustancias orgánicas e inorgánicas, y eliminación de la turbidez o suspensión de sólidos por microfloculación; eliminando de esta forma olores y color sin generar ningún tipo de residuo. La principal ventaja del ozono frente el cloro -que se ha venido utilizando hasta ahora- es que no solo elimina las bacterias sino que también destruye los virus y parásitos.
- ♣ Tratamiento de aguas residuales<sup>(6)</sup>: durante años el cloro ha sido el gas más utilizado para el tratamiento de este tipo de aguas. La presencia de compuestos orgánicos carcinógenos en aguas tratadas, atribuidos a vertidos clorados de plantas de tratamiento de aguas residuales, ha hecho reconsiderar el uso en beneficio del ozono que ha visto muy aumentada su demanda. El tratamiento de aguas residuales con ozono evita la formación de este tipo de compuestos. A parte de sus cualidades como desinfectante, disminuye la turbidez y mejora el color del agua.

- ♣ Blanqueo<sup>(7)</sup>: el impacto ambiental del uso del cloro y derivados clorados en el blanqueo de la pulpa de papel ha hecho considerar seriamente el uso de ozono como una vía alternativa. Estudios realizados en este campo, demuestran que las reacciones de blanqueo con ozono transcurren a velocidades elevadas, proporcionando un grado de blanqueo considerable para las cantidades de ozono aplicadas.
- ♣ Otros usos: el ozono también es usado en la industria de la bebida para eliminar compuestos orgánicos que podrían ocasionar problemas de gusto y olor. La industria microelectrónica también necesita de agua altamente purificada para lavado en distintas etapas del proceso. El ozono protege estos sistemas de la suciedad biológica, sin causar contaminación iónica. No menos importante es el uso del ozono en el campo de la química orgánica, basado principalmente en la ozonólisis<sup>(3, 8)</sup>.

En la actualidad se continúa investigando<sup>(9)</sup> con la finalidad de mejorar y ampliar su campo de aplicación. Pruebas de ello son las numerosas publicaciones de artículos en revistas específicas como "Water Research", "Ozone: Science and Engineering", etc.

#### **I.4. ESTUDIOS PREVIOS DEL OZONO COMO AGENTE LIXIVIANTE**

A diferencia de otros campos, la investigación del uso de ozono en la metalurgia extractiva ha sido muy limitada<sup>(10)</sup>. Las aplicaciones más significativas en esta vertiente son:

- ♣ Hidrometalurgia del oro<sup>(11,12,13,14)</sup>: en la que el ozono se ha estudiado como agente oxidante para la destrucción del ion cianuro de las soluciones de descarte:



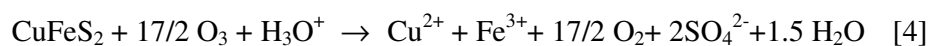
- ♣ Separación de metales en solución: estudios representativos de ello son la oxidación del Ni(OH)<sub>2</sub> a Ni(OH)<sub>3</sub> por ozonización<sup>(15)</sup> -como paso previo a la precipitación del cobalto en la que el Ni(OH)<sub>3</sub> producido será utilizado como agente precipitante- y la separación de arsénico de soluciones<sup>(16)</sup> por precipitación del As (V) procedente de la oxidación con ozono.

El estudio del ozono como agente lixivante de metales o minerales ha sido muy escaso, tal como lo demuestra el que no sea ni siquiera comentado en el libro de Fathi Habashi<sup>(10)</sup> sobre hidrometalurgia, ello puede ser debido a la existencia de otros reactivos oxidantes de bajo coste (ácido nítrico, halógenos...). Actualmente, la mayor concienciación en las cuestiones medioambientales conduce a la búsqueda de agentes oxidantes respetuosos con el medioambiente

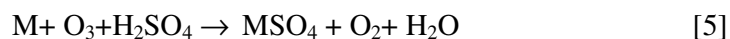
Se hizo una revisión general de la bibliografía referente a la lixiviación con ozono y una revisión más exhaustiva para aquella que contenía alguna referencia a la recuperación/lixiviación del oro, de la plata y el paladio con ozono. Las bases de datos empleadas fueron la Metadex (1966-2003) y ScinFinder Scholar (1907-2003), la cual incluye a su vez las bases de datos CAPLUS, CHEMCATS, MEDLINE y CHEMILIST.

Una de las primeras citas significativa de la disolución de minerales, pertenece a Medvedev et al<sup>(17)</sup> y hace referencia a la lixiviación de la molibdenita (MoS<sub>2</sub>) en medio alcalino. El estudio examina los efectos de la presión de ozono, la alcalinidad y el régimen hidrodinámico en la lixiviación de la molibdenita, pero no aporta ningún tipo de información a cerca del consumo de reactivos, la estequiometría y los efectos de otras variables como la temperatura. La lixiviación de la molibdenita con ozono podría ser el sustituto a los métodos actuales de obtención, de tipo pirometalúrgico, los cuales comportan muchos problemas de efectividad. A pesar de todo, no hay constancia de artículos posteriores que profundicen su estudio.

Otras lixivaciones estudiadas son las correspondientes a la calcopirita<sup>(18, 19, 20)</sup> y a otros sulfuros de cobre<sup>(21)</sup>. Las investigaciones demuestran la efectividad de la lixiviación de la calcopirita en medio ácido. La velocidad de reacción es elevada y viene controlada por transferencia de materia. El principal inconveniente es la estequiometría, la obtención de un mol de cobre requeriría el consumo de 8.5 moles de ozono [4], aunque el autor no propone esta estequiometría. Tampoco se han estudiado los efectos de la concentración de ozono.



Por lo tanto desde el punto de vista económico, la aplicabilidad del ozono sobre metales de valor moderado habrá de limitarse a lixiviaciones de estequiometría favorable, como por ejemplo:



Dónde M se refiere al metal en cuestión.

En el caso de los metales nobles o escasos, la estequiometría no parece ser un factor tan determinante. Prueba de ello son varios estudios de lixiviación con ozono de metales nobles o escasos -Ag, Te, Se, Pt, Au- residuos de la industria nuclear<sup>(22)</sup>, procedentes de metales<sup>(23)</sup>, de minerales<sup>(24, 25, 26, 27, 28, 29,30)</sup> o de lodos de electrorrefinados<sup>(31, 32)</sup>.

Entre los primeros estudios centrados en uso de ozono como agente lixivante de metales nobles de origen mineral, se encuentra una patente ya caducada<sup>(24)</sup> (1973) acerca de la lixiviación del oro con ozono en soluciones con alto contenido de cloruros (1-4M) para el tratamiento de minerales carbonaceos.

La cita de Chytan<sup>(25)</sup> hace referencia a la recuperación de la plata y el oro en soluciones de tiocarbamida ácida mediante la acción de ozono. En estas condiciones la extracción del oro es del 98% en aproximadamente 4 horas. Del mismo autor es el estudio<sup>(26)</sup> muy posterior (1985) de la lixiviación del oro procedente de concentrados mediante el uso de poliacrilonitrilo/ozono, en medios formamida y cloroformo. En estas condiciones la extracción del oro alcanzada es del 90% en 10 horas. Sin embargo, el uso de solventes orgánicos no parece muy atractivo desde un punto de vista económico y ambiental.

Existen estudios de lixiviación del oro en sistemas tiourea/ozono<sup>(27, 29)</sup>, con unos porcentajes de extracción relativamente bajos. Otro estudio que también hace referencia a la lixiviación del oro con tiourea es el de Nobre<sup>(30)</sup>. Este estudio se centra en proceso de recuperación del oro utilizando tiourea y agentes oxidantes como sulfato férrico, peróxido de hidrógeno, permanganato potásico, oxígeno, aire, clorato potásico, clorato sódico y ozono. No parece un proceso atractivo debido a la difícil estabilidad de la tiourea en presencia de ozono.

Entre los estudios más recientes del uso de ozono como agente lixivante de metales nobles procedentes de lodos de electrorrefinados se encuentra la cita de Belen'  $\text{kl}^{(32)}$ . El estudio de lixiviación muestra la solubilización del selenio, telurio y plata presentes en el lodo anódico. No se hace mención a la recuperación del oro.

Todos los estudios efectuados hasta el presente con ozono como agente lixivante, han sido de tipo básicamente cualitativo. Las estequiometrías de los procesos no se han determinado claramente, quizás por las posibles dificultades experimentales, de conocer con precisión las cantidades de ozono involucradas. Del mismo modo, en los estudios previos de tipo cinético, las concentraciones instantáneas de ozono no son conocidas, por lo cual los resultados son de difícil correlación con las variables que afectan la velocidad de reacción.

Para ello, uno de los objetivos prioritarios de nuestro grupo de investigación, fue establecer un sistema de reacción sólido/líquido/gas en que pudiera ser medido tanto el caudal másico de entrada y salida de ozono como la concentración del mismo en las fases gaseosa y líquida.

## **I.5. ESTUDIOS PRELIMINARES DEL GRUPO DE INVESTIGACIÓN**

Durante el periodo 2000-2001, nuestro equipo de investigación estudió la potencial aplicabilidad de mezclas de  $\text{O}_3/\text{O}_2$  acuoso en la lixiviación de los siguientes metales y aleaciones<sup>(1)</sup>: Cu, Ni, aleaciones Cu/Ni, Ag, Au, Pd, Rh y Pt. Los resultados más significativos del estudio se exponen a continuación.

### **I.5.1. Lixiviación del cobre metálico**

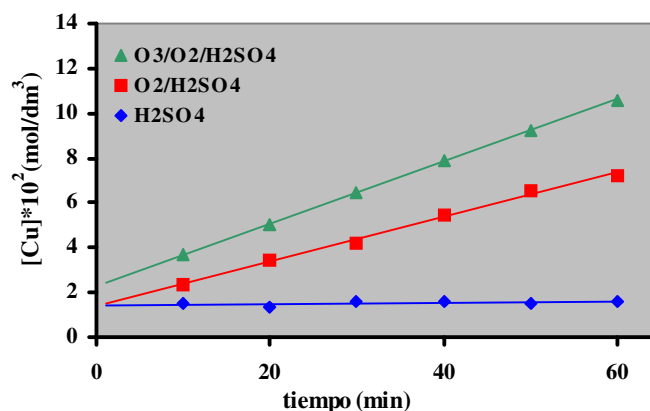
Se estudió la lixiviación del cobre en polvo ( $d_{50}=150\mu\text{m}$ ) en medio  $\text{O}_3(0.048 \text{ atm})/\text{O}_2(0.95 \text{ atm})/\text{H}_2\text{SO}_4 0.25\text{M}$ . Igualmente se lixivió la misma cantidad de cobre en  $\text{O}_2(1\text{atm})/\text{H}_2\text{SO}_4 0.25\text{M}$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4 0.25\text{M}$  para determinar respectivamente la posible contribución del oxígeno y del medio sulfúrico en la lixiviación del cobre en presencia de ozono.



En la figura 2 se recogen los resultados de las lixiviaciones del cobre en los distintos medios. Como puede observarse, la lixiviación del Cu con  $H_2SO_4$  corresponde únicamente a la lixiviación del óxido de cobre (Tenorita) superficial, contenido en la muestra de cobre utilizada.

La lixiviación del Cu con  $O_2$  se manifiesta de forma lineal con velocidades de  $9.97 \cdot 10^{-4}$  moles/( $dm^3$  min). El carácter lineal se debe a que no hay formación de ningún tipo de capa pasivante.

La lixiviación del Cu en  $O_2/O_3$  presenta igualmente un comportamiento lineal. Sin embargo, en estas condiciones la velocidad de extracción se incrementa por un factor 1.4. En la tabla 2, se muestran las velocidades de extracción en las distintas condiciones de ataque.



**Figura 2.** Concentración de Cu disuelta en función del tiempo durante la lixiviación de polvo de cobre en los distintos medios  $H_2SO_4$ ;  $O_2(1atm)/H_2SO_4$  y  $O_3(0.048 atm)/O_2(0.95 atm)/H_2SO_4$  (10g Cu,  $H_2SO_4$  0.25M, 300  $cm^3$ , 20°C, 700  $min^{-1}$ , caudal de gas a la entrada del sistema de reacción (q) de 21.5 L/h)

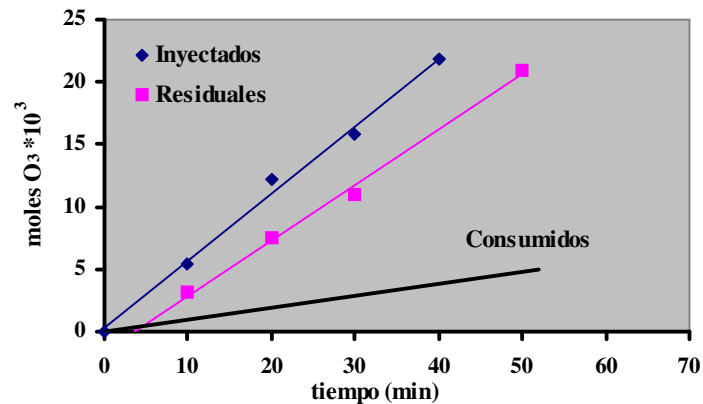
La contribución del ozono en la lixiviación del cobre fue de  $1.2 \cdot 10^{-4}$  moles Cu/ min ( $4.01 \cdot 10^{-4}$  moles Cu/ ( $dm^3$  min)), este valor se obtuvo a partir de la diferencia de la pendiente correspondiente a la lixiviación del Cu en  $O_3/O_2/H_2SO_4$  y la pendiente perteneciente a la lixiviación del Cu en  $O_2/H_2SO_4$ . Es decir, en idénticas condiciones experimentales salvo la ausencia de ozono.

**Tabla 2.** Velocidades de extracción correspondientes a la lixiviación de polvo de cobre en distintos medios.

	Medio de lixiviación*		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> (1atm)/ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	O <sub>3</sub> (0.048atm)/O <sub>2</sub> (0.95atm)/ /H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
d[Cu]/dt (mol/(dm <sup>3</sup> min))		9.97*10 <sup>-4</sup>	1.40*10 <sup>-3</sup>
dX <sub>Cu</sub> /dt (min <sup>-1</sup> )	~ 0 (t >10 min)	1.91*10 <sup>-3</sup>	2.66*10 <sup>-3</sup>

\* 10g Cu, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25M, 300 cm<sup>3</sup>, 20°C, 700 min<sup>-1</sup>, q: 21.5 L/h

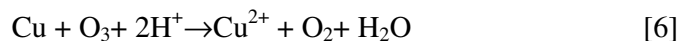
Los moles de ozono consumido versus tiempo durante la lixiviación del Cu en O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se determinaron por diferencia entre los moles de ozono inyectados ( $dN_{O_3 \text{ inyectados}}/dt = 5.40 \cdot 10^{-4}$  moles/min) y los moles de ozono residuales, no consumidos durante el proceso de lixiviación ( $dN_{O_3 \text{ residuales}}/dt = 4.44 \cdot 10^{-4}$  moles/min), resultando un valor de  $dN_{O_3 \text{ consumidos}}/dt = 9.6 \cdot 10^{-5}$  moles O<sub>3</sub>/min. En la figura 3 se representa la diferencia de pendientes, para la determinación de los moles de Ozono consumidos durante la lixiviación del polvo de cobre.



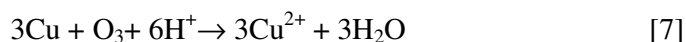
**Figura 3.** Determinación del consumo de ozono en la lixiviación del cobre en polvo (20°C, P<sub>O<sub>3</sub></sub>: 0.048atm, q: 21.5 L/h)

La estequiometría de la reacción del cobre con ozono se determinó a partir de la relación de moles de ozono consumidos ( $9.6 \cdot 10^{-5}$  moles O<sub>3</sub>/min) y moles de cobre lixiviados en el mismo intervalo de tiempo ( $1.2 \cdot 10^{-4}$  moles Cu/ min).

El coeficiente obtenido  $\sim 0.8$  daría como reacción más probable:

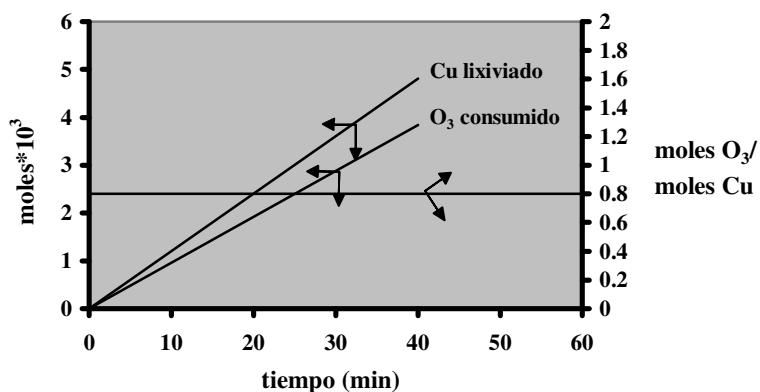


La reacción:



o bien no tiene lugar o bien es muy minoritaria. Téngase en cuenta que el valor de  $\sim 0.8$  es un valor aproximado obtenido a través de la relación de dos diferencias.

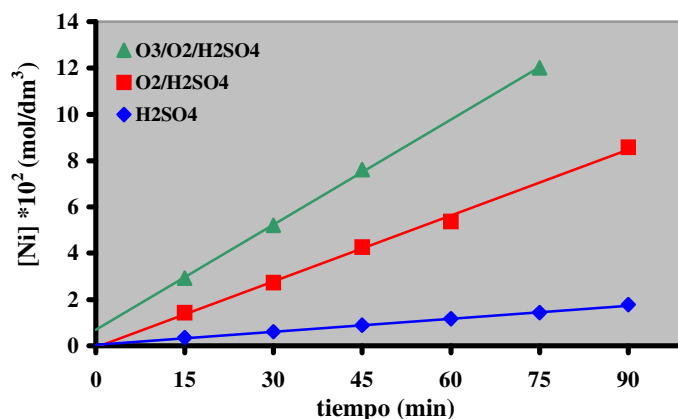
Los resultados se han representado mediante un gráfico de dos ejes (figura 4). En el primer eje figuran los moles de Cu lixiviados y los moles de ozono consumidos en el tiempo de ataque (eje de abcisas) y en el segundo eje la relación de pendientes.



**Figura 4.** Comparación entre las velocidades de consumo de ozono y lixiviación de cobre

### I.5.2. Lixiviación del níquel metálico

Para el estudio de la lixiviación del polvo de níquel (agregados de cristales  $2\text{-}5\mu\text{m}$ ) en medio  $\text{O}_3(0.048\text{ atm})/\text{O}_2(0.95\text{ atm})/\text{H}_2\text{SO}_4$  se procedió de forma análoga al cobre, lixiviando la misma cantidad de níquel en  $\text{O}_2(1\text{ atm})/\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . En figura 5 se recogen los resultados de las lixiviaciones del níquel en los diversos medios.



**Figura 5.** Concentración de Ni en función del tiempo, durante la lixiviación de polvo de níquel en los distintos medios H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; O<sub>2</sub> (1atm)/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>; O<sub>3</sub>(0.048 atm)/O<sub>2</sub>(0.95 atm)/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (7g Ni, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25M, 300 cm<sup>3</sup>, 20° C, 700 min<sup>-1</sup>, q: 21.5 L/h).

A diferencia del cobre, donde la lixiviación con sulfúrico correspondía únicamente al óxido superficial de la muestra empleada, la lixiviación de níquel con ácido sulfúrico es significativa y se manifiesta de forma lineal con una velocidad de  $1.90 \cdot 10^{-4}$  mol/ (dm<sup>3</sup> min).

La velocidad de lixiviación del níquel con O<sub>2</sub>, restando la contribución del ácido sulfúrico a la pendiente obtenida, es de  $7.7 \cdot 10^{-4}$  mol/ (dm<sup>3</sup> min). Considerando igualmente el efecto del ácido, la lixiviación de níquel con mezclas O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>, se produce a una velocidad  $1.3 \cdot 10^{-3}$  mol/ (dm<sup>3</sup> min), 1.7 veces superior a la anterior, siendo también lineal. En la tabla 3 se recogen las velocidades de extracción en las distintas condiciones de ataque.

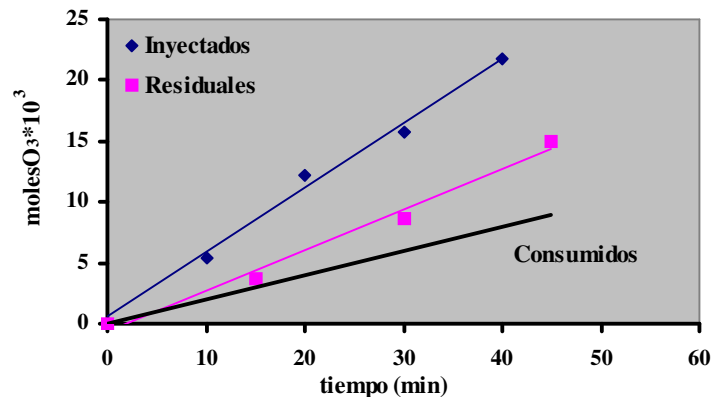
**Tabla 3.** Velocidades de extracción correspondientes a la lixiviación de polvo de níquel en distintos medios.

	Medio de lixiviación*		
	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	O <sub>2</sub> (1atm)/ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	O <sub>3</sub> (0.048atm)/O <sub>2</sub> (0.95atm)/ H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>
d[Ni]/dt (mol/(dm <sup>3</sup> min))	$1.9 \cdot 10^{-4}$	$9.6 \cdot 10^{-4}$	$1.51 \cdot 10^{-3}$
dX <sub>Ni</sub> /dt (min <sup>-1</sup> )	$4.78 \cdot 10^{-4}$	$2.60 \cdot 10^{-3}$	$3.83 \cdot 10^{-3}$

\* 7g Ni, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25M, 300 cm<sup>3</sup>, 20° C, 700 min<sup>-1</sup>, q: 21.5 L/h

La contribución del ozono en la lixiviación del níquel en  $O_3/O_2/H_2SO_4$ , se calculó a partir de la diferencia de pendientes y resultó ser de  $1.7 \cdot 10^{-4}$  mol Ni/ min ( $5.5 \cdot 10^{-4}$  mol/(dm<sup>3</sup> min))

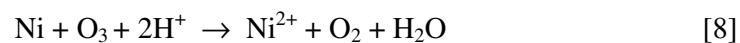
Los moles de ozono consumidos, se determinaron al igual que en el cobre por diferencia entre los inyectados ( $dN_{O_3 \text{ inyectados}}/dt = 5.3 \cdot 10^{-4}$  mol/min) y los residuales  $dN_{O_3 \text{ residuales}}/dt = 3.3 \cdot 10^{-4}$  mol/min), resultando un valor de  $dN_{O_3 \text{ consumidos}}/dt = 2.0 \cdot 10^{-4}$  mol  $O_3$ /min , como muestra la figura 6.



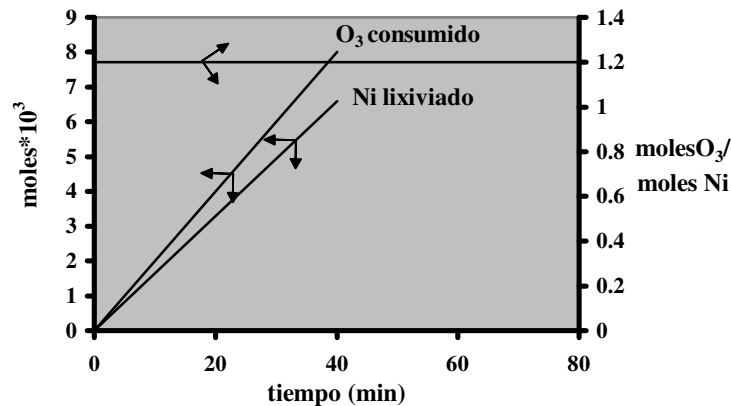
**Figura 6.** Determinación del consumo de ozono en la lixiviación del níquel en polvo (20°C,  $P_{O_3}$ : 0.048atm, q: 21.5 L/h)

La estequiometría de la reacción de níquel con ozono se determinó mediante el cociente de la velocidad de consumo de ozono ( $2.0 \cdot 10^{-4}$  mol  $O_3$ /min) y la correspondiente a la lixiviación de níquel ( $1.7 \cdot 10^{-4}$  mol Ni/ min).

El coeficiente obtenido fue de 1.2, de manera que la reacción de lixiviación del níquel tiene lugar básicamente según:



Los resultados se han representado mediante un gráfico de dos ejes (figura 7), en el primer eje figuran los moles de Ni lixiviados y los moles de ozono consumidos durante la lixiviación y en el segundo la relación de pendientes que define la estequiometría de la reacción.



**Figura 7.** Comparación entre las velocidades de consumo de ozono y lixiviación de níquel

### I.5.3. Lixiviación de la aleación cobre-níquel

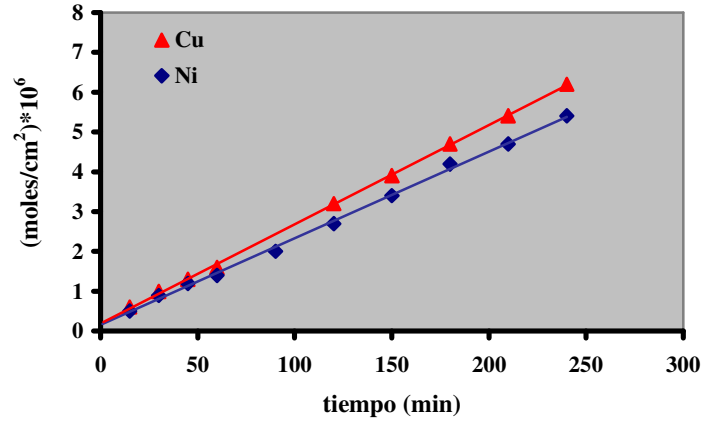
Se estudió la lixiviación de una aleación (constantan comercial) de composición 55% Cu - 45% Ni en medio O<sub>2</sub> (1atm)/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25M.

Se observó que la relación de las velocidades específicas del níquel y del cobre, expresadas en moles/(cm<sup>2</sup> min) era Cu/Ni:  $2.4 \cdot 10^{-8} / 2.1 \cdot 10^{-8} = 1.14$ . Esta relación coincide con la relación molar entre el cobre y el níquel de la aleación utilizada:

$$(0.55 \cdot 1 / 63.55) / (0.45 \cdot 1 / 58.7) = 1.13$$

No existe un ataque preferente del cobre o del níquel, sino que ambos se atacan por igual. Esto es debido, a que al ser una solución sólida no se forma par galvánico creado por diferencia de potencial electroquímico.

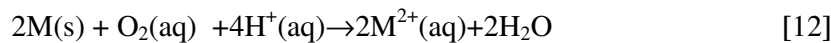
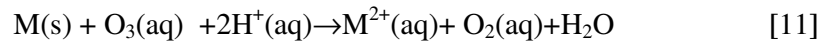
En la figura 8 se ha representado el comportamiento del níquel y del cobre en medio O<sub>2</sub>/H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, como puede verse, éste es lineal y similar para ambos elementos.



**Figura 8.** Velocidad de reacción de níquel y cobre en el constantan en medio  $O_2$  (1atm)/ $H_2SO_4$  0.25M (500  $cm^3$ , 25°C, 200  $min^{-1}$ , q: 21.5 L/h)

#### I.5.4. Modelo de lixiviación con $O_3/O_2$ para el cobre y níquel

De acuerdo con los resultados anteriores, se parte de que la lixiviación de cobre y níquel metálico con mezclas  $O_3/O_2$ , ocurre a través de las siguientes reacciones en paralelo:



Donde M: Cu, Ni

La velocidad de transporte del ozono y del oxígeno disuelto desde la interfase gas-líquido a la interfase líquido-sólido, viene dada en condiciones estacionarias por:

$$-\frac{1}{A} \frac{dN_{O_3}}{dt} = k_{O_3} [ [O_3]_{sat} - [O_3]_i ] \quad [13]$$

$$-\frac{1}{A} \frac{dN_{O_2}}{dt} = k_{O_2} [ [O_2]_{sat} - [O_2]_i ] \quad [14]$$

Dónde:

A: área de la interfase sólido-líquido. Puede considerarse constante para pequeñas conversiones del sólido ( $m^2$ ).

$N_{O_3}$ ,  $N_{O_2}$ : número de moles de  $O_3$  y  $O_2$  que se transportan

$[O_3]_{sat}$ ,  $[O_2]_{sat}$ : concentraciones de  $O_3$  y  $O_2$  en la interfase gas-líquido ( $mol/m^3$ ).

$[O_3]_i$ ,  $[O_2]_i$ : concentraciones de  $O_3$  y  $O_2$  en la interfase líquido-sólido ( $mol/m^3$ ).

$k_{O_2}$ ,  $k_{O_3}$ : coeficientes de transporte del oxígeno y del ozono, respectivamente (m/s). Pueden considerarse constantes en condiciones hidrodinámicas constantes (tipo de reactor, geometría del sólido, velocidad de agitación, etc.fijos)

Si se considera que el proceso está controlado por transporte, de manera que los moles de ozono y oxígeno en la interfase líquido-sólido se consumen de forma inmediata:

$$[O_3]_i = [O_2]_i = 0 \quad [15]$$

Si:

$$(N_M)_{O_3} = N_{O_3} \quad [16]$$

$$(N_M)_{O_2} = 2 N_{O_2} \quad [17]$$

Donde  $(N_M)_{O_3}$  y  $(N_M)_{O_2}$  son los moles de metal que desaparecen del sólido según las reacciones [11] y [12], de manera que:

$$-\frac{1}{A} \left( \frac{dN_M}{dt} \right)_{O_3} = k_{O_3} [O_3]_{sat} \quad [18]$$

$$-\frac{1}{A} \left( \frac{dN_M}{dt} \right)_{O_2} = 2 k_{O_2} [O_2]_{sat} \quad [19]$$

Sustituyendo los respectivos moles de metal por las concentraciones de metal en solución y el volumen (V) de la solución:

$$\frac{V}{A} \left( \frac{d[M^{2+}]}{dt} \right)_{O_3} = k_{O_3} [O_3]_{sat} \quad [20]$$



$$\frac{V}{A} \left( \frac{d[M^{2+}]}{dt} \right)_{O_2} = 2 k_{O_2} [O_2]_{sat} \quad [21]$$

La velocidad global de aparición de metal en solución es la suma de las dos anteriores:

$$\frac{V}{A} \left( \frac{d[M^{2+}]}{dt} \right)_{O_3/O_2} = k_{O_3} [O_3]_{sat} + 2 k_{O_2} [O_2]_{sat} \quad [22]$$

Dividiendo la relación [22] por la [21] queda finalmente:

$$\frac{\left( \frac{d[M^{2+}]}{dt} \right)_{O_3/O_2}}{\left( \frac{d[M^{2+}]}{dt} \right)_{O_2}} = 1 + \frac{k_{O_3} [O_3]_{sat}}{2 k_{O_2} [O_2]_{sat}} \quad [23]$$

En  $H_2SO_4$  0.25M a  $20^\circ C$  la concentración de saturación de  $O_2$  es de 42 mg/L. La concentración de saturación de  $O_3$  en las condiciones experimentales utilizadas, es de 30 mg/L. Como el coeficiente de difusión del oxígeno es  $2.0 * 10^{-9} m^2/s$  y el coeficiente de difusión del ozono es  $1.8 * 10^{-9} m^2/s$  <sup>(33)</sup>, puede asumirse  $k_{O_3} \approx k_{O_2}$ , la relación entre la velocidad de lixiviación del metal con  $O_3/O_2$  y la correspondiente a la lixiviación con oxígeno viene dada por la siguiente ecuación [24].

$$\frac{\left( \frac{d[M^{2+}]}{dt} \right)_{O_3/O_2}}{\left( \frac{d[M^{2+}]}{dt} \right)_{O_2}} \approx 1.4 \quad [24]$$

Es decir, semejante a los valores obtenidos experimentalmente para el Cu y el Ni (1.4 y 1.7 respectivamente)

En consecuencia, el uso de ozono para la lixiviación de metales como Cu y Ni parece injustificada ya que ni aporta un incremento notable de velocidad de reacción, ni tampoco parece económicamente competitivo dado el valor moderado de estos metales.

### I.5.5. Lixiviación de la plata

Para el estudio previo de la lixiviación de la plata con  $O_2/H_2SO_4$  y  $O_3/O_2/H_2SO_4$ , se utilizó plata en polvo de elevada pureza, constituida por agregados de cristales isométricos de tamaños comprendidos entre 1-10 $\mu$ m.

La lixiviación de la plata con  $O_2$  (1atm)/ $H_2SO_4$  0.25M tiene lugar de forma extremadamente lenta y a efectos prácticos de forma casi inapreciable. La tabla 4 muestra las fracciones de Ag reaccionadas a los distintos tiempos en estas condiciones, siendo la extracción máxima de Ag de tan sólo  $4.1 * 10^{-4} \%$  a los 90 minutos de iniciarse la reacción.

**Tabla 4.** Resultados de la lixiviación de la plata en polvo con  $O_2$  (1atm)/ $H_2SO_4$  0.25M (20g Ag, 300 cm<sup>3</sup>, 20°C, 700 min<sup>-1</sup>,q: 21.5 L/h).

tiempo (min)	Ag (g/L)	$X_{Ag}$
30	$0.12 * 10^{-3}$	$1.8 * 10^{-6}$
45	$0.13 * 10^{-3}$	$2.0 * 10^{-6}$
60	$0.15 * 10^{-3}$	$2.3 * 10^{-6}$
75	$0.23 * 10^{-3}$	$3.5 * 10^{-6}$
90	$0.27 * 10^{-3}$	$4.1 * 10^{-6}$
$X_{Ag}$ = Fracción reaccionada $(dX_{Ag}/dt) \sim 4.1 * 10^{-8} \text{ min}^{-1}$		

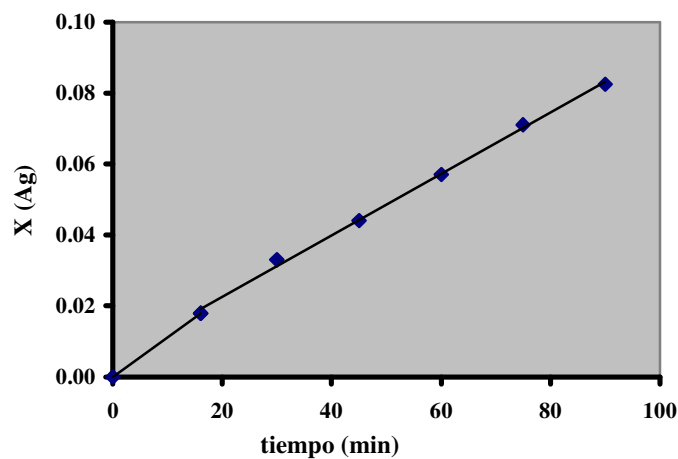
Contrariamente, la lixiviación de la plata con  $O_3(0.048\text{atm})/O_2(0.95\text{atm})/H_2SO_4$  0.25M ocurre a velocidades  $\sim 10^5$  veces superiores. En estos experimentos se ha logrado disolver un 10% de los 20 gramos de plata en 90 minutos.

La tabla 5 muestra las extracciones de plata en polvo alcanzadas en presencia de ozono, estos valores aparecen representados en la figura 9, siendo una lixiviación de tipo lineal. Por tanto, y a diferencia del cobre, la plata requiere el uso del ozono en estos medios y la lixiviación con mezclas  $O_3/O_2$  corresponde únicamente al proceso de lixiviación con  $O_3$ .

**Tabla 5.** Resultados de la lixiviación de la plata en polvo con  $O_3$  (0.048atm)/ $O_2$ (0.95atm)/ $H_2SO_4$  0.25M (20g Ag, 300 cm<sup>3</sup>, 20°C, 700 min<sup>-1</sup>, q: 21.5 L/h).

tiempo (min)	Ag (g/L)	$X_{Ag}$
16	1.2	0.018
30	2.2	0.033
45	2.9	0.044
60	3.8	0.057
75	4.7	0.071
90	5.5	0.083

$X_{Ag}$ = Fracción reaccionada    ( $dX_{Ag}/dt$ )=  $1 \cdot 10^{-3} \text{ min}^{-1}$



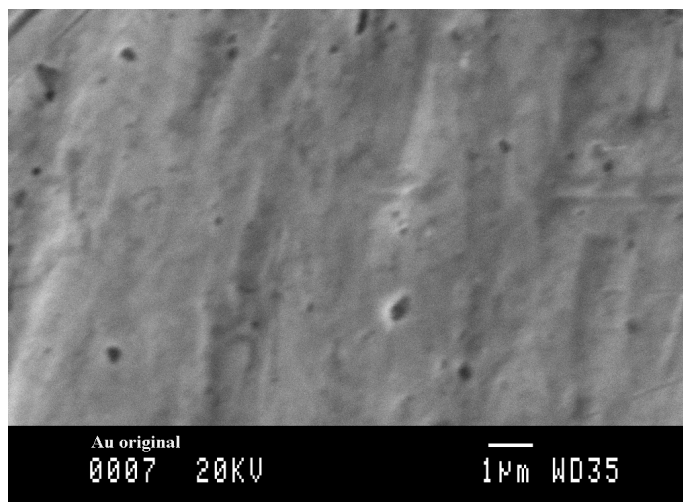
**Figura 9.** Fracción reaccionada de la plata en función del tiempo durante la lixiviación del polvo de plata en medio  $O_3$ (0.048atm)/ $O_2$ (0.95atm)/ $H_2SO_4$  0.25M (20g Ag, 300 cm<sup>3</sup>, 20°C, 700 min<sup>-1</sup>, q: 21.5 L/h)

### I.5.6. Lixiviación del oro

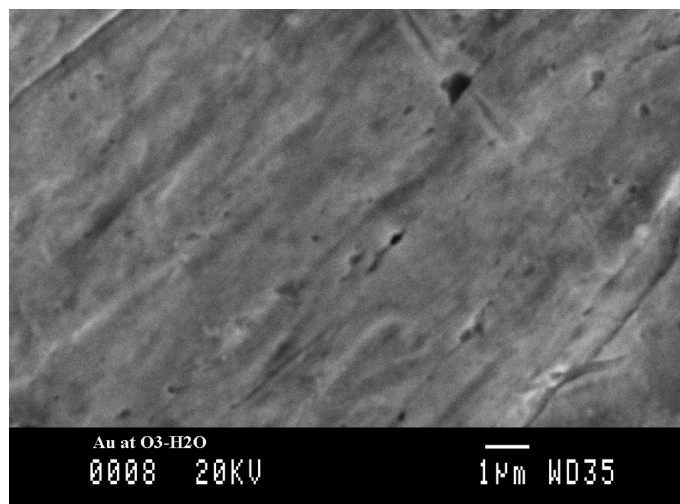
Se realizaron unos experimentos preliminares de lixiviación del oro con ozono, para ello se atacaron unas pequeñas placas de oro de 3 x 3 mm y 16  $\mu\text{m}$  en tres medios distintos:  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  0.1M y  $\text{HCl}$  1M y posteriormente se evaluó cualitativamente su estado mediante SEM.

La figura 10 corresponde a la superficie original de las placas de oro empleadas, las figuras 11, 12 y 13 muestran la superficie de la misma después de ser tratada con ozono en  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HCl}$  0.1M y  $\text{HCl}$  1M respectivamente. En medio  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{HCl}$  0.1M y  $\text{O}_3/\text{O}_2/\text{HCl}$  1M se observó ataque, mientras que en medio sulfúrico no se apreció ataque.

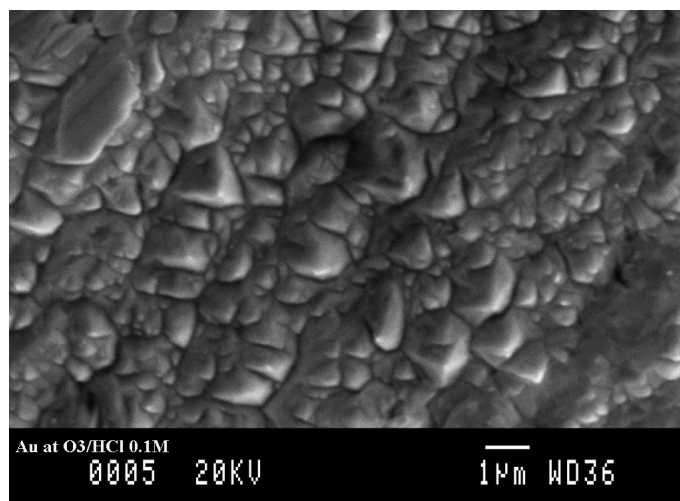
De los resultados se concluyó que la presencia de  $\text{Cl}^-$  era imprescindible para el ataque de oro. Los cloruros actuarían como complejantes del oro puesto que tanto  $\text{Au}^{\text{I}}$  como  $\text{Au}^{\text{III}}$  son inestables en medio acuoso, por tanto, para mantener altas concentraciones de oro en solución parece indispensable el uso de agentes complejantes.



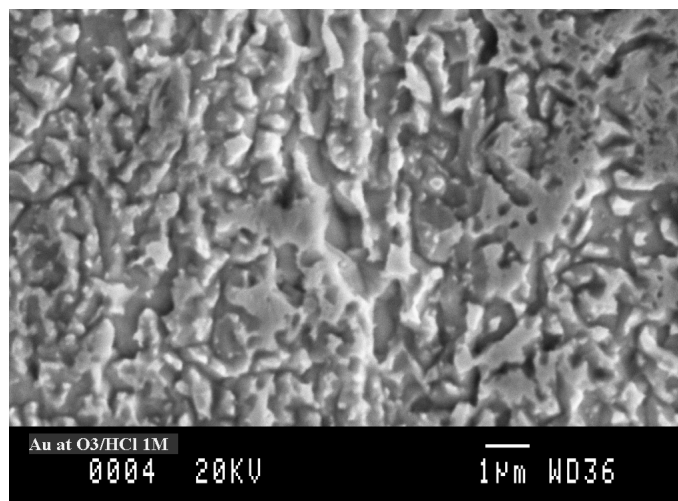
**Figura 10.** Superficie original de las placas de oro utilizadas para los experimentos preliminares (SE)



**Figura 11.** Superficie de oro tratada con O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/ H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (P<sub>O<sub>3</sub></sub>: 0.048 atm, P<sub>O<sub>2</sub></sub>: 0.95 atm, 20° C, 60 min) (SE)

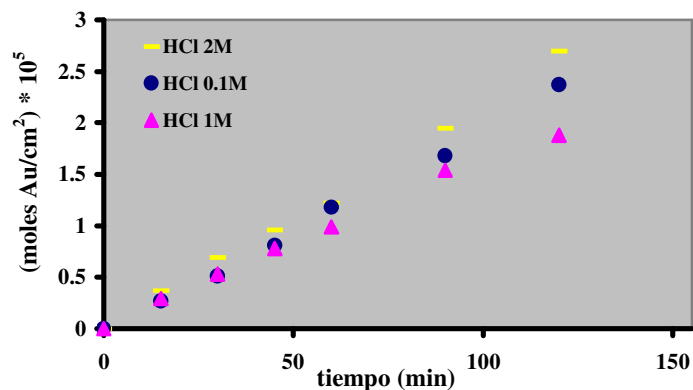


**Figura 12.** Superficie de oro tratada con O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/HCl 0.1M (P<sub>O<sub>3</sub></sub>: 0.048 atm, P<sub>O<sub>2</sub></sub>: 0.95 atm, 20° C, 60 min) (SE)



**Figura 13.** Superficie de oro tratada con  $O_3/O_2/HCl$  1M ( $P_{O_3}$ : 0.048 atm,  $P_{O_2}$ : 0.95 atm, 20°C, 60 min) (SE)

Se estudió asimismo, la lixiviación del oro con ozono en medio HCl a distintas concentraciones (0.1M, 1M, 2M). Para dicho estudio se utilizó una placa de oro del 99.99% de pureza de  $21.1 \text{ cm}^2$ . Los resultados de lixiviación se exponen en la figura 14. Esta se verifica de forma lineal y es poco sensible a la concentración de HCl en el intervalo estudiado. Ello sería consistente con un proceso controlado por el transporte de  $O_3$  desde la solución a la interfase líquido/sólido. Técnicamente, este efecto es muy positivo ya que permite la lixiviación del oro con concentraciones bajas de cloruros, por tanto, en medios no muy corrosivos.



**Figura 14.** Resultados de la lixiviación del oro en  $O_3/O_2/HCl$  ( $P_{O_3}$ : 0.048 atm,  $P_{O_2}$ : 0.95 atm,  $500 \text{ cm}^3$ , 25°C,  $700 \text{ min}^{-1}$ ,  $q$ : 21.5 L/h)

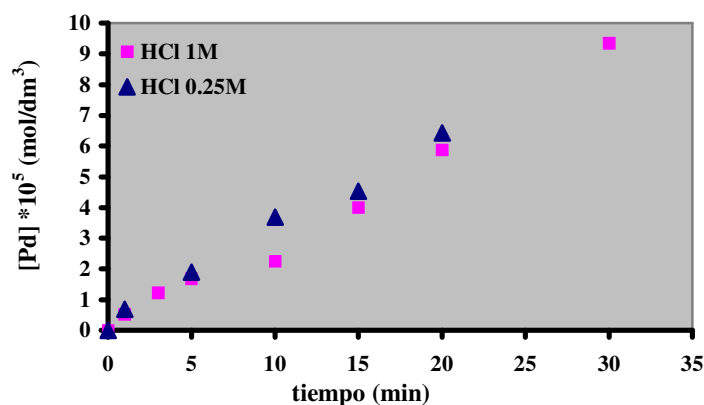
### I.5.7. Lixiviación del paladio

Para la lixiviación del paladio en medios  $O_3/O_2/H_2SO_4$  y  $O_3/O_2/HCl$  se utilizó una esponja de paladio de alta pureza constituida por agregados esferoidales de tamaños comprendidos entre 1-2  $\mu m$ .

En ácido sulfúrico, se vio que la lixiviación del paladio no era efectiva, obteniéndose velocidades del orden de  $10^{-9}$  mol Pd/( $dm^3$  min) y una curva de lixiviación consistente con la generación de una capa pasivante, probablemente por formación de películas de óxido.

La lixiviación del paladio en ácido clorhídrico presentó velocidades del orden de 1000 veces superiores. Se evaluó la lixiviación del paladio con ozono a diferentes concentraciones de ácido: HCl 0.25M y 1M.

Como muestra la figura 15, la velocidad de reacción del paladio en el intervalo estudiado parece independiente de la concentración de cloruros, como en el caso del oro, este hecho se considera técnicamente interesante ya que la lixiviación del paladio ocurre a temperatura ambiente y a bajas concentraciones de cloruros y acidez.



**Figura 15.** Representación de la concentración de paladio lixiviada en  $O_3/O_2/HCl$  (10.8g Pd,  $P_{O_3}$ : 0.048 atm,  $P_{O_2}$ : 0.95 atm,  $300\text{ cm}^3$ ,  $20^\circ C$ ,  $700\text{ min}^{-1}$ ,  $q$ : 21.5 L/h)

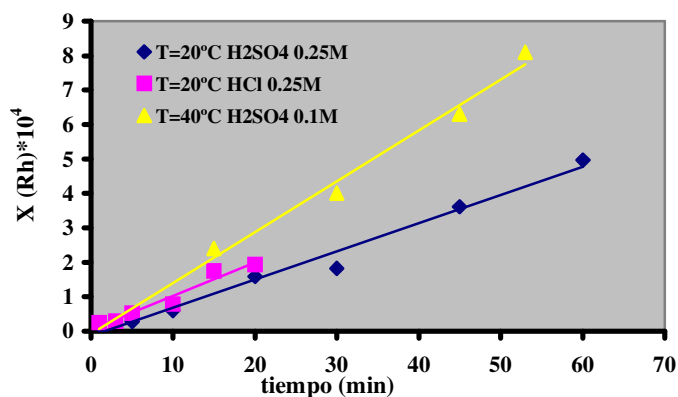
### I.5.8. Lixiviación del rodio

Para el estudio de lixiviación del rodio en medios  $O_3/O_2/H_2SO_4$  y  $O_3/O_2/HCl$  se utilizó una esponja de rodio de alta pureza, constituida por agregados de granos isométricos de tamaño entre 1-2  $\mu m$ . Los resultados de lixiviación (extremadamente lenta) se determinaron por espectrometría de masas de plasma acoplado inductivamente (ICP-MS).

La lixiviación del rodio con  $O_3/O_2/H_2SO_4$  (20°C) ocurre a velocidades muy lentas. Sin embargo, la lixiviación es de tipo lineal en el intervalo estudiado, lo que sugiere que la baja velocidad, a diferencia del paladio, no es debida a pasivación sino a motivos de índole cinética (muy alta energía de activación).

La lixiviación en medios  $O_3/O_2/HCl$  (20°C) tampoco mejora la cinética, alcanzándose velocidades del mismo orden. Este comportamiento confirmaría la ausencia de fenómenos de pasivación, puesto que los complejos clorurados de rodio son muy estables.

Para estudiar el posible efecto de la temperatura, se lixivió el rodio con  $O_3/O_2/H_2SO_4$  a 40°C. A diferencia del efecto nulo del cloruro, la temperatura sí que parece tener efecto sobre la velocidad de lixiviación. Sin embargo, la velocidad alcanzada a 40°C es todavía tan sumamente baja (unidades de ppb en solución), que el rodio puede considerarse prácticamente inerte durante la lixiviación con ozono. A temperaturas superiores a 40°C, la velocidad de reacción disminuye drásticamente al hacerse el ozono muy poco soluble. La figura 16 resume los resultados de la lixiviación del rodio en las diferentes condiciones.



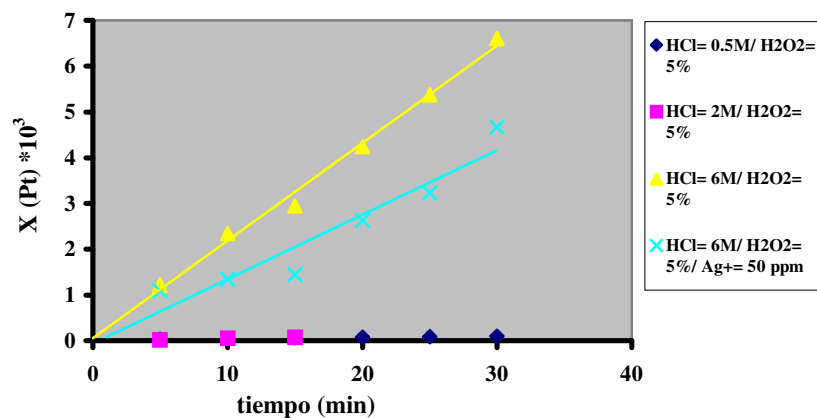
**Figura 16.** Representación de las extracciones del rodio lixiviado en  $O_3/O_2/HCl$  0.25M y  $O_3/O_2/H_2SO_4$  0.1M y  $O_3/O_2/H_2SO_4$  0.25M (12.1g Rh,  $P_{O_3}$ : 0.049 atm,  $P_{O_2}$ : 0.95 atm, 300  $cm^3$ , 1100  $min^{-1}$ , q: 21.5 L/h)



### I.5.9. Lixiviación del platino

En la lixiviación del platino con ozono se utilizó polvo de platino de alta pureza (> 99%).

Se realizaron varios experimentos a diferentes concentraciones de HCl (0.5M/2M/6M) con un 5% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. En uno de ellos se añadieron 50 ppm de Ag<sup>+</sup> al medio de reacción, para comprobar si la plata tenía efecto catalizador. Para todos ellos se obtuvieron unas extracciones inferiores al 0.5%. Los resultados de los experimentos se muestran en la figura 17.



**Figura 17.** Extracciones correspondientes a la lixiviación del platino en O<sub>3</sub>/O<sub>2</sub>/HCl (94.1 mg Pt, P<sub>O3</sub>: 0.049 atm, P<sub>O2</sub>: 0.95 atm, 300 cm<sup>3</sup>, 40°C, 900 min<sup>-1</sup>, q: 21.5 L/h, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 5%)

Puesto que las velocidades de lixiviación obtenidas son muy bajas, el platino, al igual que el rodio, puede considerarse inerte durante la lixiviación con ozono.

## I.6. PROCESO METALOZON<sup>®</sup>

A partir de los resultados obtenidos del estudio de lixiviación de metales con ozono, se desarrolló el concepto de un proceso innovador, medioambientalmente aceptable y de coste razonable para la recuperación selectiva de metales<sup>(34)</sup>. Este proceso se registró bajo el nombre de METALOZON<sup>®</sup>.

Fruto del estudio del METALOZON<sup>®</sup> es la obtención de la patente española<sup>(35)</sup> y la patente europea<sup>(36)</sup>. Asimismo se extendió la solicitud de patente a USA (nº 10/219,162), Canadá (nº 2,396,665), México (nº 2002/007562) y Chile (nº 2002-1751) en junio del 2002.

### I.6.1. Concepto del proceso

El proceso está basado en tres etapas fundamentales, las cuales permiten una lixiviación selectiva de metales de procedencia diversa. La figura 18 resume el concepto del proceso.

#### Etapas 1: Lixiviación con O<sub>2</sub> en un medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido

En esta etapa, metales como el Cu, Ni y Co son disueltos y pueden ser recuperados por electrólisis o por reducción con H<sub>2</sub>. En algunas materias primas, la presencia de agentes reductores (sulfuros, etc.), también aconseja incluir esta etapa como una etapa de preoxidación para evitar un consumo innecesario de ozono en etapas posteriores.

#### Etapas 2: Lixiviación con O<sub>3</sub> en un medio de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> diluido

En esta etapa, la Ag es selectivamente disuelta y puede ser recuperada por electrólisis, reducción con H<sub>2</sub> u otros medios convencionales.

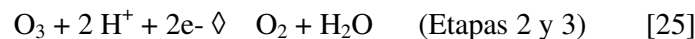
#### Etapas 3: Lixiviación con O<sub>3</sub> en un medio ácido y clorurado

En esta etapa, el Au y el Pd son selectivamente disueltos mientras que el Pt y el Rh permanecen no atacados. El Au y el Pd pueden ser recuperados de la solución por electrólisis, reducción con H<sub>2</sub> ó SO<sub>2</sub>, o por cementación. El Pt y Rh pueden ser recuperados del residuo sólido por métodos convencionales de lixiviación o fusión oxidante seguidos de procesos de reducción.

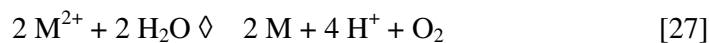
Algunas materias primas, tales como la chatarra electrónica, pueden contener Al, Fe, Mg y otros metales fuertemente reductores. Estos pueden ser ampliamente recuperados por métodos de separación por densidad (Al, Mg) o por separación magnética (Fe), previos al proceso de lixiviación propuesto. Sin embargo, cantidades significativas de estos metales pueden permanecer después de aplicar estos procesos de separación física. Por este motivo y para estos materiales, se propone una etapa de lixiviación previa, en ausencia de O<sub>2</sub> (en medio ácido o alcalino) para la disolución de estos metales.

### I.6.2. Características del proceso

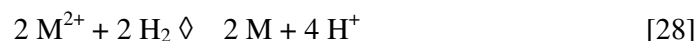
- 1) Las tres etapas del proceso pueden verificarse a temperatura ambiente, a presión normal o moderada sobrepresión. Bajo estas condiciones, la cinética de lixiviación de las distintas etapas puede ser suficientemente rápida para un gran número de materias primas.
- 2) El principal subproducto de la lixiviación con O<sub>3</sub> (Etapas 2 y 3) es O<sub>2</sub>, el cual puede ser reciclado en la etapa 1 del proceso.



- 3) La recuperación de los metales lixiviados por electrólisis también regenera O<sub>2</sub> y H<sup>+</sup> consumidos en las etapas de lixiviación.



- 4) La recuperación de los metales lixiviados por reducción con H<sub>2</sub> también regenera el ácido consumido.



- 5) De las consideraciones arriba descritas resulta un proceso de bajo impacto ambiental y de coste a priori viable para materias primas conteniendo metales nobles.

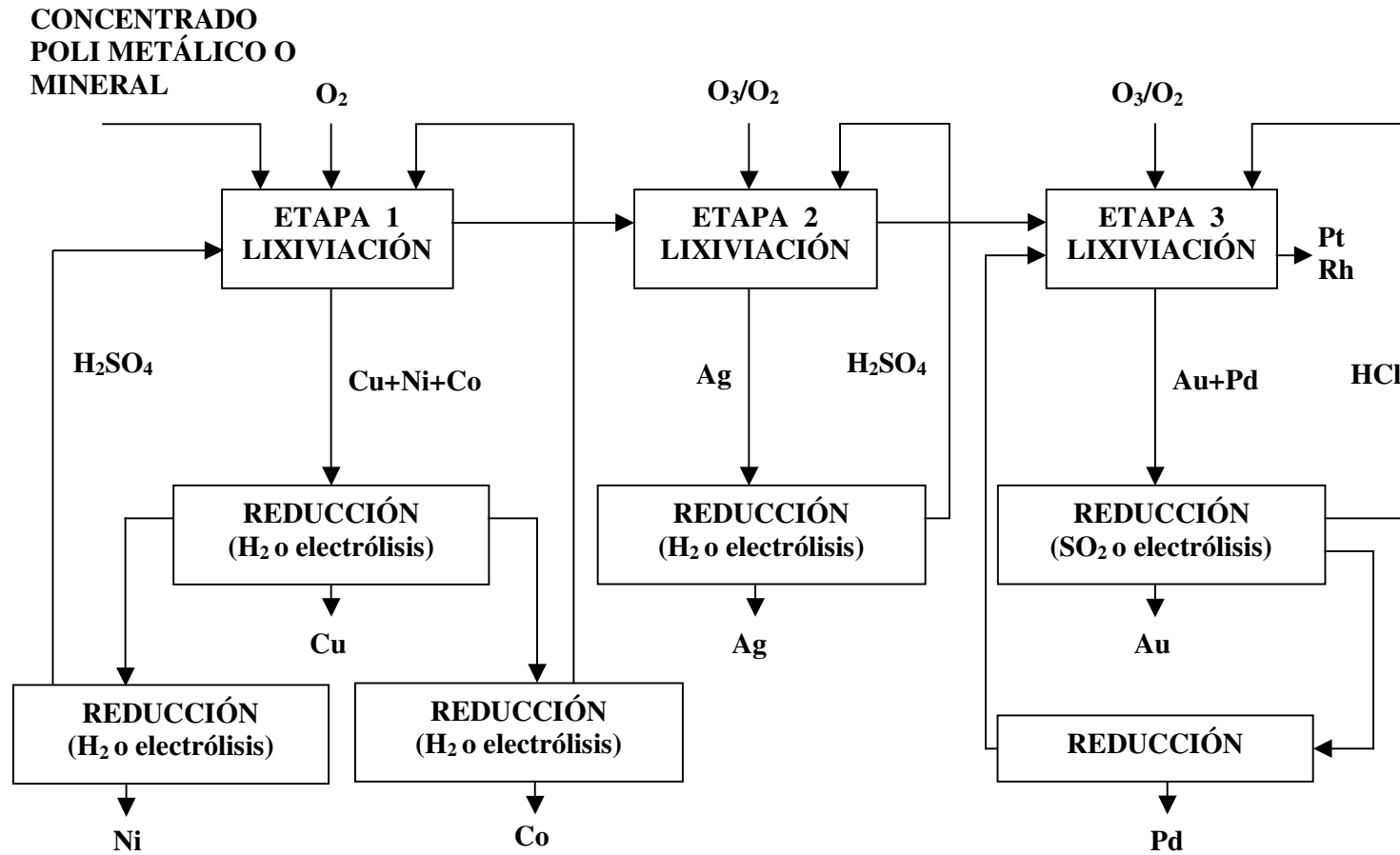


Figura 18. Esquema del proceso METALOZON<sup>®</sup>

## I.7. OBJETIVOS DEL TRABAJO

Dado los antecedentes del presente estudio referente a la disolución de metales con ozono, se hace evidente la necesidad de abordar temas encaminados a dilucidar los mecanismos bajo los cuales tienen lugar las reacciones de lixiviación del oro y la plata con ozono y sus potenciales aplicaciones. Por lo anterior los objetivos de este trabajo son:

- ♣ Determinación de la estequiometría y consumo de reactivos en la lixiviación de la plata y el oro con ozono
  
- ♣ Estudio de la cinética de lixiviación de la plata y el oro. Ello implica determinar todas las variables que afectan a la velocidad de lixiviación y establecer un modelo de lixiviación. En el caso de la plata los efectos evaluados fueron: velocidad de agitación, presión parcial de ozono y concentración de ozono, temperatura y concentración de ácido. Para el oro, además de los efectos mencionados se estudió el efecto de la concentración de cloruros en el medio.
  
- ♣ Estudios de productividad en función de la presión parcial de ozono y el consumo energético de su producción
  
- ♣ Aplicabilidad (a escala de laboratorio) del proceso METALOZON<sup>®</sup> a distintas materias primas:
  - ♣ Placas radiográficas residuales
  - ♣ Chatarra electrónica: placa de circuito impreso de ordenador
  - ♣ Concentrados gravimétricos de oro
  - ♣ Minerales pobres de oro: gossan
  - ♣ Lodos anódicos

Se pretende poner de manifiesto la importancia que tiene la recuperación de metales preciosos, utilizando un sistema de extracción óptimo desde el punto de vista científico-técnico y ambiental.