



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA
Unidad Iztapalapa
División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica

**Recuperación de metales del grupo del platino
por métodos hidrometalúrgicos**

Tesis que presenta
Robinson de Jesús Torres Gómez

Para obtener el grado de
Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesora

Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine

Jurado Evaluador

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia (Presidente)

Departamento Ingeniería de Procesos e Hidráulica, UAM-I

Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine (Secretaria)

Departamento Ingeniería de Procesos e Hidráulica, UAM-I

Dr. Hugo Joaquín Ávila Paredes (Vocal)

Departamento Ingeniería de Procesos e Hidráulica, UAM-I

Dr. Roel Cruz Gaona (Vocal)

Área de Ingeniería de Minerales, Instituto de Metalurgia, UASPL

Dr. Roberto Zárate Gutiérrez (Vocal)

Departamento de Ingeniería Metalúrgica, IPN-UPIIZ

Ciudad de México, Abril de 2017



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00068

Matrícula: 2133803006

RECUPERACIÓN DE METALES DEL GRUPO DEL PLATINO POR MÉTODOS HIDROMETALÚRGICOS

En la Ciudad de México, se presentaron a las 15:00 horas del día 3 del mes de abril del año 2017 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA
- DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES
- DR. ROEL CRUZ GAONA
- DR. ROBERTO ZARATE GUTIERREZ
- DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTOR EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: ROBINSON DE JESUS TORRES GOMEZ

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

Aprobar

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó al interesado el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



ROBINSON DE JESUS TORRES GOMEZ
ALUMNO

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LARA ISASSI
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JOSE GILBERTO CORDOBA HERRERA

PRESIDENTE

DR. JOSE ANTONIO DE LOS REYES HEREDIA

VOCAL

DR. HUGO JOAQUIN AVILA PAREDES

VOCAL

DR. ROEL CRUZ GAONA

VOCAL

DR. ROBERTO ZARATE GUTIERREZ

SECRETARIA

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE

Alejandro Alonso (Dr), Álvaro Forero (Prof), Andrés Godinez (Dr), Andrés Tavizon, Ángeles, Ángel Ruiz, Arturo Granados (Sr), Bárbara, Beto Alonso, Bety, Brenda, Caaarmen, Carlos Atole, Carlos Mauricio (Dr), Carlos Perú, César, César Ortíz (Prof), César Roldán, Christopher, Clau, Claudio Chile, Cony (Mtra), Dalia (Sra), David, Deus, Eliezer, Emmet, Enrique Vera (Dr), Ingrid, Fernando Lozano (Prof), Fili, Gaby Ávila, Germán (Ing), Ginna, Gretchen T. Lapidus (Dra), Güera, Hild, Inci, Isa, Isaí, Iseo González Ch. (Mtra), Jerry, Jocelyn, Jocelyn Bouchard (Dr), Joel (Sr), Jorge Cu, Jorge Pb, Jorge Soto, José de Jesús Álvarez (Dr), Juan Carlos, Leo (Sra), Liliana, Liliana Azcapo, Lalo, Lalo Cd, Liz, Lucía, Luis Ramos, Mario Parra (Prof), Marlene, Martín (Sr), Mauricio, Miriam, Moisés, Neyda, Noé, Primo, Reyna, Roberto Zárate (Dr), Rocío (Sra), Roger Terry (Mr), Rosas (Ing), Samuel, Sarah J. Barnes (Dra), Tania Sandoval, Tania Tapia, Víctor Castillo, Wilson, Xofy, Yaneth Pineda (Dra), Yazury, Zaira...

Gracias totales!

Agradecimientos

A la Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine, infinitas gracias doctora.

A la Escuela de Metalurgia de la Universidad Pedagógica y Tecnológica de Colombia, por la comisión de estudios otorgada.

Al cuerpo académico del posgrado en Ingeniería Química de la Universidad Autónoma Metropolitana, unidad Iztapalapa.

Al comité evaluador:

Dr. José Antonio de los Reyes Heredia

Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine

Dr. Hugo Joaquín Ávila Paredes

Dr. Roel Cruz Gaona

Dr. Roberto Zárate Gutiérrez

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por el apoyo a los estudios de posgrado (N° 300856).

Índice

	Página
Resumen	1
Capítulo 1	3
1.1 Introducción	3
1.2 Antecedentes (estado del arte)	4
1.3 Procesos industriales (patentes)	9
1.4 Consideraciones termodinámicas para el proc. de PGM con cloruros y ozono	14
1.5 Planteamiento del problema	20
1.6 Hipótesis	20
1.7 Objetivos	20
Capítulo 2	22
2.1 Metodología experimental	22
2.2 Materiales y reactivos	24
Capítulo 3	27
Resultados y discusión	27
3.1 Caracterización del mineral	27
3.1.1 Caracterización indirecta	29
3.2 Lixiviación de PGM con agua regia	29
3.2.1 Efecto del tamaño de partícula	29
3.2.2 Efecto de la velocidad de agitación	31
3.3 Lixiviación con cloruros y ozono	32
3.3.1 Efecto de la concentración de cloruros	32
3.3.2 Efecto del pH de la salmuera	34
3.3.3 Efecto de la velocidad de agitación	36
3.3.4 Efecto de la proporción S:L en la pulpa	37
3.4 Cinética de la lixiviación con cloruros y ozono	38
3.4.1 Efecto de la temperatura	39
3.4.2 Modelo cinético del proceso de lixiviación	44
3.4.3 Energía de activación aparente	47
3.5 Caracterización del mineral después del proceso de lixiviación a 20 °C	48
3.5.1 Morfología	48
3.5.2 Estructura cristalina	52
Capítulo 4	53
4.1 Conclusiones	53
4.2 Perspectivas del procesamiento de PGM con cloruros y ozono	55
4.3 Referencias bibliográficas	56

Apéndices	61
A – Datos termodinámicos para el sistema químico PGM-Cl-Fe	61
B – metodología para cuantificar PGM	61
C – Lixiviación de PGM desde mineral con tiocianato	64
D – Recuperación de PGM desde salmuera y recirculación de soluciones	67
E – Lixiviación con cloruros y ozono en otros materiales que contienen PGM	70
F – Modelo de núcleo decreciente	72
G – Lecturas recomendadas	78

Resumen

Los metales del grupo del platino están conformados por el conjunto de elementos químicos rutenio, rodio, paladio, osmio, iridio y desde luego, platino. Éstos poseen unas propiedades físicas y químicas que permiten distinguirlos de los demás metales de transición. Como resultado de esas características, en la actualidad se está desarrollando gran cantidad de aplicaciones donde intervienen algunos de ellos ya sea en la fabricación de nuevos materiales o como componente de algunas reacciones específicas. De éstos últimos, el caso más conocido, y quizás en el que se cuenta con resultados más relevantes, corresponde al uso de algunos de ellos en procesos químicos catalíticos.

Es labor de la metalurgia extractiva el entregar las cantidades necesarias de diversos metales y aleaciones a la industria y a los laboratorios de investigación que así lo requieran. Para ello, continuamente se están buscando fuentes de cada metal, y desarrollando nuevas metodologías de tratamiento que permitan un uso racional de dichos recursos naturales. En el caso específico de los metales del grupo del platino tradicionalmente se han explotado los minerales sulfurados de cobre y níquel (de Rusia y África) por rutas de tostación-fusión seguidas de lixiviación en autoclave en presencia de agua regia. Este tipo de procesamiento corresponde a uno de los más ineficientes entre los que actualmente están en operación a nivel mundial. Sin embargo, debido a la cotización tan elevada de los metales que se obtienen, prácticamente, no existe ningún tipo de restricción ambiental o económica.

En la presente investigación se empleó una metodología novedosa para el tratamiento de un mineral que contiene dos metales del grupo del platino (Pt y Pd) y un metal precioso (Au). La muestra mineral se obtuvo en Colombia y está conformada en su mayoría por magnetita. Con el propósito de diseñar una nueva metodología de procesamiento completamente hidrometalúrgica no se realizó ningún tipo de pretratamiento de calcinación o tostación al mineral. Adicionalmente, tampoco se empleó agua regia y la presión de trabajo fue a condiciones atmosféricas en todos los ensayos. Para el diseño de los experimentos se partió desde la caracterización propia del mineral seguido de un estudio termodinámico detallado en el que se eligió a un conjunto de soluciones lixiviantes basadas en cloruro (salmueras) y burbujeo de ozono como el sistema lixiviante. Éste se analizó teniendo en cuenta las variables de proceso entre ellas, tamaño de partícula, velocidad de agitación, concentración de cloruros, pH de la salmuera y proporción de sólido/líquido. Posteriormente, se efectuaron pruebas para estudiar la cinética del proceso incluyendo el efecto de la temperatura sobre el mismo. Finalmente, el mineral posterior al proceso de lixiviación se caracterizó, con el propósito de estudiar la selectividad de la metodología diseñada enfocada únicamente en los metales del grupo del platino. El método propuesto también se probó con otros materiales (mineral y residuos de otros procesos) que contenían los metales preciosos, encontrado que también se puede aplicar a otras sustancias lo que abrió la posibilidad de realizar estudios posteriores en esta área.

El documento está dividido por capítulos. En el primero de ellos se muestran los antecedentes académicos, industriales y las consideraciones termodinámicas del proceso en cuestión. Con la información anterior se delimitó el planteamiento del problema, y se formularon la hipótesis y los objetivos de la investigación. En el segundo capítulo se indican las condiciones experimentales,

tanto de reactivos y equipos, que se emplearon en el estudio. En el tercer capítulo, se muestran los resultados obtenidos y se hace una discusión de los mismos incluyendo los efectos de las características propias del proceso de lixiviación. En dicho capítulo se incluye el comportamiento cinético y el efecto de la temperatura. En el cuarto capítulo se reportan las conclusiones obtenidas con el estudio realizado y las perspectivas para trabajos posteriores. Finalmente, se agregaron una serie de apéndices que muestran algunos resultados obtenidos durante el desarrollo de la investigación, ya sea con otro tipo de reactivo de lixiviación u otro material que contenga PGM.

Capítulo 1

1.1 Introducción

Es innegable la conexión que desde épocas prehispánicas han tenido gran parte de los pueblos latinoamericanos con los metales preciosos. Estos metales prácticamente inmutables en su estructura, cambiaron su utilidad: se convirtieron de objetos utilizados exclusivamente en rituales, a simples objetos de valor (durante la Conquista) y desde principios del siglo pasado a formar parte del quehacer en muchos laboratorios de investigación. Motivado por las aplicaciones industriales, en las últimas décadas, los metales preciosos han tomado protagonismo en áreas como la catálisis, bioingeniería, nano-ciencia y en otras ramas en las que poco a poco se les va encontrando nuevos usos.

Históricamente se atribuye el descubrimiento de platino en los yacimientos ubicados en el *Nuevo Reino de Granada* (actualmente Colombia, Ecuador y el norte del Perú) como parte de los informes de Antonio de Ulloa de un metal que denominó “*Platina*”. Éste presentaba características parecidas a la plata, pero a su vez era más denso que el oro [Galán y Moreno 1992]. Desde esa época siempre se inició una curiosidad especial por el platino, en algún momento se le llegó a considerar como un “contaminante” del oro y tuvo amplia acogida entre los falsificadores de monedas [McDonald y Hunt 1982]. A pesar de que gran parte del desarrollo preliminar de la metalurgia de los metales preciosos tuvo su cuna en países de América (mediante amalgamación con mercurio, fusión a la cera perdida, orfebrería, extracción desde aluviones, etc.) [Galán y Moreno 1992], actualmente más del 85 % de la producción mundial está concentrada en el aprovechamiento de los yacimientos de África del Sur (Pt, Pd, Ir) y Rusia (Pd) [Johnson-Matthey 2016].

La producción de los metales preciosos empezó como lo hicieron los demás, a partir de los yacimientos en los cuales se hallaba el metal “nativo”, es decir en su forma metálica. A diferencia de lo que ocurre con los demás metales, los metales nobles todavía pueden encontrarse en dicha forma, específicamente como menas de *placer aluvial* (combinaciones de arcilla y diminutas partículas metálicas) [Canet y Camprubí 2006]. La cantidad de metales nobles obtenidos por aluvión no es capaz de satisfacer la demanda industrial de los mismos. Por esta razón, en la actualidad la mayoría de los metales nobles, incluyendo los pertenecientes al grupo del platino, se explotan desde minerales que los contienen combinados con azufre, arsénico, oxígeno, etc.

De esta manera, la forma en la cual están asociados químicamente los minerales que contienen metales nobles ha hecho que los procesos metalúrgicos sean cada vez más complejos y requieran de mayor número de etapas para obtener el metal de una forma industrialmente pura. Dichos procesos metalúrgicos comprenden en muchos casos, las tres ramas principales de la metalurgia extractiva: beneficio de minerales, pirometalurgia e hidrometalurgia [Sancho y colaboradores 2000].

El beneficio de minerales abarca todos los métodos físicos para permitir aumentar el contenido de los metales de interés en la mena a trabajar e incluye molienda, clasificación por tamaños, concentración magnética, flotación, concentración por gravedad, entre otras [Sancho y colaboradores 2000]. La pirometalurgia hace referencia a todos los procesos químicos a temperaturas elevadas (mayores a 500 °C), mediante los cuales puede obtenerse el metal que se

requiera incluyendo, calcinación, sinterización, fusión y afino, entre otros [Sancho y colaboradores 2000]. La hidrometalurgia se refiere a todos los procesos químicos que se desarrollan en presencia de fases acuosas a baja temperatura (menor a 150 °C) con el mismo propósito mencionado anteriormente; incluye lixiviación oxidante, lixiviación reductora, purificación de licores, recuperación de metales y electro-recuperación, entre otras [Sancho y colaboradores 2000]. Una de las ventajas de los procesos hidrometalúrgicos es que permite la explotación de menas cuyos contenidos de metal de interés sean muy bajos (menor a 1 % en masa). Lo anterior sería prácticamente inaceptable si se emplearan métodos pirometalúrgicos, dada la enorme cantidad de energía y desechos que se ven involucrados en ese tipo de procesamiento.

Bajo las circunstancias anteriormente descritas, la presente investigación consistió en el desarrollo de un proceso hidrometalúrgico para extraer metales del grupo del platino, desde una fuente de mineral en la cual dichos metales están combinados y que pretende aportar al conocimiento del procesamiento hidrometalúrgico, una metodología novedosa a las empleadas en la actualidad. En este capítulo se muestran algunas generalidades del estado del arte para la obtención hidrometalúrgica de dichos metales, posteriormente las principales patentes que indican la forma industrial en la que se obtienen y finalmente los conceptos termodinámicos en los cuales se fundamenta este estudio y que permiten formular la hipótesis y los objetivos del mismo.

1.2 Antecedentes (estado del arte)

Los metales del grupo del platino o *PGM* (Por sus siglas en inglés: Platinum Group Metals), son apreciados por la mayoría de sus aplicaciones seleccionadas, con base en sus características naturales de resistencia a la corrosión, alta durabilidad y puntos de fusión elevados. No obstante, estas mismas propiedades los convierten en uno de los conjuntos de elementos metálicos más complicados de producir a escala industrial, a partir de minerales. A este grupo pertenecen rutenio, rodio, osmio, iridio, paladio y platino Aunque el oro no hace parte de ellos, en este documento se considera como si lo fuese.

La demanda particular en el mercado (o en la industria) para cada uno de los PGM no se conoce con claridad, únicamente algunos datos del platino y paladio. Respecto a la demanda de platino se ha establecido que el 45 % de ésta corresponde a usos en catalizadores, incluyendo los destinados a la industria petroquímica y los empleados en los automóviles; otro 40 % se usa con fines económicos (inversión, joyería, entre otros), mientras que el 15 % restante tiene diversas aplicaciones, principalmente en biotecnología, medicina, nano-materiales y por supuesto, en investigación científica [Johnson-Matthey 2016]. La demanda de paladio se concentra en su mayoría en la fabricación de catalizadores para automóviles (72 %), el restante se utiliza en aplicaciones médicas y electrónicas [Johnson-Matthey 2016].

Desde un punto de vista netamente económico, los precios de los PGM han presentado una tendencia a la baja en el periodo 2011-2015, con excepción del paladio. Dicho metal ha incrementado su valor en ese mismo lapso. En la actualidad la demanda de los mismos se ha mantenido en ese lapso, nuevamente exceptuando el paladio, el cual ha presentado un ligero

aumento en parte por el crecimiento de la industria automotriz de productores en zonas diferentes a Europa, Japón y Estados Unidos [Klapwijk 2015].

Todas las aplicaciones anteriormente mencionadas requieren cantidades considerables de PGM, las cuales en su mayoría provienen de plantas metalúrgicas que procesan mineral con contenidos del orden de gramos por tonelada (130-350g/t). La principal fuente de éstos son menas en África del Sur (produjo el 70 % del platino y 35 % del paladio mundial en el lapso 2004-2013) y Rusia (produjo 12 % del platino y 41 % del paladio en el mismo lapso) [Johnson-Matthey 2016]. Adicionalmente, un porcentaje significativo (cerca del 30 %) de los PGM provienen del reciclaje por diversos métodos desde sus residuos [Johnson-Matthey 2016], esto como parte de la actual “minería urbana”.

La mayoría de procesos comerciales para el tratamiento de minerales que contienen PGM incluyen en sus diagramas de flujo el beneficio, pretratamiento, lixiviación y recuperación como tal. La primera etapa (Figura 1) se conoce comúnmente como *ciclo MF2* y fue desarrollada para los yacimientos de África del Sur. Su nombre representa unidades en serie de molienda (Mill) y flotación (Float) que como mínimo requieren dos operaciones. En la segunda etapa se incluyen diferentes combinaciones de calcinación, fusión y afino. No obstante en ésta no se cuenta con diseños de planta uniformes y cada productor tiene sus propios sistemas [Cole y Ferron 2003; Mpinga y colaboradores 2015].

La etapa final de recuperación combina los más avanzados procesos hidrometalúrgicos en circuitos complejos. Pueden encontrarse lixivitaciones a presión mayor a la ambiental y temperaturas elevadas (Figura 1). La mayoría de procesos maneja hasta tres ciclos de lixiviación, lavado y lixiviación de lodos [Cole y Ferron 2003; Mpinga y colaboradores 2015]. No obstante, cada planta está diseñada de acuerdo con la mineralogía del yacimiento (o material) que se pretende aprovechar [Cole y Ferron 2003], como se verá más adelante cuando se nombren los procesos patentados más significativos. Lo único que tienen en común la totalidad de los procesos es que utilizan el mismo agente lixivante: *Agua Regia*, un reactivo que disuelve casi todos los elementos en la mena.

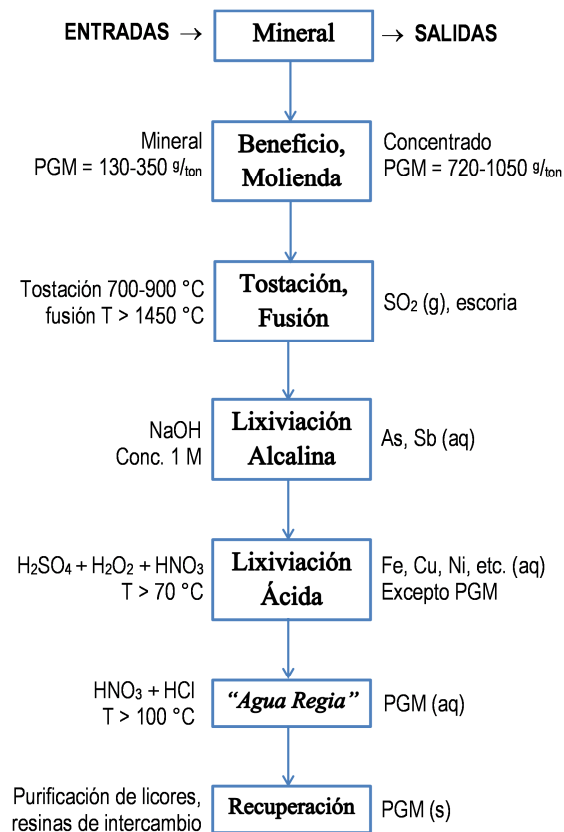


Figura 1. Diagrama de flujo “generalizado” de los procesos industriales más empleados en la producción de PGM. Algunos procesos omiten ciertas etapas como las lixivitaciones iniciales. La etapa de recuperación corresponde al conjunto de operaciones para obtener los PGM de forma individual. [Cole y Ferron 2003; Mpinga y colaboradores 2015]

Gran parte de las decisiones que deben tomarse al momento de diseñar una planta metalúrgica para el procesamiento de minerales tiene en cuenta las características mineralógicas de la mena a tratar. Este tipo de información permite establecer los pretratamientos necesarios o la metodología que se deben implementar (o diseñar) para lograr la mayor recuperación posible de metal, en el menor número de etapas y con el menor impacto ambiental.

En particular, de acuerdo con su contenido, los PGM pueden clasificarse en tres tipos: los de “dominio PGM”, aquellos de base cobre-níquel y los llamados “minerales misceláneos”. Operativamente se puede diferenciarlos porque en los primeros el mineral se explota primordialmente para recuperar los PGM mientras que los demás metales se tratan como sub-productos. Los valores económicos de dichos sub-productos son, en general, menores en contraste a los valores económicos de los PGM [Cole y Ferron 2003]. Por otra parte, los minerales con escala dominante en Cu-Ni se explotan primordialmente para extraer dichos metales. Los PGM obtenidos como sub-producto corresponden a valores agregados del proceso, pero no se tratan como un factor decisivo en la economía general del proyecto. Finalmente los minerales misceláneos, son aquellos en los cuales los contenidos de los PGM no han sido explotados a escala industrial debido a estar presentes a concentraciones muy bajas, lo que no representa ninguna ventaja económica para el

productor primario. En años recientes no se conoce acerca de recuperación de PGM desde este último tipo de menas [Cole y Ferron 2003].

Un estudio detallado de la mineralogía de la mena es esencial, sabiendo que en buena parte permitirá predecir la respuesta metalúrgica de ésta durante el procesamiento. En el caso de los PGM, a nivel mundial la mayoría (o al menos los explotados industrialmente) contienen los PGM combinados con azufre, arsénico o como aleaciones complejas con hierro [Cole y Ferron 2003, Hurlbut y Klein 1982]. Por tal razón, generalmente se requiere un tratamiento previo del mineral [Mpinga y colaboradores 2015].

Entre los estudios concernientes a la mineralogía de los PGM diversos autores coinciden en que la mayoría de minerales contienen una combinación de dos sustancias principales, las aleaciones ferrosas con PGM y la fase mineral que contiene arsénico denominado “Sperrylita”: $PtAs_2$ [Gasparini 1993; M.D.P. 2005; Maier y colaboradores 2003]. Además, se indica que, aunque geológicamente no es de esperarse (la magnetita es un mineral ígneo y los metales preciosos usualmente aparecen en depósitos hidrotermales), existen evidencias sobre la formación de “microdepósitos” de estos metales en estructuras de magnetita [Maier y colaboradores 2003; Manor y colaboradores 2014]. Sin embargo, la mayor parte de PGM que están en producción industrial, se encuentran dentro yacimientos de cobre y níquel [Cole y Ferron 2003; Piña y colaboradores 2013]. Respecto a la aleación de platino-hierro, se ha sugerido que estequiométricamente tiene la forma Pt_nFe donde n puede tomar valores entre 1 y 3. Algunos autores denominan a ésta como “Isoferroplatino”, independiente del valor de n en la fórmula química [Gasparini 1993]. Éste valor se modifica dependiendo principalmente de la mineralogénesis, tipo de enfriamiento, y matriz en la cual se forme el microdepósito [Stone y Fleet 1990; Nadoll y colaboradores 2014]. El hecho de poseer puntos de fusión elevados (Figura 2), hace que la cuantificación de PGM por métodos tradicionales como ensayo al fuego pueda presentar inconvenientes tales como fusión incompleta, falta de reducción de los PGM y pérdidas de metal en la escoria [Bédard y Barnes 2004; Nosé y colaboradores 2003].

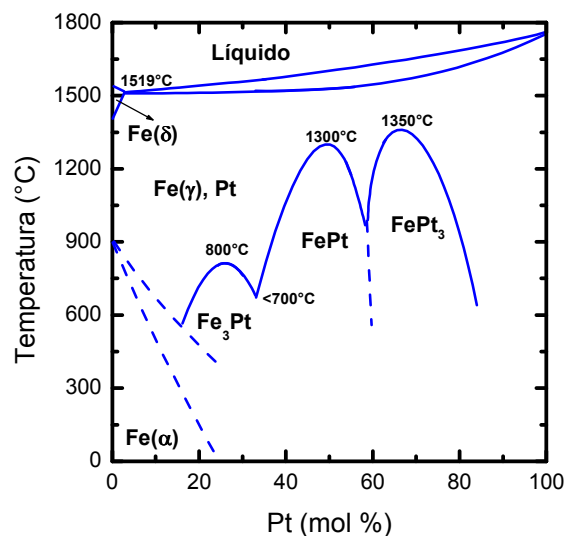


Figura 2. Diagrama de fases del sistema Fe-Pt, se evidencia el elevado punto de fusión (mayor a 1500 °C) independientemente del contenido de Pt [Nosé y colaboradores 2003].

Comúnmente, la producción de PGM, en especial platino y paladio, se ha venido desarrollando con ácidos sulfúrico, clorhídrico, nítrico y combinaciones de éstos. Lo más común consiste en pretratar “matas” de cobre-níquel mediante lixiviaciones a presión (550 kPa) y temperaturas elevadas (140 °C) con el objetivo de modificar la estructura cristalina del mineral [Rademan y colaboradores 1999, Mpinga y colaboradores 2015]. También se reportan estudios con el uso de combinaciones entre ácido clorhídrico y cloruro de sodio. En este último se efectuaron calcinaciones previas a 600 °C durante una hora con el objetivo de eliminar la mayor parte del azufre y permitir una lixiviación efectiva desde el mineral oxidado [Kononova y colaboradores 2014; Mpinga y colaboradores 2015].

En aquellas menas donde se encuentra el platino en forma de aleación, también se han efectuado procesos de concentración, mediante los cuales se alcanzan contenidos de platino entre 100 y 1000 g/t [Kyriakakis 2005]. Luego se lleva a fusión a temperaturas superiores a 1500 °C y la mata se reduce en un convertidor tipo SPC (Smith-Pearson) dejando un máximo de 20 %(masa) de sulfuros en el producto [Kyriakakis 2005; Mpinga y colaboradores 2015]. Posteriormente el material se pulveriza y es lixiviado en autoclaves.

Entre los métodos propuestos también se ha incluido la lixiviación final del concentrado mediante cianuración. No obstante, se conoce que la cinética de este proceso es lenta (tiempo de reacción mayor a 24 horas) y además no es selectiva. Para mejorar este hecho se ha investigado en la lixiviación a presión en dos etapas, con una recuperación mediante cementación con zinc. Entre las desventajas de proceso puede nombrarse la elevada temperatura requerida (160 °C aproximadamente), la falta de selectividad y la elevada toxicidad del cianuro a esas condiciones [Chen y Huang 2006].

Para los minerales con contenidos bajos de PGM (inferiores a 200g/t) se han propuesto métodos de cianuración por pilas, con tiempos de hasta 90 días. Se reportan recuperaciones superiores al 95 %(masa) de PGM. No obstante, se tiene el inconveniente de un consumo excesivo de cianuro. Para solucionar este hecho, se ha propuesto la lixiviación por etapas donde en alguna de ellas se incluya pretratamiento con biolixiviación a temperaturas moderadas para eliminar los metales base [Mwase y colaboradores 2012, 2014].

Una tendencia reciente en la comunidad académica que estudia la hidrometalurgia de los PGM ha sido la búsqueda de alternativas para producción de estos metales desde sus desechos [Barakat y Mahmoud 2004; Syed 2012]. Es así como existen avances significativos en lo concerniente a la recuperación desde catalizadores que contengan los metales de interés, la mayoría de éstos empleados en convertidores catalíticos de automóviles [Jha y colaboradores 2013].

Entre las técnicas generales que se han estudiado se incluyen principalmente pretratamientos de calcinación, fusión en ambientes controlados, y lixiviación con ácido sulfúrico [Aberasturi y colaboradores 2011; Jha y colaboradores 2013]. Se busca principalmente disolver las aleaciones metálicas, ya sea mediante reacción química de los PGM durante la lixiviación o por la fusión total del catalizador, incluyendo el material cerámico de los paneles.

Luego de los pretratamientos, los estudios no coinciden en las condiciones a las cuales se efectúa la lixiviación, pero la mayoría lo hacen a temperaturas elevadas (mayores a 80 °C) y presiones mayores a la atmosférica. Algunos autores combinan hasta tres etapas diferentes de lixiviación en serie (alternando bases y ácidos), pero la mayoría continua con la metodología tradicional de efectuar una sola etapa de lixiviación con agua regia en autoclave. El proceso es comparable al mostrado en la Figura 1, en la mayoría de casos omitiendo la etapa de beneficio [Jha y colaboradores 2013].

1.3 Procesos industriales (patentes)

Actualmente la ruta principal para la producción de PGM incluye dentro de sus metodologías a los procesos pirometalúrgicos. Es decir la fusión de los materiales a temperaturas superiores a los 1500 °C, combinados con etapas posteriores de tratamiento hidrometalúrgico [Lake y Noble 1978; Saville 1981, 1987]. Sin estos tratamientos térmicos preliminares, en otras palabras sin la fusión y/o calcinación del mineral, no sería posible la extracción de PGM industrialmente. Dichos procesos a altísimas temperaturas, son extremadamente ineficientes desde el punto de vista energético, además generan grandes cantidades de residuos y emisiones atmosféricas, y lo que es más grave, únicamente corresponden a la fase inicial del procesamiento para obtener PGM.

La segunda etapa en el proceso actual para la producción de PGM consiste en el tratamiento del material calcinado y/o fundido previamente empleando un proceso convencional de lixiviación. La etapa final del procesamiento consiste en la recuperación desde los licores de lixiviación, mediante procesos ya establecidos en el estado del arte.

Como se ha comentado, para el procesamiento hidrometalúrgico a escala industrial de materiales que contengan los PGM, se han utilizado principalmente mercurio, agua regia o soluciones acuosas de cianuro. Dichos procesos emplean reactivos que no son selectivos con los metales preciosos y consecuentemente, tanto la matriz mineral como los metales de interés, son disueltos simultáneamente. Esto acarrea que los licores de lixiviación obtenidos contengan una gran cantidad y variedad de metales en solución, lo que conlleva múltiples y complicadas etapas de purificación química posterior. En otras palabras, procedimientos adicionales y aumento de costos de producción. Además, operativamente, por la corrosividad de los reactivos empleados, también se requiere del uso de montajes que aseguren la durabilidad de las instalaciones. Finalmente, por las características químicas de este tipo de métodos, resulta extremadamente difícil recircular las corrientes, lo que genera un aumento excesivo en el consumo de los mismos.

Por otro lado, entre los procesos que se han reportado como ruta para la obtención de PGM se encuentran aquellos que buscan emplear tecnologías alternativas donde se pretende usar combinaciones de otros reactivos y condiciones químicas. Durante más de cuarenta años han sido registradas y aceptadas un número considerable de patentes que pretenden reemplazar la tecnología existente. Aquellas más relevantes y que emplean reactivos, condiciones y/o procesos cercanos a los propuestos en esta investigación se describen de manera cronológica. Además se incluye un breve comentario respecto a las condiciones de operación de cada una.

Hasta 1970 la mayoría de patentes para el procesamiento de PGM hacen referencia a métodos por amalgamación con mercurio y cianuración (que se escapan del alcance de la investigación). Por tal razón, patentes con fecha anterior a dicho año no se incluyeron en este documento. No obstante, en 1973 se asignó la patente *US3764650A* para un proceso que emplea ozono y soluciones acuosas de cloruro de sodio en suspensiones de mineral para obtener oro [Schneider y Linsdtrom 1973]. Este sólido se mezcla con agua en proporciones (masa) de 35-50 % y agregando sales de cloro en cantidades que alcancen los 5-20 % de la mezcla. Se debe agregar el ácido sulfúrico necesario para alcanzar un pH 0.5-1.8. Posteriormente se debe burbujear ozono a través de la suspensión entre 4-16 horas, para un consumo correspondiente a 9-18 kg por tonelada de mineral. Se recomienda aumentar la presión del sistema entre 10 y 15 lb/in². Se alcanzan recuperaciones del 90 y 95 %. No obstante la elevada extracción de oro, este proceso (*US3764650A*) tiene la desventaja de que no permite la recuperación de los metales del grupo del platino y tampoco otros metales preciosos, únicamente es aplicable para producir oro. También emplea pH inferiores a 2, esto significa que se va a atacar químicamente la matriz del material, es decir no hay selectividad preferencial hacia los metales nobles y se requieren etapas adicionales de purificación. De otra parte, los tiempos de lixiviación están calculados para tardar hasta 16 horas, con el consumo energético que ello conlleva.

Posteriormente, en 1975 se asignó la patente *GB1510676A* para un proceso hidrometalúrgico a temperaturas mayores a 20 °C [Cronjäger 1973]. Se indica que el proceso es aplicable a minerales de níquel, cobre, cobalto, zinc, uranio, oro y PGM, así como escorias y residuos industriales. Se trabaja con mezclas de ácido nítrico, clorhídrico y cloruro de sodio. La dosificación se especifica como 50-150 g de cloruro de sodio por litro y 3-20 % (peso) de ácido nítrico. Las temperaturas deben establecerse entre 20 y 110 °C. Para mineral con platino y oro se reporta disolución del 95 % luego de 30 minutos a 90 °C usando 340 g de NaCl y 214 g de ácido nítrico por litro de solución. Respecto a dicho proceso, esta metodología emplea temperaturas de hasta 100 °C, por lo que el control de proceso y el mantenimiento de los equipos pueden resultar complicados. Además, se usan reactivos muy corrosivos como son las mezclas de ácidos. Específicamente el manejo de soluciones acuosas con contenidos mayores a 3 % de ácido nítrico a elevadas temperaturas (90 °C según *GB1510676A*), requiere el uso de sistemas y montajes que tengan condiciones de trabajo muy controladas.

Por otra parte, en 1986 se patenta una ruta de procesamiento (*JP61235520*) de catalizadores de automóviles, catalizadores de la industria petroquímica y/o mezclas de ellos, que contengan metales preciosos como oro, platino y paladio [Ogata y Kasai 1986]. Allí se emplea una autoclave con atmósfera controlada sin oxígeno y con óxido nitroso como oxidante. La fuente de óxido nitroso recomendada es nitrato de sodio (NaNO₃) que se agrega al inicio del proceso. Los sólidos que contienen los metales preciosos para formar compuestos se procesan con disoluciones acuosas de ácido clorhídrico concentrado (1-3 N), con cloruros que se obtienen de sales como NaCl, KCl, CaCl₂ a temperaturas de entre 70 a 100 °C. Aunque este proceso (*JP61235520*) presenta extracciones importantes de metales preciosos en tiempos cortos (2 h), los reactivos empleados son muy peligrosos, específicamente el manejo de gases tipo NO_x a temperaturas por encima de 70 °C. Nuevamente, el uso de ácido clorhídrico concentrado elimina por completo la selectividad con respecto a otros metales, limitando el empleo de este proceso prácticamente a materiales de desecho de catalizadores donde la matriz sea un material inerte al ataque químico. La implementación de

este proceso requiere equipamiento especial para controlar el contenido de oxígeno en el reactor, que se efectúa además a temperaturas relativamente altas (mayores a 70 °C).

La patente *US4642134A* de 1987, describe un proceso hidrometalúrgico para efectuar pretratamiento a minerales refractarios burbujeando ozono durante dos horas a soluciones acuosas en contacto con el mineral a un pH entre 1 y 3 [Van Antwerp y Lincoln 1987]. Posteriormente se aumenta el pH a valores igual o mayores a 11, efectuando la lixiviación de los metales de interés con cianuro, hipoclorito, tiocarbamato, entre otros; a temperaturas entre 66-93 °C, por 4-6 horas adicionales. El ozono se debe burbujear durante la totalidad de los dos procesos. Aumenta en 35-50 % la concentración de oro en solución para soluciones con cianuración, al compararse con el burbujeo de oxígeno. En este caso, se emplea ozono en combinación con otras soluciones acuosas, como método en el pretratamiento de los materiales que contienen PGM, por lo que la lixiviación o en otras palabras la etapa de tratamiento del sólido con soluciones acuosas, se realiza con los mismos reactivos tradicionales y acarreando las mismas desventajas nombradas en párrafos anteriores. Este modo de operación tiene la dificultad que para la obtención del metal precioso se deben diseñar varias etapas de procesamiento, algunas con variaciones drásticas de pH, que es bien conocido, requieren de equipamiento adicional y una afectación en la eficiencia del proceso general. Aunque pretenda ser novedoso, se continúa utilizando cianuro durante la lixiviación de los metales preciosos.

En 1994 se asigna la patente *US5292490A* para un proceso aplicable a minerales que contengan PGM en forma metálica; en caso de estar combinados se recomienda aplicar un pretratamiento para mejorar la capacidad de lixiviación [Duyvesteyn y colaboradores 1994]. Entre los tratamientos preliminares están tostación (300-1050 °C) o lixiviación a presión en autoclave para los metales base (hierro, plomo, cobre, etc.). La solución lixivante de PGM consiste en una mezcla de ácido sulfúrico, bromuro de sodio y bromo elemental en proporciones para obtener potenciales mayores a 800 mV (vs SCE). El bromo elemental se adiciona como una mezcla comercial *Geobrom* (34 % Br₂, 14.3 % NaBr, 6.25 % NaOH y agua). El proceso de lixiviación tarda entre 2 y 3 horas a una temperatura de 70 °C. Este proceso requiere efectuar tratamiento térmico preliminar, por lo que el consumo energético es considerable, así como las emisiones atmosféricas y en general un mayor impacto ambiental. Cabe notar que el bromo en forma iónica no resulta dañino, sin embargo a temperaturas elevadas, el manejo de sustancias que lo contengan requiere de precauciones de seguridad máximas dada la toxicidad del bromo en forma elemental.

Posteriormente, en 2003 se asignó la patente *EPI281779A2* de un proceso para lixiviación con soluciones en tres etapas desde materiales que contengan PGM [Vinyals y colaboradores 2003]. En la primera, se emplea un pretratamiento con oxígeno y disoluciones de H₂SO₄ para eliminar cobre, níquel y cobalto. En el segundo, se usa mezcla de ozono y oxígeno con ácido sulfúrico para la lixiviación de oro y plata. En la etapa final mezclas de ozono, oxígeno, ácido clorhídrico y cloruros (desde NaCl o CaCl₂) para lixiviar al paladio y los metales restantes, dejando únicamente el platino y rodio en el residuo sólido. La metodología anterior emplea varias etapas de procesamiento del material que contiene PGM; este diseño puede acarrear desventajas, dado que se debe efectuar el control en el mismo número de fases del proceso, incurriendo en costos adicionales por mano de obra e instalaciones. Además se recomienda el empleo de soluciones muy corrosivas, cuyo elevado

contenido (hasta 1M) de ácido clorhídrico, requiere una mayor inversión en seguridad de los operarios, manejo de los residuos de proceso y equipamiento resistente a la corrosión.

En la patente *ZA2003593A* del año 2003 se explica un proceso de lixiviación bajo atmósferas controladas con presión elevada en autoclave y mediante la adición de cloruros a la solución lixivante [Fleming y colaboradores 2003]. Las condiciones de operación no están definidas claramente y se emplean intervalos relativamente amplios, en este orden la temperatura se establece entre 170 y 300 °C. Además se agrega ácido sulfúrico en condiciones entre 1-500 g/L y de igual forma el contenido de iones cloruro 0.5-100 g/L. Como agentes oxidantes se puede usar oxígeno gaseoso a presión de 1-500psig. Entre las desventajas de dicho proceso está el manejo de reactores a presión (1-500psig) y el uso de temperaturas elevadas (170-300 °C). Químicamente las condiciones de presión y temperatura elevadas hacen que no exista selectividad entre los PGM y la matriz mineral, lo que conlleva a los inconvenientes nombrados en apartados anteriores.

En la patente *RU 2,375,476* de 2009 se propone un método para PGM y preciosos como platino, paladio, rodio, rutenio, iridio, oro y plata, mediante lixiviación bajo condiciones de presión y temperatura mayores a la ambiental (7 a 10 atm, 200-230 °C.). Se emplean soluciones con ácido clorhídrico y cloruro de sodio en proporciones de 2-3 gramos de cloruros por cada gramo de metal precioso en el material inicial que los contiene [Lapshin y colaboradores 2009]. La dosificación de cloruros totales se efectúa en una relación 1:1 de ácido clorhídrico y cloruro de sodio. Este proceso presenta ciertas desventajas, no es selectivo para los metales preciosos y el ataque es uniforme en toda la masa de material fuente de metales preciosos. Lo anterior puede acarrear complicaciones para la recuperación desde las disoluciones finales a causa de licores con diferentes tipos de iones metálicos.

En ese mismo año se asigna la patente *CA2595275A1* de un proceso electroquímico para obtener PGM desde los minerales que lo contengan [Pearce y Pearce 2009]. Utiliza un tratamiento acuoso con soluciones que contienen peróxido e imponiendo un potencial. Se parte de una lechada de mineral en una solución acuosa. Se ponen en contacto dos electrodos de grafito haciendo pasar una corriente eléctrica durante tiempos establecidos entre seis o tres horas a temperatura ambiente. Posteriormente se precipitan los metales desde el licor. Para este proceso no se asegura selectividad alguna durante el ataque químico del sólido en solución, indicando la presencia de otros metales en el precipitado; esto además de requerir etapas de purificación adicionales, dificulta la recirculación de las soluciones lixiviantes. Este hecho aumenta el consumo de reactivos, principalmente del peróxido. El consumo de corriente eléctrica por tonelada de mineral puede convertirse en un factor determinante para la viabilidad económica del proceso. De igual forma para el procesamiento se emplea peróxido, este reactivo químico es una sustancia susceptible de experimentar descomposición exotérmica y que a nivel industrial requiere de unas condiciones especiales de manejo.

En la patente *WO2011140593* se emplean dos ciclos de pretratamiento pirometalúrgico para materiales que contengan PGM, ya sea minerales, basura electrónica o catalizadores de automóviles [Nicol y Nikoloski 2011]. En primer lugar se realiza una calcinación oxidante a 500 °C por dos horas. Posteriormente se efectúa una calcinación reductora mediante una corriente gaseosa que

contiene 5 % H₂ y 95 % N₂. El material resultante de estos procesos se lixivía con disoluciones que contienen 10-20 % (peso) de HCl, 1M de AlCl₃ y con burbujeo continuo de cloro gaseoso, el sistema de lixiviación opera a una temperatura entre 55-90 °C y presión ambiental. La metodología anterior presenta la ventaja de que se obtienen extracciones de PGM superiores al 90 % en menos de una hora de procesamiento. Sin embargo, la principal desventaja consiste en el ciclo doble de pretratamiento pirometalúrgico de oxidación-reducción. Además, dadas las condiciones extremas de ataque químico, el proceso presenta las mismas desventajas que los similares nombrados en párrafos anteriores. Finalmente, el uso de cloro gaseoso lo hace completamente inviable desde un punto de vista medioambiental.

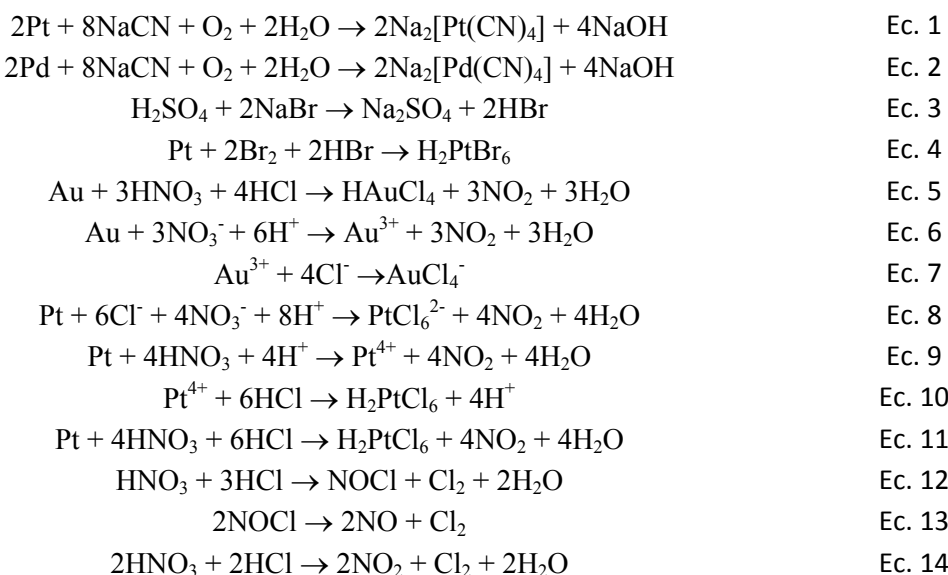
En la patente *US 7,968,065* se muestra un método de procesamiento acuoso para obtener metales a partir de sulfuros que incluyen a los PGM y el oro [Harris y colaboradores 2011]. Aunque este proceso es aplicable a minerales se recomienda el uso de materiales previamente concentrados donde el contenido de los metales sea considerable. Este proceso utiliza disoluciones acuosas con cloruros provenientes de ácido clorhídrico (de 30 a 150 g/L), de sales de metales alcalinos (de 80 a 350 g/L); principalmente, cloruro de magnesio y de un oxidante como peróxidos, percloratos, hipocloritos y/o cloro gaseoso, a una temperatura de 75 a 115 °C. En todos los casos el pH debe ser menor a 0.8. La principal desventaja del proceso es el intervalo de pH (menor a 0.8) que resulta extremadamente ácido con la inversión en equipamiento que conlleva. Adicionalmente la totalidad de metales base, es decir cobre, níquel e hierro, son lixiviados. Este hecho hace que se requieran etapas adicionales de purificación y recuperación de los metales desde las disoluciones finales. Los procesos que se ejemplifican y donde se emplea cloro gaseoso como agente oxidante tienen un alto impacto ambiental así como un riesgo considerable para los operarios de una planta con este procesamiento. Finalmente, la necesidad de trabajar a temperaturas superiores a 75 °C puede incrementar el consumo de energía y posiblemente de equipamiento resistente a la corrosión.

En la patente *WO2012149631A* se describe un proceso para obtener metales preciosos incluyendo plata, oro a partir de minerales complejos en forma de óxidos, sulfuros y/o combinaciones de ellos [Dreisinger y colaboradores 2012]. La lixiviación se realiza mediante soluciones acuosas que contienen ácido clorhídrico, ácido sulfúrico o mezcla de ellos, en proporciones de 10 a 100 g/L. Además, se agrega cloruro de sodio en concentraciones de 1 a 3 M. La cantidad de sólido por cada litro corresponde al 35 % en peso. Como agente oxidante se emplea hipoclorito de sodio (NaOCl), de manera específica 1 g/L. El proceso se efectúa a una temperatura de 50 °C hasta la de ebullición durante 6 a 24 horas. Entre los principales inconvenientes de este proceso se incluyen el uso de soluciones fuertemente ácidas. Este proceso no es selectivo con los metales preciosos.

Recientemente la patente *WO201491456A1* explica un proceso diseñado para materiales que contengan PGM [De Villiers y Chennells 2014]. Se debe efectuar “clorinación” entre 750-850 °C en una atmósfera de cloro gaseoso en exceso y alimentando al inicio del proceso sales de cloro, en una proporción del 50-200 % en peso respecto al mineral seco. Se requieren tamaños de partícula entre 300 µm a 1.2 mm, preferiblemente calcinados a 200-250 °C. El proceso de clorinación se debe efectuar entre 1-2 bar. El residuo se debe lixiviar en ácido clorhídrico (0.1-1.5 M). El proceso anterior requiere del uso de sistemas que soporten temperaturas elevadas. Adicionalmente, emplea

cloro en su estado elemental, éste resulta ser extremadamente tóxico y con un impacto ambiental negativo.

Como conclusión, la mayoría de procesos emplean tres reactivos principales, agua regia, bromo o cianuro. Como mínimo se requiere como mínimo una temperatura de 50°C para su operación correcta. En el caso del proceso de cianuración, la reacción química (Ec. 1-2) muy lentamente a presión y temperaturas ambientales [Chen y Huang 2006]. Requiriendo aumentar ambas características de proceso. Por otra parte, el proceso donde se emplea bromo como oxidante, tiene las mismas características y desventajas del agua regia (Ec. 3-4) [Duyvesteyn y colaboradores 1994]. A ese respecto, las reacciones químicas del agua regia y algunos PGM (Ec. 5-11) [Baghalha y colaboradores 2009; Jha y colaboradores 2013], indican la necesidad de grandes cantidades de ácido clorhídrico para el procesamiento. Adicionalmente, la reacción de formación de compuestos oxidantes producto de la descomposición del ácido nítrico genera sustancias de elevada toxicidad (Ec. 11-14) [Baghalha y colaboradores 2009; Jha y colaboradores 2013].

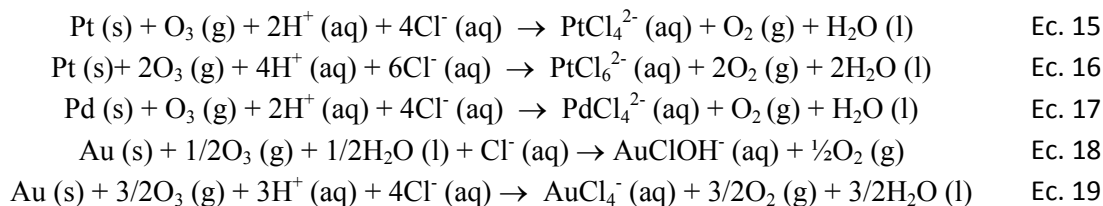


Todo lo anterior permitió diseñar un proceso hidrometalúrgico nuevo donde se empleara una fuente de cloruros alternativa al ácido clorhídrico, así como un oxidante cuyos productos (durante la reacción química o por degradación del mismo) no fuesen tóxicos. Al reemplazar el uso de ácido clorhídrico y/o nítrico sería posible controlar el pH de la solución lixivante, de manera que se alcanzara una selectividad sobre los PGM. En el siguiente apartado se analizará la termodinámica involucrada en este tipo de procesamiento alternativo al agua regia.

1.4 Consideraciones termodinámicas para el procesamiento de PGM con cloruros y ozono

Es conocida la capacidad de los halógenos para combinarse junto a los iones de metales preciosos. El proceso general puede resumirse como oxidar al PGM a su forma iónica y ponerlo en contacto con iones cloruro en cantidad suficiente para que se formen complejos solubles de PGM. Para determinar las condiciones favorables de potencial y pH que permiten la reacción química entre el

ozono disuelto y los PGM (Ec 1-4) [Lobato y colaboradores 2009; Eriksson 2005; Viñals y colaboradores 2006], comúnmente se emplean diagramas de predominancia (o de Pourbaix).



Se elaboraron los diagramas de áreas predominantes para los PGM (Figura 3). La totalidad de datos termodinámicos empleados fueron obtenidos desde la base de datos NIST y sus diagramas correspondientes diseñados empleando el software MEDUSA© (Making Equilibrium Digrams Using Simple Algorithms) [NIST 2004; Puigdomenech 2004; Eriksson 1979]. En ellos puede observarse que existen condiciones termodinámicas en las cuales se favorece la estabilidad de compuestos con cloruro de cada uno de los metales. Específicamente para el platino el intervalo en el cual serían estables y predominantes las especies PtCl_6^{2-} y PtCl_4^{2-} corresponde a valores de pH entre 1 y 5.5, así como potenciales mayores a 700 mV, cuyo máximo se ve limitado por la línea de estabilidad con la especie sólida PtO_2 . A menos que se indique lo contrario, los potenciales en este documento harán referencia a los medidos con respecto al potencial del electrodo de hidrógeno (SHE) y los diagramas corresponden a los datos termodinámicos reportados a 25 °C.

De manera análoga se realizó el análisis termodinámico para el paladio, las líneas de estabilidad no se ven limitadas por el pH, encontrándose el complejo PdCl_4^{2-} entre valores de 1 a 7. No obstante para la estabilidad de dicha especie acuosa, se tiene la ventaja de contar con líneas de equilibrio con el paladio metálico a potenciales menores que los del platino, es decir por encima de 250 mV y nuevamente limitados en el máximo potencial, por el equilibrio con el óxido PdO_2 sólido. Finalmente el metal, que termodinámicamente puede considerarse como mayor flexibilidad termodinámica corresponde al oro. En este caso, tampoco existe un límite de estabilidad que dependa del pH, al menos en el intervalo entre 1 y 7. El complejo AuClOH^- tiene una zona amplia de estabilidad de potencial que, al menos teóricamente, permite obtener esta especie química y manteniéndola en solución, en intervalos que son paralelos a la línea de estabilidad del agua.

En el supuesto que los tres metales se encontraran en una misma disolución que contenga la cantidad de cloruros requerida, existe la posibilidad termodinámica de obtener los tres metales en una solución acuosa, en la forma de complejos con cloro. El caso más conocido popularmente corresponde al agua de mar, donde las concentraciones de los tres metales son bajísimas, pero que dado el volumen de agua lo hacen nada despreciable. A nivel laboratorio, si se quisiera obtener esas tres sustancias se puede delimitar una zona de “equi-estabilidad”, en otras palabras unos intervalos de pH y potencial en los cuales pueden coexistir dichos compuestos.

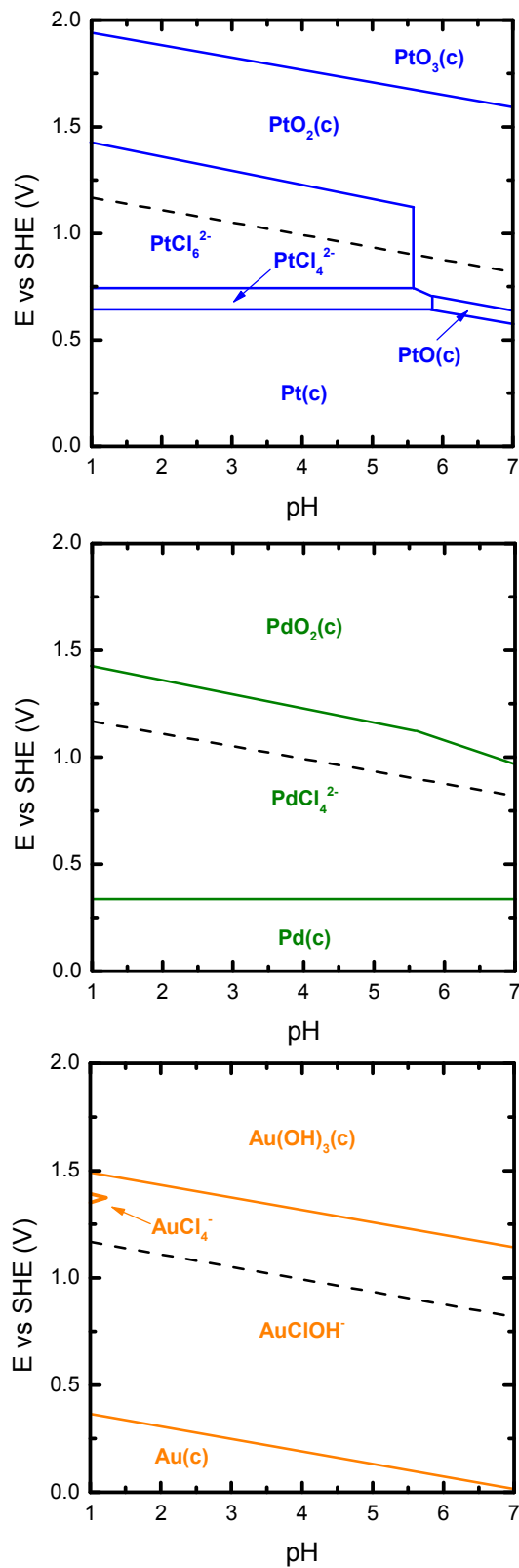


Figura 3. Diagramas de estabilidad Pt, Pd y Au 0.001 M y 1 M de Cl. Elaborado con software MEDUSA©.

Es decir que para mantener los tres metales como especies solubles, luego de sobreponer los diagramas de Pourbaix para cada uno, bajo la misma concentración de cloruros, el área amarilla corresponde a la “zona de estabilidad simultánea” (Figura 4). Operativamente, corresponde a una zona que en un medio acuoso puede obtenerse bajo las condiciones adecuadas de pH y potencial.

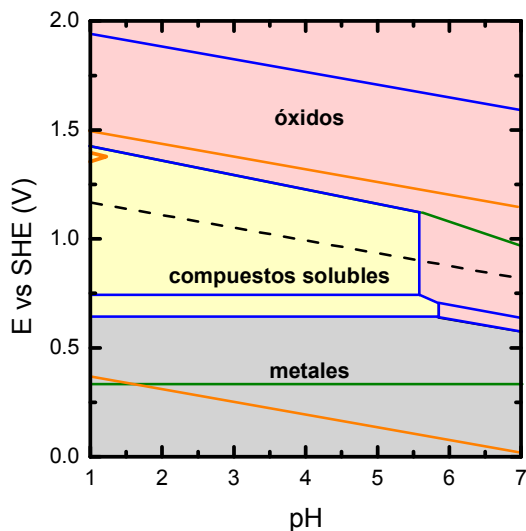


Figura 4. Diagramas superpuestos de estabilidad para Pt, Pd Au 0.001 M) y Cl 1 M; se muestra el área amarilla de solubilidad simultánea para PGM. Elaborado con software MEDUSA©.

Sin embargo, una de las principales desventajas de los PGM consiste en que éstos se presentan en matrices de mineral a proporciones menores al 1 %. A pesar de que termodinámicamente se favorece su obtención, debe considerarse en primera medida las características de la matriz misma. En este sentido, y de acuerdo a los resultados de la caracterización (Capítulo 2) el mineral desde el que se están obteniendo los PGM corresponde a una magnetita de relativa pureza, por lo tanto el metal que determinará la selectividad, o en otras palabras la ausencia de ataque a la matriz, corresponde al hierro.

Una parte del hierro que conforma la matriz de magnetita, puede considerarse en un estado de oxidación como ion ferroso. Por lo tanto, se elaboró el diagrama de Pourbaix correspondiente a dicho estado del hierro (Figura 5). Operativamente se torna importante ajustar el área termodinámica a las zonas en las cuales se minimice el ataque de la matriz del mineral. El procedimiento o aproximación gráfica, se llevó a cabo de manera análoga al análisis efectuado para los PGM.

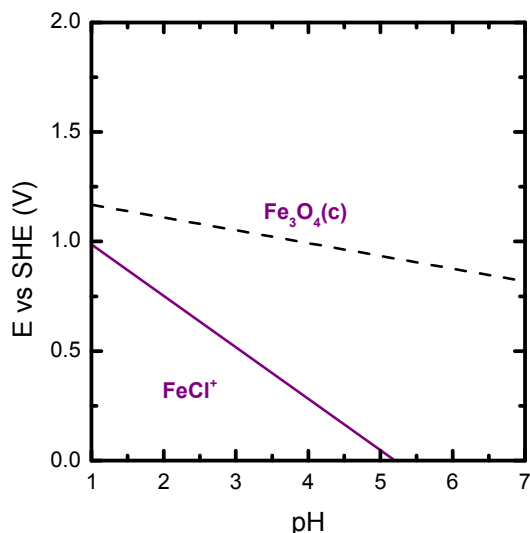


Figura 5. Diagrama de estabilidad en presencia de cloruros para Fe^{2+} . Las concentraciones corresponden a 0.1 M del ión metálico en una solución 1 M de Cl^- . Elaborado con software MEDUSA©.

Cuando se tiene en cuenta la influencia de la matriz mineral, el área termodinámicamente favorable (Figura 6) para la extracción simultánea de los PGM en forma iónica, se ve limitada para condiciones de pH ácido. En términos generales, tanto el pH como el potencial deben ajustarse, uno con respecto al otro, para permitir operar en un área de estabilidad iónica. Dado que dicha zona está delimitada por una línea de estabilidad oblicua, se debe prestar mucha atención a las dos variables termodinámicas, pues la modificación de alguna de ellas, hace que el proceso tenga menos probabilidad de ocurrir.

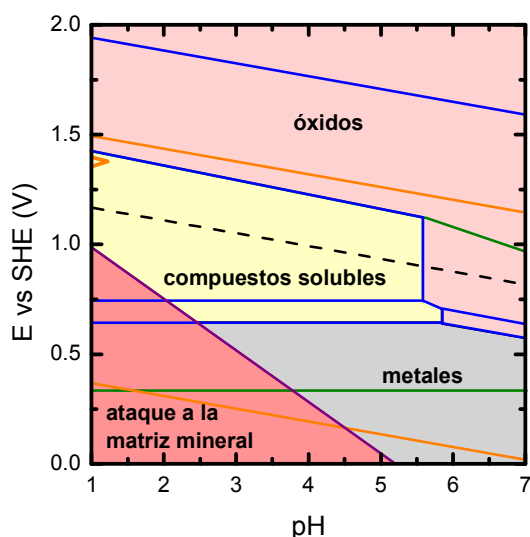


Figura 6. Diagramas de estabilidad superpuestos con los cuales se muestra el área amarilla en la cual se evita el ataque de la matriz, manteniendo la solubilidad de los PGM. Condiciones: Pt, Pd y Au 0.001 M; Fe 0.1 M; Cl^- 1 M. Elaborado con software MEDUSA©.

El ajuste del pH puede efectuarse mediante los métodos tradicionales. Sin embargo, para efectuar un control sobre el potencial, se realizaron pruebas preliminares, a fin de establecer el potencial característico de la solución así como de la pulpa (o mezcla sólido-líquido). En este sentido, el

potencial característico o “natural” de las pulpas oscilaba entre 320-360 mV por lo tanto se requiere de un agente oxidante externo. En las últimas décadas, el ozono se ha convertido en un agente oxidante alternativo a los convencionales para procesos hidrometalúrgicos (no necesariamente de PGM) [Ukasik y Havlik 2005; Elorza-Rodríguez y colaboradores 2006; Li y colaboradores 2009]. Entre las ventajas de este oxidante se encuentran que su producción puede realizarse con relativa facilidad, agregarse directamente a la solución acuosa mediante burbujeo, tiene un poder oxidante elevado (2070 mV) y además permite un control del potencial modificando el flujo de ozono que se agrega a la solución. Por otra parte, también tiene el inconveniente de ser poco soluble en agua (14 mmol/L, a 20 °C) y que dicha propiedad sea dependiente de la temperatura [Eriksson 2005].

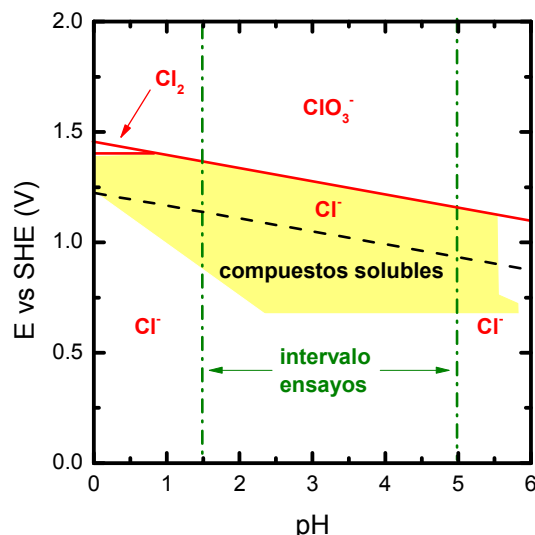
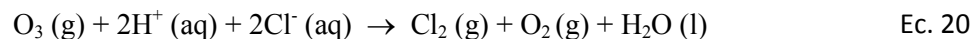


Figura 7. Diagrama de estabilidad para 1M de Cl⁻. El área delimitada en amarillo corresponde a las condiciones de E-pH favorables para lixiviar PGM. La totalidad de ensayos se realizaron en unas condiciones de pH donde no se produce cloro gaseoso. Elaborado con software MEDUSA©.

El cloro al ser agregado a la disolución como cloruro de sodio, tiene una solubilidad máxima de 359 g/L (6.1 M) a 25 °C. Aunque se emplean concentraciones elevadas de cloruros, bajo ninguna de las condiciones de trabajo (o intervalo de ensayos) se produce cloro gaseoso (Figura 7). Se ha reportado que la reacción química entre el ozono para formar cloro gaseoso (Ec. 20) presenta una cinética lenta y requiere de una cantidad considerable de iones H⁺ [Yeatts y Taube 1949]. El área en la cual se puede generar cloro gaseoso, en un sistema con concentraciones elevadas de cloruros, se encuentra en valores de pH menores a 1 y potencial mayor a 1400 mV.



Todo esto permite concluir que, termodinámicamente, es posible el uso de soluciones concentradas de cloruros para lixiviar a los PGM. Además al emplear ozono como oxidante se cuenta con intervalos de pH donde no se produce cloro gaseoso. De igual forma, mediante modificación del pH se puede lograr selectividad preferencial hacia la disolución de los PGM en una matriz de magnetita.

1.5 Planteamiento del problema

De acuerdo con la información anterior para delimitar el problema de investigación se debe tener en cuenta que:

- Dadas sus características intrínsecas los PGM presentan una elevada estabilidad química, por lo que su procesamiento es complejo.
- La mayoría de los minerales para obtención de PGM tienen contenidos de estos metales del orden de gramos por tonelada.
- La mineralogía de los yacimientos con metales del grupo del platino hace que éstos siempre ocurran como mezclas complejas, donde la mayor cantidad corresponde a materiales de poco valor comercial.
- La gran mayoría de procesos industriales de lixiviación de concentrados de PGM se efectúa bajo condiciones de presión y/o temperaturas elevadas, en presencia de agua regia o cianuro.
- Generalmente se requiere la aplicación de pretratamientos pirometalúrgicos al material que contiene los PGM antes del proceso de lixiviación.
- La cinética de dichos procesos no está determinada con claridad, pero se tiene certeza que los tiempos de procesamiento pueden ser del orden de días (cianuración).
- Los reactivos empleados, al menos en alguna de las etapas, emplean agua regia como agente lixivante, el cual no presenta selectividad alguna.
- No existen metodologías de procesamiento donde se permita la recirculación de las disoluciones en alguna etapa del mismo.

1.6 Hipótesis

Los PGM al estar en forma iónica forman complejos solubles muy estables en presencia de cloruros. Un mineral que cuente con esos metales se debe lixiviar con un agente oxidante fuerte como el ozono, el cual presenta un potencial de oxidación elevado. Controlando el pH de la disolución lixivante, es posible evitar el ataque excesivo de la matriz mineral.

Es posible extraer directamente los PGM desde un mineral de magnetita, empleando lixiviación a temperatura moderada y presión atmosférica, mediante el uso de soluciones que contengan iones cloruro y burbujeo de ozono como agente lixivante alternativo al agua regia y logrando características adecuadas de selectividad, estabilidad de los complejos metálicos y extracción.

1.7 Objetivos

1.7.1 Objetivo General

Desarrollar y analizar una metodología hidrometalúrgica alternativa, para la lixiviación de PGM desde un mineral con alto contenido de magnetita, empleando sistemas químicos selectivos basados en el uso de cloruro de sodio y burbujeo de ozono, proponiendo unas condiciones adecuadas de proceso y analizando la cinética del mismo, todo esto con base en una selección científicamente validada.

1.7.2 Objetivos Específicos

- Establecer de manera sistemática las condiciones termodinámicas (pH y potencial) y de proceso (concentración de cloruros, velocidad de agitación y relación sólido/líquido) donde se asegure la mayor extracción posible de PGM desde magnetita.
- Diseñar un sistema químico donde se favorezca la lixiviación de PGM mediante el uso de cloruro de sodio y burbujeo de ozono, a temperaturas inferiores a 30 °C y presión ambiental.
- Determinar las condiciones de lixiviación bajo las cuales se favorezca la selectividad del proceso y se minimice el ataque de la matriz mineral.
- Para las condiciones anteriormente determinadas, analizar el comportamiento cinético de la extracción de los PGM presentes en el mineral, incluyendo el efecto de la temperatura de lixiviación.

Capítulo 2

Con el propósito de comprobar la hipótesis formulada, así como alcanzar los objetivos propuestos, se diseñaron pruebas y ensayos que permitieran estudiar, de la manera más eficiente, las variables preponderantes. De esta forma el estudio buscó tener dos enfoques que son de igual importancia en las investigaciones de procesos hidrometalúrgicos, estos son las condiciones de operación recomendadas (u óptimas) y los análisis de la fenomenología del sistema a esas condiciones.

Las primeras son importantes desde el punto de vista de la técnica y en general del estado del arte de la extracción de PGM. Sin embargo, el estudio de los fenómenos termodinámicos y cinéticos a nivel académico también se torna fundamental, para explicar los procesos químicos involucrados en este tipo de métodos hidrometalúrgicos novedosos. En la medida de lo posible, desde la formulación y durante desarrollo de la investigación, se buscó guardar un equilibrio entre ambos enfoques, para obtener un estudio completo que posea la suficiente rigurosidad científica al describir de forma adecuada los aspectos importantes del proceso, pero que también contara con una aplicabilidad industrial a un plazo de tiempo razonable.

2.1 Metodología experimental

Para el desarrollo de los experimentos se diseñó una serie de ensayos que permitieran estudiar las variables que se consideraron importantes de acuerdo al estado del arte y los conceptos teóricos disponibles. La primera etapa consistió en la consecución del mineral, éste proviene de un yacimiento en Colombia, pero el proveedor no indicó la ubicación exacta del mismo. Como se verá más adelante y conforme a los resultados obtenidos con toda seguridad el mineral fue sometido a una molienda y concentración preliminares, cuyos parámetros específicos también se desconocen.

De esta forma en el laboratorio se obtuvo una muestra con un peso aproximado de 18 kg, de esa masa total se realizaron los muestreos respectivos obteniendo cuatro lotes con igual peso. Cabe notar que, al principio del estudio, se realizó una molienda adicional a uno de los lotes anteriores. Sin embargo, se evidenció una contaminación de la muestra durante dicho proceso. La molienda se realizó con un molino de esferas de acero al manganeso, no obstante parte del material metálico se mezcló con el mineral y de esta forma se contaminó la muestra. Este hecho hace que la preparación mecánica de minerales que contengan magnetita sea un proceso costoso, principalmente por el desgaste de los cuerpos moledores [Hurlbut y Klein 1982]. En ensayos posteriores de lixiviación se notó un efecto de cementación e inconvenientes para alcanzar las condiciones de potencial requeridas, principalmente por las reacciones entre las partículas de metal (de las esferas del molino) y el ozono. Por esta razón, se decidió descartar ese lote contaminado y realizar la totalidad de los experimentos subsiguientes con uno de los restantes en las condiciones que fueron obtenidas desde el proveedor. A este lote de material se le realizaron pruebas de caracterización para determinar su microestructura y contenidos de metal PGM.

La siguiente etapa del estudio consistió en llevar a cabo los ensayos de lixiviación empleando agua regia, para conocer el comportamiento de la lixiviación a las condiciones que se realiza a nivel

industrial. En esta etapa se analizaron el efecto del tamaño de partícula y la agitación sobre la extracción final de los PGM. Así, se determinó el índice de lixiviabilidad, es decir la máxima cantidad de metal que puede obtenerse por métodos hidrometalúrgicos bajo cada condición. Las variables del estudio analizadas fueron tamaños de partícula del mineral entre 74 y 149 μm y la velocidad de agitación en un intervalo entre 200 y 700 rpm.

Posteriormente se analizó un primer sistema químico para la lixiviación de los PGM en el mineral. Este proceso se basó en el uso de tiocianato como complejante de los PGM en presencia de diferentes tipos de oxidante. Luego de realizar los ensayos correspondientes y el análisis de los resultados obtenidos, se concluyó que por las características propias del mineral el sistema basado en tiocianato presentaba dificultades para la extracción de PGM. Sin embargo, a pesar que los resultados no fueron los esperados, parte de ellos se incluyen en el documento (ver Apéndice C). La contribución principal del estudio este sistema con tiocianato fue abrir la posibilidad del uso de ozono como agente oxidante. En ese sentido, se analizó la posibilidad termodinámica de emplear cloruros y ozono en el proceso lixiviación. Luego de varios ensayos preliminares se encontró que efectivamente el sistema podía aplicarse para este proceso y se realizaron simultáneamente los análisis termodinámicos correspondientes.

Así, y en concordancia con los resultados de extracción obtenidos con agua regia, se diseñaron las pruebas necesarias con el propósito de establecer las condiciones de lixiviación más favorables a nivel laboratorio cuando se emplean cloruros y ozono gaseoso. En estos ensayos en primer lugar se analizó el efecto de la concentración de cloruros sobre la extracción de PGM, empleando un intervalo entre 1 y 5 M. Luego se analizó la influencia del pH, realizando pruebas en un intervalo entre 1.5 a 5. En esta etapa también se modificó la proporción de mineral respecto al volumen de solución lixivante (relación de pulpa), empleando dosificaciones entre 50 y 250 g/L. Además se estudió el efecto de la velocidad de agitación en la extracción de PGM, esta variable se modificó entre 200 y 500 rpm. Como se podrá apreciar en la sección de resultados, el potencial tiene un papel significativo en el proceso y por lo tanto esta variable no se modificó (de manera directa) en el estudio.

Una vez establecidas las condiciones recomendadas de lixiviación, se realizó el análisis cinético para cada uno de los PGM presentes en el mineral (Pt, Pd y Au). También se determinaron dichos comportamientos respecto a la temperatura del sistema en un intervalo de 0 a 30 $^{\circ}\text{C}$. Con la información anterior se estimó la energía de activación aparente para cada metal durante el proceso de lixiviación.

Finalmente para corroborar la selectividad y lo que ocurre en la matriz mineral durante el procesamiento con cloruros y ozono, se realizaron caracterizaciones a diferentes tiempos de lixiviación. Con estos análisis se determinó la manera en la cual se modifica la matriz mineral desde un punto de vista morfológico y de estructura cristalina.

2.2 Materiales y reactivos

La metodología anteriormente descrita se desarrolló empleando las sustancias y técnicas convencionales, siempre siguiendo las recomendaciones del fabricante. Los reactivos en su mayoría fueron de grado analítico. Para asegurar la reproducibilidad del estudio, se incluyen las características experimentales más relevantes.

Los ensayos fueron realizados empleando un lote representativo de muestra mineral clasificado por tamaños mediante las técnicas convencionales. Los contenidos metálicos se determinaron desde una serie de digestiones con agua regia hasta la disolución total de la muestra (exceptuando la sílice presente). Las disoluciones filtradas fueron cuantificadas empleando espectrofotometría de absorción atómica EAA (Varian SpectrAA 220FS) y el método de adición de patrones, dado que se encontraron interferencias en la medición de los PGM por el método convencional (ver Apéndice B). Los patrones de calibración y las adiciones requeridas fueron fabricados desde estándares grado analítico (Pt: J.T Baker; Au and Pd: HYCEL).

La fuente de iones cloruro para los ensayos de lixiviación fue cloruro de sodio grado analítico (J.T Baker). El pH de la salmuera se ajustó con una disolución muy diluida de ácido clorhídrico (J.T. Baker). En este documento, los términos: salmuera, solución o disolución lixivante, se emplean indistintamente para hacer referencia a la fase acuosa dentro del proceso de lixiviación, que contiene las mezclas (a concentraciones variables) de sales de cloruro disueltas en ella y que luego del procesamiento también puede contener iones metálicos. La totalidad de las disoluciones acuosas y patrones de calibración se fabricaron empleando agua des ionizada (Millipore, Milli-Q).

Para el desarrollo de las pruebas de lixiviación con agua regia para cada tamaño promedio de partícula y velocidad de agitación respectivamente se tomó 1 g de mineral por cada ensayo. Luego se lixivió dicho material en 100 mL de agua regia (HCl:HNO₃ 3:1 v/v) a 80 °C, durante una hora y con la agitación correspondiente al ensayo requerido. Posteriormente se permitió el enfriamiento espontáneo del sistema manteniendo la agitación durante otra media hora. La solución se filtró y aforó nuevamente a 100 mL. Los licores fueron cuantificados de acuerdo a lo indicado en párrafos anteriores.

Se llevaron a cabo ensayos preliminares de lixiviación con el propósito de determinar el potencial de equilibrio de la salmuera. En la totalidad de mediciones de potencial se empleó un electrodo de referencia Ag/AgCl saturado (Hanna) y sus valores ajustados a los correspondientes al electrodo estándar de hidrógeno (SHE). A menos que se haga alguna aclaración, todos los valores de potencial reportados en esta investigación están medidos con referencia a este último. De acuerdo a las condiciones termodinámicas analizadas en el capítulo anterior (sección 1.4), pudo notarse que existen unas zonas de potencial y pH en las cuales es posible el proceso de lixiviación de los PGM (Figuras 4 y 6). Es así como se buscó aumentar y mantener el potencial de la salmuera en valores que satisfagan dichas condiciones, lo anterior mediante burbujeo continuo de ozono al sistema.

El ozono inyectado a la solución lixivante se produjo in situ, mediante un generador de ozono gaseoso UV (Bastek – México). El equipo emplea una corriente de gas que contenga oxígeno y se

hace pasar el fluido al interior de dos lámparas UV en serie a una longitud de onda de 185 nm. No todo el oxígeno se transforma a ozono, por tal razón al final se obtiene una mezcla de ozono y el gas de entrada. La cantidad de ozono producido en el flujo de gas de salida se puede controlar (disminuir) mediante el cambio en la composición (y el flujo en L/min) del gas de entrada, es decir usando aire, oxígeno o una mezcla definida de gases. El equipo también permite controlar la cantidad de ozono que se obtiene modificando la intensidad de las lámparas a la misma longitud de onda. De esta forma las condiciones con las cuales se obtiene la mayor cantidad de ozono fueron un flujo de 1 L/min de oxígeno grado medicinal (Praxair 99.5 %), que conforme a la calibración realizada por el fabricante equivale a obtener $175 \text{ mg}_{\text{ozono}}/\text{L}_{\text{salmuera}} \cdot \text{min}$. La mezcla ozono/oxígeno fue burbujada al interior de la salmuera mediante un dispersor cerámico comercial.

Para los estudios, tanto de las condiciones de operación como de la cinética del proceso, se lixivió la cantidad de mineral determinada a las condiciones establecidas. Una vez alcanzado el tiempo de lixiviación fijado en cada prueba, se filtró la pulpa obtenida (o mezcla heterogénea solución lixivante - mineral), teniendo precaución en realizar un lavado con abundante agua des ionizada al sólido y así eliminar los rastros de sal en el mismo. El material posterior a la lixiviación fue dividido en muestras para caracterización y también para efectuar el balance de masa mediante digestión.

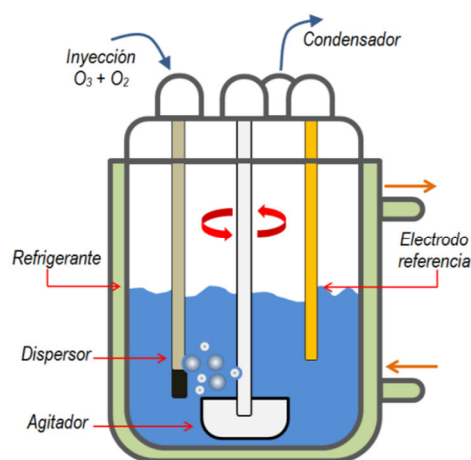


Figura 8. Esquema simplificado del reactor (Pyrex 6957) empleado en la investigación.

Todos los ensayos de lixiviación se realizaron en un reactor enchaquetado (Pyrex 6957). La temperatura del reactor se mantuvo constante mediante recirculación de una mezcla comercial de etilenglicol (30 % v/v en agua), a la temperatura de ensayo requerida (Figura 8). La densidad de la pulpa para las lixiviaciones con cloruro, a menos que se indique lo contrario fue 100 g/L. La mezcla completa del mineral en la salmuera (suspensión) se realizó mediante un agitador mecánico regulable (Caframo BDC2002) y un agitador de “paleta” fabricado en Teflon® acoplado al reactor para asegurar hermeticidad. En todos los ensayos se acopló un condensador tipo Graham, enfriado mediante recirculación interna de una mezcla comercial de etilenglicol (30 % v/v en agua) a 0 °C para evitar la pérdida de solución lixivante por burbujeo (arrastre) y/o evaporación. El control del flujo y temperatura del líquido en el condensador así como en el reactor se realizó mediante un sistema comercial recirculador-enfriador (Thermo Haake K15/DC10).

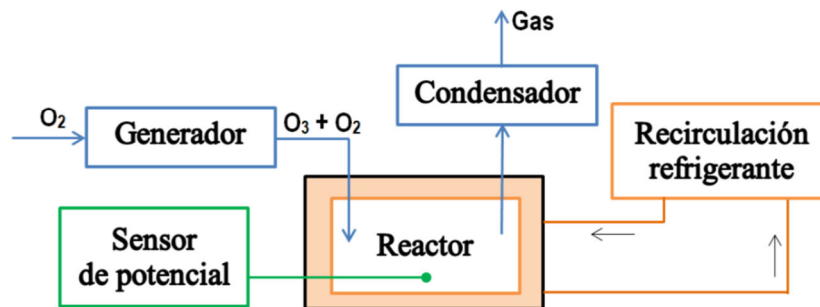


Figura 9. Mapa conceptual del montaje empleado en el desarrollo de los experimentos de lixiviación.

Los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo con un procedimiento sistemático. En primer lugar, la salmuera se introdujo en el reactor y se ajustó el sistema recirculador-enfriador a las condiciones de temperatura de lixiviación requerida (Figura 9). Una vez que la salmuera alcanzó dicha temperatura se inicia simultáneamente el burbujeo y la monitorización del potencial (Hanna – HI4212). Cuando en la salmuera se alcanzó el máximo potencial y dicho valor se estabilizó respecto al tiempo, se agregó la cantidad correspondiente de mineral. Para todas las pruebas de lixiviación, incluidos los estudios cinéticos, la lixiviación se dio por terminada luego de un tiempo específico al interrumpir el flujo de la mezcla gaseosa ozono/oxígeno; esta falta de burbujeo produjo casi inmediatamente una fuerte disminución en el potencial solución. Después, la suspensión se filtró, el residuo sólido se lavó y secó al aire. Cada punto experimental en las pruebas cinéticas corresponde a una serie de experimentos por triplicado, a fin de tener una cantidad suficiente de solución o de sólido para analizar por el método de adición estándar o para caracterización de la matriz mineral (ver Apéndice B).

Los análisis de microscopía electrónica de barrido (MEB) se realizaron con el fin de observar posibles cambios en la morfología superficial del mineral a diferentes tiempos de procesamiento. Para tal fin, se tomó 0.5 g de residuo del mineral a cada tiempo de lixiviación y se realizaron los ensayos de microscopía correspondientes. Se utilizó un microscopio electrónico (LEO 430 – Digital Scanning Electron Microscopy) con unas condiciones en el filamento 15 kV, 1.2 nA y presión en la cámara de 9.8×10^{-6} Torr. Las micrografías obtenidas de cada muestra corresponden a 1000 y 5000 aumentos. Para estos ensayos no se requirió ningún recubrimiento conductor en la superficie de muestras dado que todas presentaron una buena conductividad eléctrica.

Durante la caracterización del mineral sin ningún tipo de tratamiento y luego de cada tiempo de lixiviación, se empleó la técnica de difracción de rayos X (DRX) para analizar la estructura cristalina de la matriz mineral. En este caso se utilizó 1g de residuo mineral a cada tiempo, dicho material se molió empleando un mortero de ágata comercial y posteriormente se llevó al análisis correspondiente. El equipo empleado fue un difractómetro (PANalytical X'pert-Pro) con ánodo de cobre (Cu-K α radiation, $\lambda=1.5406$ Å), en el modo de ensayo Bragg-Brentano. Se empleó un paso de 0.02° , el generador de rayos X operó a 40 kV y 35 mA. Los análisis de los difractogramas obtenidos fueron realizados mediante software PANalytical HighScore Plus© (Vers. 3.0.3 2011). Este software cuenta con las cartas/fichas reportadas por la ICSD.

Capítulo 3

Resultados y discusión

A medida que se efectuaron ensayos siguiendo la metodología descrita en el capítulo anterior, y se analizó la información obtenida, fue posible la comprobación de la hipótesis y el logro de los objetivos propuestos. A continuación se indican los resultados y el análisis de los mismos.

3.1 Caracterización del mineral

Mediante digestión con agua regia se pudo confirmar que el mineral contiene tres metales preciosos: platino, paladio y oro (Tabla 1). Tanto el platino como el paladio tienen contenidos cercanos a 100 g/t, lo que permitiría clasificar dicha magnetita dentro de los minerales de “dominio PGM” (ver sección 1.2). El contenido de oro también es significativamente alto (68 g/t) si se compara con un mena aurífera convencional (2-30 g/t) [Gasparrini 1993]. No se encontró presencia (en el orden de ppm) de los demás PGM en la muestra mineral analizada.

Tabla 1. Contenidos elementales en el mineral, determinados mediante digestión con agua regia y espectrometría de absorción atómica (EAA).

Elemento	Contenido (g/t)	Elemento	Contenido (kg/t)
<i>Pt</i>	106 ± 2	<i>Pb</i>	47.5 ± 3.1
<i>Pd</i>	91 ± 4	<i>Cu</i>	1.8 ± 0.3
<i>Au</i>	68 ± 1	<i>Zn</i>	5.9 ± 1.5
<i>As</i>	604 ± 7	<i>Fe</i>	692.2 ± 5.6

El contenido de los metales base (Tabla 1) es una indicación de la elevada pureza del mineral. Mediante el uso de los resultados de ensayos de difracción y los contenidos elementales determinados mediante digestión, se pudo establecer que la cantidad de magnetita en las muestras de mineral es de 89%. Esto es una clara indicación que la muestra mineral fue concentrada previamente. No obstante, el proveedor no especificó qué tipo de concentración se le efectuó al mineral en bruto.

No fue posible contrastar estos ensayos por las técnicas tradicionales de caracterización de metales preciosos, específicamente por ensayo al fuego. Esto principalmente por la dificultad experimental para alcanzar la fusión completa de los posibles compuestos de hierro – PGM en temperaturas mayores a 1500 °C [Bédard y Barnes 2004; Nosé y colaboradores 2003].

Sin embargo, una caracterización de la composición química basada únicamente en el criterio de agua regia también tiene validez. Como es sabido, algunos minerales (incluyendo los que contienen PGM), aunque posean contenidos elevados de metal de interés metalúrgico, son prácticamente inertes a la lixiviación o disolución química, exceptuando cuando se emplea HF en el proceso. Lo anterior, ocurre cuando el metal está encapsulado en agregados de sílice. En ese tipo de minerales, las cantidades determinadas por copelación, es decir ensayo al fuego, son siempre más elevadas que las obtenidas mediante digestión con agua regia.

En el proceso de copelación la totalidad de la matriz mineral se funde y permite la separación de las fases metálicas de las cerámicas dentro de la mezcla fundida. Usualmente, la escoria de estos procesos actúa como un colector de todas las sustancias cerámicas (óxidos principalmente). Por otra parte, el metal fundido se combina con otras sustancias agregadas en la mezcla de ensayo; para metales preciosos usualmente se emplea PbO y/o NiS. Sin embargo, todas las sustancias metálicas que no alcancen a ser reducidas o que no alcancen la fusión completa, no pueden ser combinadas con el plomo (o níquel) nombrados anteriormente y por tanto, se desechan en la escoria. Como resultado de éste y otros efectos metalúrgicos que escapan del objetivo del presente estudio se concluye que pueden existir errores en la cuantificación de metales preciosos mediante ensayo al fuego.

No obstante, aún si se considera que no existen problemas durante la copelación y tampoco en la cuantificación por digestión con agua regia, seguramente se continuará presentando diferencia en los valores obtenidos. Para evitar este tipo de inconvenientes, en este estudio únicamente se consideran los valores de PGM que pueden ser lixiviados con agua regia desde el mineral; dado que esa cantidad de metal será la máxima que puede ser extraída por métodos hidrometalúrgicos. Los demás contenidos de PGM que no pudieran ser lixiviados por el método anterior (a causa del tipo de asociación mineral o por estar ocluidos en matrices de sílice) no se tuvieron en cuenta para el balance metalúrgico.

En cuanto a la estructura cristalina del mineral, tal como se indicó en el capítulo 1, la mayoría de depósitos minerales de PGM que están en producción industrial aparecen combinados con matrices de sulfuros de cobre, níquel y/o cromo. Por el contrario, el material de estudio en este caso corresponde a un mineral de magnetita con elevada pureza (Figura 10). Conforme a lo obtenido por digestión con agua regia, se encontró que el mineral también contiene otros metales base en menor proporción (Tabla 1). Mediante esta técnica no se detectaron señales que correspondieran a la sílice. Esto también puede ser indicación de una concentración previa del mineral antes del estudio.

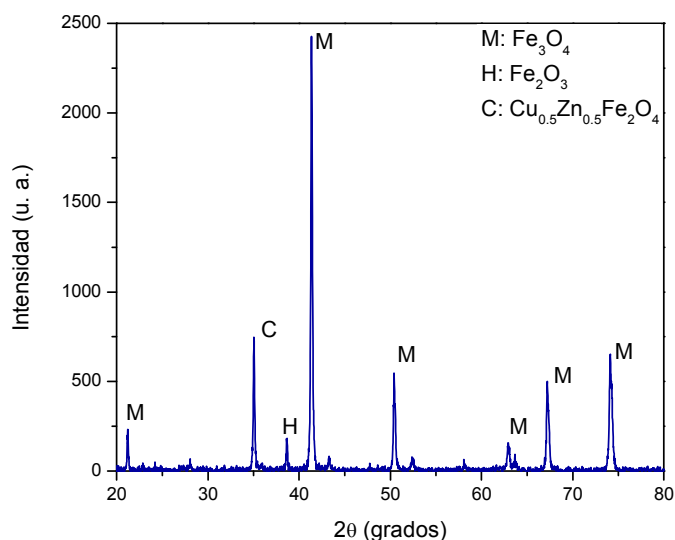


Figura 10. Difractograma correspondiente al mineral de estudio sin ningún tipo de tratamiento. Números ICSD: Fe₃O₄ 027899; Fe₂O₃ 082153; Cu_{0.5}Zn_{0.5}Fe₂O₄ 037431.

3.1.1 Caracterización indirecta

Se conoce que los PGM pueden aparecer en forma nativa, o combinados con otros elementos (As, Sb, Te, Sn) [Gasparrini 1993]. Por lo tanto en el análisis mediante agua regia se determinaron los elementos principales con los cuales pueden estar asociados los PGM. Con los resultados obtenidos en cuanto a la composición elemental del mineral (Tabla1), se evidenció la presencia de arsénico en el mismo. Con el propósito de establecer si los metales PGM se hallaban combinados con arsénico se realizaron una serie de pretratamientos alcalinos al mineral [Mesa y Lapidus 2015], seguidos de lixiviación de PGM. Con esos pretratamientos se logró eliminar una cantidad considerable del arsénico presente en la magnetita. Sin embargo, los resultados de la lixiviación de PGM no sufrieron ningún tipo de mejora. Esto fue una evidencia que los metales PGM no se encontraban asociados con arsénico y por lo tanto una disolución preliminar del mismo no representaba una mejora al proceso. De esta forma, se consideró que en ausencia de los demás elementos que pueden estar combinados con PGM, éstos pudieran estar en forma de aleaciones con hierro [Gasparrini 1993; Maier y colaboradores 2003]. Lo anterior estaba en concordancia con lo discutido en el estado del arte (sección 1.2, figura 2). Como conclusión, en adelante se consideró que los PGM estaban combinados con hierro y el estudio se enfocó en el ataque a dichas microaleaciones, sin profundizar en el efecto del arsénico presente en el mineral.

3.2 Lixiviación de PGM con agua regia

Dado que en la actualidad a nivel industrial la lixiviación de PGM se realiza con agua regia a 80 °C, se realizaron estudios para determinar las condiciones de ensayo de la cabeza del mineral (“partida”). Esta información se utilizó para conocer las condiciones de operación más favorables y posteriormente aplicarlas al sistema propuesto en el estudio, es decir a la lixiviación de PGM con cloruros y ozono.

3.2.1 Efecto del tamaño de partícula

Los resultados de lixiviación con agua regia para diferentes tamaños de partícula pueden ser reportados como un índice adimensional de “lixiviabilidad” (I_L), que compara la cantidad en solución para cada metal respecto al tamaño de partícula con aquel donde se alcance la mayor extracción. De esta forma, la característica más favorable es aquella con un índice cuyo valor promedio sea el más cercano a la unidad. En primer lugar se analizó el efecto del tamaño de partícula en la extracción de los PGM (Figura 11). Los números debajo de las barras representan el tamaño de partícula retenido en dicho tamiz (μm). Para analizar únicamente este efecto, la totalidad de las pruebas se realizaron con una velocidad de agitación constante de 700 rpm durante 90 minutos.

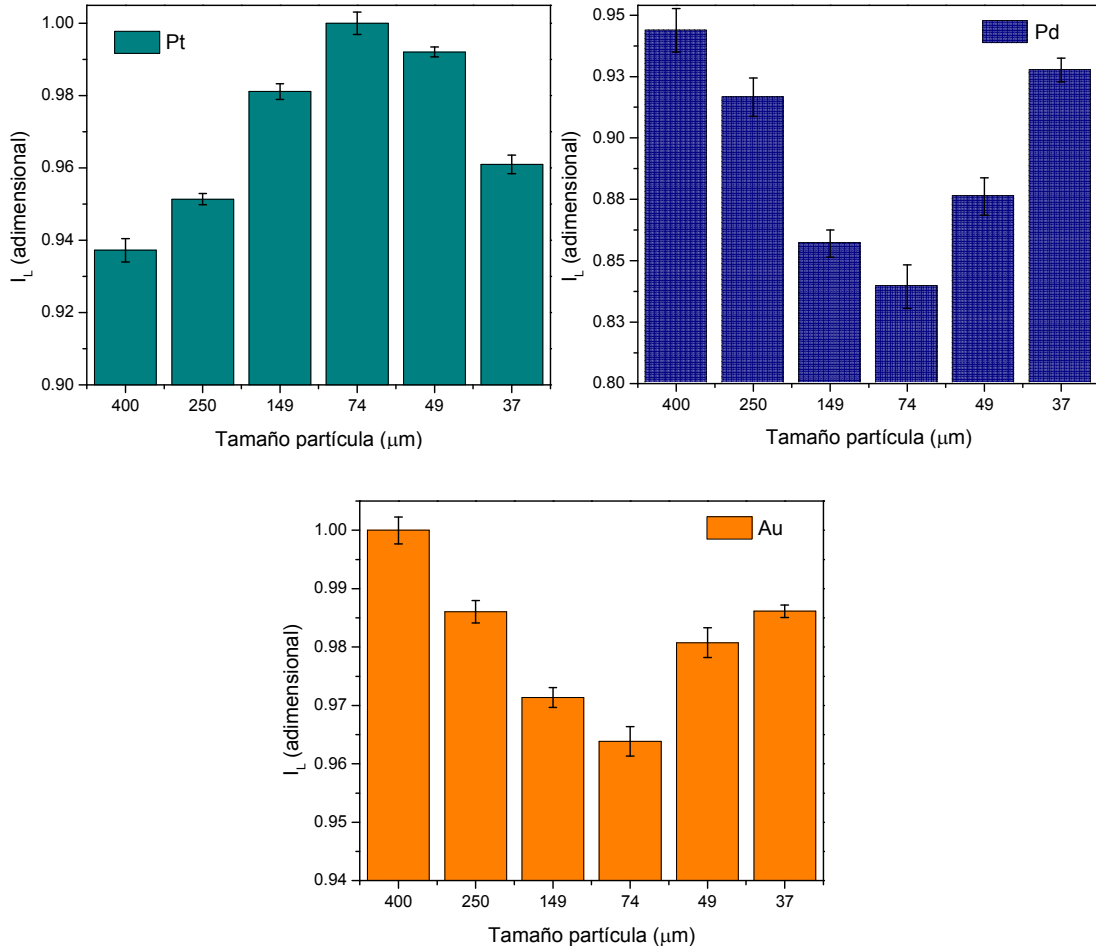


Figura 11. Índice de lixiviabilidad “ I_L ” para diferentes tamaños de partícula (retenido). Todos los ensayos se realizaron a las mismas condiciones: 80 °C y 700 rpm durante 90 minutos.

Se pudo notar una influencia similar del tamaño de partícula sobre el I_L del paladio y oro (Figura 11), por el contrario dicha variable afecta de distinta manera al I_L de platino. Es de esperarse que en minerales homogéneos, un tamaño de partícula más pequeño promueva una extracción eficiente de cada metal. Este hecho bajo el supuesto de aumentar el área de contacto entre la solución lixivante y el mineral, además por eliminar las resistencias de transporte de masa al interior de la partícula [Smith 1982, Sohn y Wadsworth 1979]. De manera que la gráfica debería presentar un índice de lixiviabilidad cercano a 1 cuando se emplean tamaños de partícula más pequeños.

Contrario a lo anterior, los resultados obtenidos para todos los metales no cumplen con esa condición (Figura 11). Esto es una evidencia que la distribución de PGM en la matriz de magnetita no es homogénea respecto al tamaño de partícula. Adicionalmente, para un mismo metal se pueden presentar dos tamaños en los cuales se promueve la lixiviación del mismo. Esto indica que, al menos el paladio y oro, están presentes de dos formas en el mineral. Así, hay una parte de esos metales que queda expuesta a la reacción con el agua regia y es fácilmente lixiviable (partículas gruesas). La parte restante, de paladio y oro, estaría ocluida en la matriz de la magnetita y solamente al disminuir el tamaño de partícula se permite el ataque de estos.

Finalmente, cabe notar que en todos los tamaños de partícula ocurrió extracción de PGM. De esta manera para el platino, la mayor extracción se logró en tamaños de partícula entre 74 y 149 μm . Por el contrario, para el paladio y oro el mayor contenido de metal que puede ser lixiviado (Figura 11), se encuentra distribuido entre tamices con tamaños de partícula equivalentes a gruesos (mayor a 400 μm) y muy finos (37-49 μm). Dada su importancia y propiedades, se decidió realizar la totalidad de los ensayos con los tamaños de partícula donde se favorece la extracción de platino, esto es en el intervalo de tamaño entre 74-149 μm (-100+200 malla).

3.2.2 Efecto de la velocidad de agitación

Posteriormente se aplicó un procedimiento similar para establecer el efecto de la velocidad de agitación sobre el proceso de lixiviación. Para este caso, los ensayos se llevaron a cabo manteniendo constante el intervalo de tamaños de partícula seleccionado anteriormente, es decir 74 y 149 μm , pero modificando las velocidades de agitación. El intervalo de velocidades estudiado estaba entre 200 y 700 rpm. Las condiciones de ensayo restantes fueron análogas respecto al experimento del apartado anterior.

En los sistemas de lixiviación la agitación permite homogenizar la composición de las soluciones lixiviantes, también mantener el sólido en suspensión a lo largo del proceso, pero aún más importante minimizar los efectos de transporte de masa en el mismo [Smith 1982, Sohn y Wadsworth 1979]. De esta manera, una composición de solución lixiviante uniforme, tanto en el seno de la solución como en la superficie de la partícula, permite que continuamente especies reaccionantes estén en contacto con el mineral.

Por lo anterior, el comportamiento esperado era que a mayor velocidad de agitación el I_L de todos los PGM en presencia de agua regia se incrementara hasta alcanzar un máximo. Los resultados obtenidos (Figura 12) mostraron que en el caso del platino y oro se cumple con lo descrito en el párrafo anterior. De esta manera, el I_L se mantuvo constante a partir de una velocidad de agitación determinada. En el caso de la extracción de paladio (Figura 12), a velocidades de agitación inferiores a 600 rpm se encontraron unas tendencias similares. No obstante, a una velocidad de agitación de 700 rpm pudo notarse un comportamiento anómalo, es decir, una disminución de la extracción de paladio.

De esta manera para la extracción adecuada del platino y paladio, la velocidad de agitación mínima para alcanzar un I_L mayor que 0.97, es 400 rpm y para el oro 500 rpm. Por encima de dichos valores la extracción de PGM, con agua regia, no se modifica sustancialmente.

En conclusión, mediante los ensayos con agua regia se eligieron las condiciones de “partida” para realizar las pruebas con salmuera y ozono. Para mantener concordancia (ver final sección 3.2.1), los ensayos de lixiviación, con cloruros y ozono se realizaron en mineral con tamaño de partícula y condiciones en las cuales se favorece la extracción de platino y paladio. Estas son, tamaños entre 74-149 μm y velocidad de agitación de 400 rpm. Cabe mencionar que la introducción del ozono en forma de micro-burbujas (por un dispersor) incrementó el nivel de agitación de la mezcla. En las secciones posteriores, a menos que se indique lo contrario, la relación de pulpa (mineral/salmuera) fue 100 g/L a 20 °C como temperatura de lixiviación.

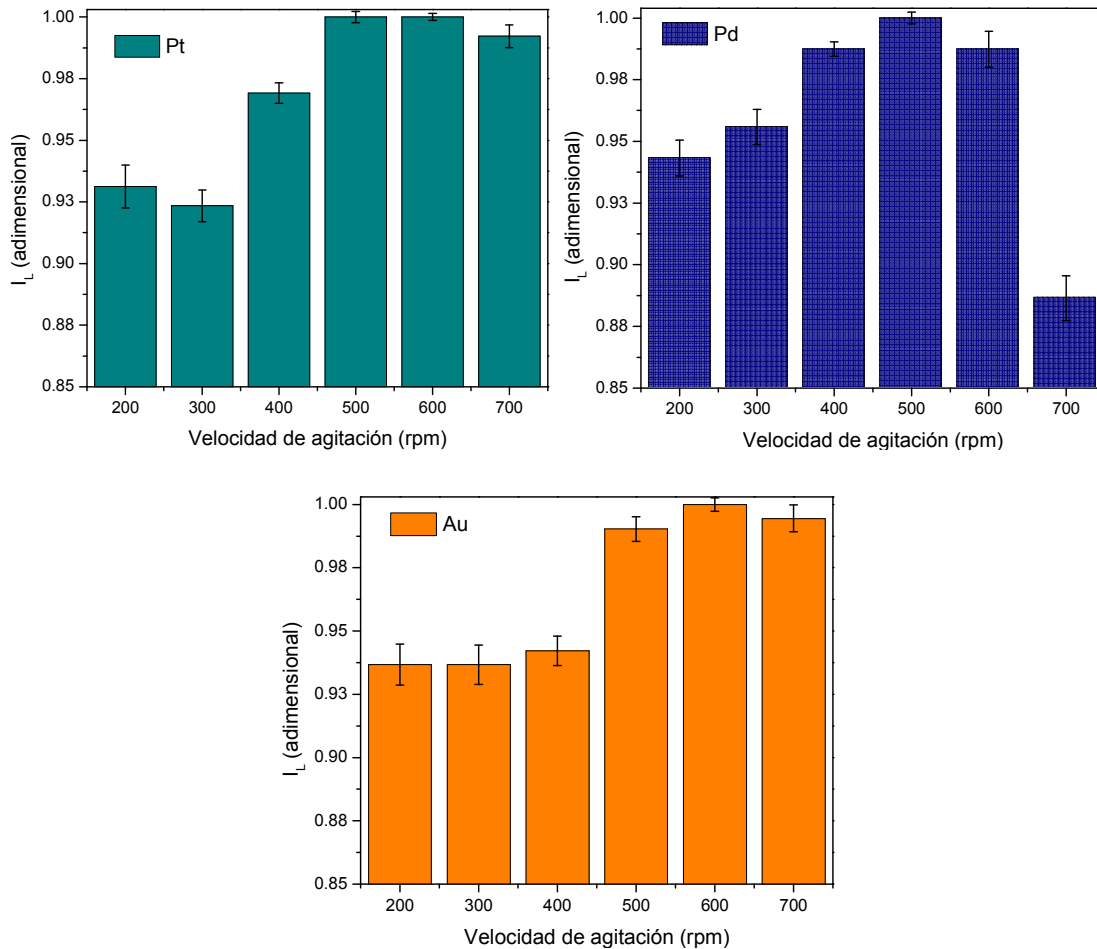


Figura 12. Índice de lixiviabilidad “ I_L ” para diferente velocidad de agitación. Todos los ensayos se realizaron a las mismas condiciones: 80 °C y 700 rpm durante 90 minutos.

3.3 Lixiviación con cloruros y ozono

3.3.1 Efecto de la concentración de cloruros

Ensayos preliminares indicaron que el pH natural de las soluciones lixiviantes, cuyas concentraciones de cloruro se encuentran en valores superiores o iguales a 1 M, se ubicaba en un intervalo entre 3.8 y 4.3. También se ha reportado que una concentración elevada de cloruros puede tener implicaciones en la medición del pH [Senanayake 2007]. No obstante, en el presente estudio se consideró un valor 4 de pH como el natural para todas las salmueras. Lo anterior, independiente de la concentración empleada.

Para analizar el efecto de la concentración de cloruros, se realizaron pruebas de lixiviación sin ajustar el pH pero modificando la concentración de los mismos a 1, 3 y 5 M. El tiempo de ensayo para todas las pruebas fueron tres horas. Respecto al potencial de la solución, una vez se empezó a burbujear ozono a la solución lixivante pudo notarse que su valor máximo no se modificaba. En este sentido es posible afirmar que el potencial máximo para el proceso de lixiviación dependió únicamente de la cantidad (o concentración) de ozono que se mantuvo soluble en el líquido y fue independiente de la cantidad de cloruros en la salmuera.

Como se indicó en el capítulo anterior, la cuantificación de los PGM demanda ciertas condiciones específicas y en los licores de lixiviación provenientes de salmuera, la interferencia se ve potenciada. De esta manera, para efectuar el balance metalúrgico de cada metal extraído desde el mineral, se realizaron análisis empleando el método de adición de patrones. Las indicaciones y el método específico empleado en este estudio se incluye en el Apéndice B.

El comportamiento de la extracción de platino desde el mineral presentó un efecto favorable cuando se aumentó la concentración de cloruros en la solución lixivante. Una cantidad significativa de cloruros (Tabla 2) incrementó la máxima extracción de PGM mediante lixiviación por tres horas.

Tabla 2. Extracción de PGM (promedio), después de tres horas de procesamiento. Flujo de ozono 175 mg_{ozono}/L_{salmuera}·min, tamaño de partícula 74-149 µm, a 20 °C.

Cl ⁻ (M)	pH (medido)	Extracción (%)			
		Pt	Pd	Au	Fe
1	4.27	41 ± 1.7	13 ± 2.4	15 ± 2.3	0.016 ± 0.0012
3	4.25	52 ± 2.2	17 ± 3.2	20 ± 2.7	0.021 ± 0.0009
5	4.21	83 ± 0.9	63 ± 3.3	38 ± 2.0	0.022 ± 0.0013

De forma similar, la extracción de oro y paladio se favoreció cuando se incrementó la concentración de cloruros en la salmuera. Sin embargo, dicho aumento de extracción en los PGM no fue proporcional (de hecho no debería serlo). Esto debido principalmente a las características particulares que presentan las soluciones acuosas salinas, específicamente cuando se tienen concentraciones tan elevadas. En este sentido algunos autores han indicado que la modificación de la actividad de las especies que posteriormente afectan la fuerza iónica, no es proporcional pero que si es dependiente de la concentración de cloruros disponibles en solución [Jansz 1983, Majima 1995].

Sin embargo, el efecto beneficioso también se relaciona con la estequiometría y la fuerza motriz para las reacciones de lixiviación, especialmente en el caso de platino y paladio (Ec. 15-19). Una mayor actividad química de los iones de cloruro disminuye el potencial de oxidación requerido para formar las especies solubles (por ejemplo para el platino, Figura 13). En presencia de una cantidad suficiente de cloruro se permite una reacción eficaz con los iones metálicos oxidados por el ozono. Además, el ion cloruro puede formar varias especies solubles con muchos metales, en este caso también se puede minimizar la generación de productos insolubles que podrían pasivar la superficie del mineral. Todos los ensayos de lixiviación posteriores se realizaron con concentraciones de cloruro de 5 M.

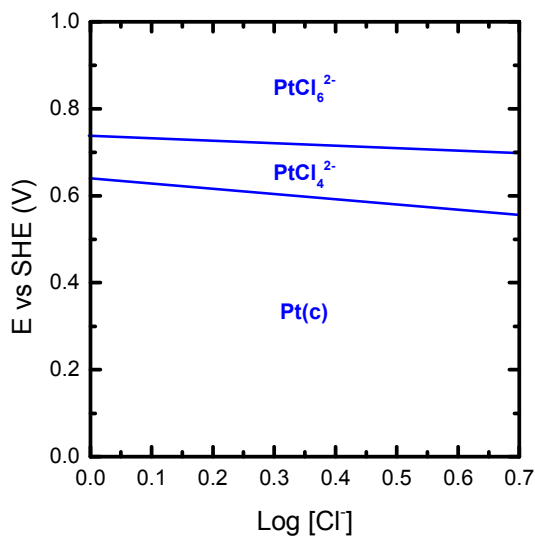


Figura 13. Diagrama de estabilidad a pH 4 para 0.001 M Pt y diferentes concentraciones de Cl. Se observa cómo el aumento de la concentración de cloruros disminuye el potencial requerido para oxidar al metal. Elaborado con software MEDUSA©.

3.3.2 Efecto del pH de la salmuera

Termodinámicamente la extracción de PGM presenta condiciones favorables bajo un intervalo de pH relativamente amplio, específicamente entre 1 y 7 (Figuras 4 y 5). Como se analizó en el capítulo 1, las zonas están limitadas por áreas en las cuales es más factible encontrar compuestos de PGM insolubles, también los mismos PGM como metal y la zona inferior (pH menor a 1.5) la posible generación de cloro gaseoso. De acuerdo con lo anterior, los ensayos de lixiviación se llevaron a cabo a las condiciones descritas anteriormente y en un valor de pH ajustado para la salmuera entre 1.5 y 5.

Cabe anotar que desde un punto de vista ambiental, sería muy apreciado el hecho de realizar los procesos de lixiviación de metales bajo condiciones de pH neutro. Sin embargo, en la actualidad, al menos para los metales preciosos los procesos ocurren a condiciones alcalinas (Cianuración, pH mayor a 11) o a condiciones extremadamente ácidas (agua regia, pH menor a 1). Si el criterio de pH fuese impuesto a realizarse en valores lo más neutros posible, esta situación no sería tan crítica cuando de paladio y oro se trata. Por el contrario, el platino es quien limita el área de trabajo de los PGM en este mineral; el proceso puede presentar complicaciones en valores de pH superiores a 5 y potenciales menores a 640 mV.

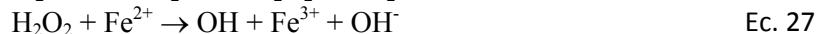
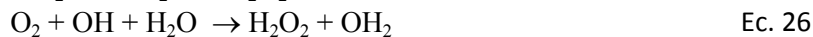
Aplicando una metodología similar a la empleada en las secciones anteriores, la mayoría de las condiciones de trabajo se mantuvieron constantes; únicamente el pH inicial de la solución lixivante se ajustó a los valores requeridos en cada ensayo dentro del intervalo establecido en el párrafo anterior. Luego de tres horas de lixiviación, se determinó la cantidad de PGM extraído desde el mineral (Tabla 3). La lixiviación de PGM fue favorable de manera selectiva cuando se emplearon valores de pH entre 2 y 4. En valores de pH superiores a 4, no se obtuvo una lixiviación significativa de los PGM, esto puede deberse a una carencia de iones H^+ necesarios para que las reacciones químicas ocurran (Ec. 15-19). Además, hay que considerar que el proceso de degradación del ozono disuelto puede incrementarse en valores cercanos a pH 7 [Eriksson 2005].

Por tal razón los procesos donde se emplea ozono como oxidante no tienen mucha aplicación en medios neutros, pero resultan muy efectivos en soluciones de pH extremo (tanto ácido como alcalino). Las lixiviaciones a pH 2 y 1.5 a pesar de contar con extracción considerable, no se consideran como procesos novedosos dado que los haría comparables a una lixiviación convencional empleando HCl y sin ningún tipo de selectividad (disolución de la matriz mineral).

Tabla 3. Extracción de metales (promedio), después de tres horas de lixiviación con salmueras 5M. Flujo de ozono $175 \text{ mg}_{\text{ozono}}/\text{L}_{\text{salmuera}} \cdot \text{min}$, tamaño de partícula 74-149 μm , a 20 °C.

pH (ajustado)	Extracción (%)			
	Pt	Pd	Au	Fe
1.5	90 ± 2.0	80 ± 1.9	43 ± 2.5	0.35 ± 0.04
2.0	91 ± 2.1	60 ± 2.2	47 ± 2.6	0.29 ± 0.06
3.0	78 ± 1.6	55 ± 3.0	74 ± 1.8	0.029 ± 0.009
4.0	83 ± 0.9	63 ± 3.3	38 ± 2.0	0.022 ± 0.0013

Aunque el proceso de lixiviación está diseñado buscando la mayor selectividad posible, sin el ataque químico de la matriz, en todos los licores de lixiviación se detectaron contenidos muy bajos de hierro. Estos contenidos de hierro fueron prácticamente despreciables al compararse con otros procesos nombrados en el capítulo 1. En ellos prácticamente la totalidad de la matriz se disuelve y “desaparece” del proceso. A pesar de que dicha cantidad de hierro es muy baja, en pH 3-5 menor al 0.03 % en peso, esta pequeña cantidad de hierro juega un rol importantísimo en el proceso de oxidación en presencia de ozono, principalmente porque este hierro liberado puede intervenir en reacciones denominadas “tipo Fenton” (Ec. 21-27) [Salem y Hamid 2012]. Usualmente este tipo de reacciones se han analizado en sistemas con presencia de peróxido de hidrógeno, pero otros estudios han demostrado que gracias a la capacidad que posee el ozono para formar radicales libres (Ec. 21-27), este último también puede intervenir en reacciones de ese tipo en ausencia de peróxido [Krylova 2010]. La ventaja que presentan estas reacciones consiste en que durante el proceso de descomposición del ozono se pueden formar radicales libres [Eriksson 2005, Krylova 2010]. Estos radicales tienen una capacidad oxidante que puede ser aprovechada durante el proceso de oxidación de los metales PGM. De esta manera no solo se cuenta con el poder oxidante propio del ozono sino que se aprovecha el hecho que algunos de los radicales presentan potenciales de oxidación considerables [Eriksson 2005, Krylova 2010].



La fenomenología de las reacciones donde intervienen radicales libres continua en debate dentro de la comunidad científica y todavía no existe un criterio unificado. Principalmente porque la cinética del ozono, durante la descomposición y posterior formación de radicales, es muy rápida. Adicionalmente, la formación de dichos radicales parece estar influenciada en gran medida por el

medio en el cual se generan, es decir por el pH y la temperatura [Eriksson 2005, Krylova 2010]. Pese a lo anterior, es posible indicar que el proceso global de lixiviación requiere de una cantidad suficiente de iones Cl^- , H^+ (Ec. 15-19) y Fe^{+2} (Ec. 27) en contacto con el ozono para poder aprovechar las ventajas que ofrecen las reacciones Fenton en el proceso (aumento de potencial). Dichas condiciones o concentraciones para este sistema pueden alcanzarse en valores de pH 4 y concentración de cloruros 5 M. Por esta razón, estas son las condiciones para los ensayos subsiguientes, indicando finalmente que el sistema también podría funcionar a pH 3, pero para tratar de diferenciar este sistema de lixiviación del que emplea HCl se eligió el pH más neutro posible.

3.3.3 Efecto de la velocidad de agitación

Los ensayos de lixiviación con agua regia indicaron que a partir de una velocidad de agitación de 400 rpm se podían obtener extracciones considerables de los PGM. Sin embargo, esa agitación se efectuó con una solución a condiciones diferentes a las empleadas en la metodología con cloruros y ozono. De esta forma, para establecer el efecto que tuvo la velocidad de agitación sobre la extracción de los PGM desde el mineral, se realizaron una serie de ensayos (Tabla 4) modificando la velocidad de agitación en un intervalo entre 200 y 500 rpm, manteniendo las variables anteriormente analizadas en sus valores establecidos y durante un total de tres horas de lixiviación.

Tabla 4. Extracción de PGM (promedio), después de tres horas de procesamiento. Salmueras 5 M a pH 4. Flujo de ozono $175 \text{ mg}_{\text{ozono}}/\text{L}_{\text{salmuera}} \cdot \text{min}$, tamaño de partícula 74-149 μm , a 20 °C.

Agitación (rpm)	Extracción (%)			
	Pt	Pd	Au	Fe
200	23 ± 2.4	17 ± 3.5	14 ± 3.1	0.014 ± 0.0029
300	46 ± 1.6	35 ± 3.0	29 ± 2.7	0.017 ± 0.0033
400	83 ± 0.9	63 ± 3.3	38 ± 2.0	0.022 ± 0.0013
500	86 ± 1.1	66 ± 2.8	51 ± 2.2	0.028 ± 0.0009

Durante el procesamiento pudo notarse que independiente de la velocidad de agitación que se emplea, en todos los ensayos se obtiene extracción. La diferencia principal radica en la cantidad de metal que se extrajo en el mismo lapso de tiempo. A partir de un valor de agitación mayor o igual a 400 rpm la cantidad de platino y paladio no aumentó considerablemente. Por el contrario la extracción de oro se vio favorecida con el aumento de la agitación. Este efecto ocurre gracias a que la agitación permite un mejor contacto entre los componentes de la pulpa, minimizando las resistencias de transporte de masa externas, y por ende mejorando la disponibilidad de oxidante y cloruros en la superficie de las partículas del mineral [Smith 1982, Sohn y Wadsworth 1979]. Esto, al menos para el oro, puede ser indicación que a esas condiciones (500 rpm), la cinética del proceso está afectada o influenciada por la transferencia de masa externa, sin embargo estos resultados requieren estudios posteriores que permitan indicar con claridad el efecto de la velocidad de agitación sobre el oro. Dado que el montaje experimental está fabricado totalmente en vidrio y se debe asegurar la hermeticidad del reactor frente a cualquier tipo de fuga de gas, principalmente buscando mantener la salud del personal en el laboratorio, los ensayos con velocidades de agitación mayor a 500 no se realizaron. Por lo anterior y puesto que la diferencia entre los dos valores no es significativa (al menos para platino y paladio), se eligió mantener la agitación en 400 rpm.

3.3.4 Efecto de la proporción S:L en la pulpa

Este criterio es básicamente un concepto industrial. En la práctica se busca que la cantidad de mineral procesado por cada lote de lixiviación sea el máximo posible. Lo anterior busca optimizar la cantidad de reactivo que se emplea y sobretodo, el volumen de agua requerido por cada operación. Este criterio puede ser decisivo en plantas metalúrgicas o sitios ubicados lejos de fuentes continuas de agua o donde no sea posible la recirculación de las soluciones lixiviantes. Sin embargo, esta variable también se evaluó para el sistema salmuera y ozono (Tabla 5). Los ensayos se realizaron manteniendo todos los parámetros constantes exceptuando la cantidad de mineral que se agregó una vez se alcanzó el potencial inicial para el proceso de lixiviación.

Tabla 5. Extracción de PGM (promedio), después de tres horas de procesamiento a 20 °C. Flujo de ozono 175 mg_{ozono}/L_{salmuera}·min. Tamaño de partícula 74-149 µm.

R. Pulpa (g/L)	Potencial (mV)	Extracción (%)			
		Pt	Pd	Au	Fe
50	1182 ± 2	91 ± 1.0	69 ± 2.4	45 ± 2.1	0.031 ± 0.0010
100	1131 ± 5	83 ± 0.9	63 ± 3.3	38 ± 2.0	0.022 ± 0.0013
150	1012 ± 5	66 ± 2.7	57 ± 3.6	26 ± 1.9	0.018 ± 0.0015
200	920 ± 6	36 ± 3.3	42 ± 3.2	15 ± 1.9	0.013 ± 0.0019
250	866 ± 4	7 ± 2.9	11 ± 3.8	9 ± 2.0	0.009 ± 0.0021

Pudo notarse que en las pulpas con proporciones mayores a 200 g/L, el mineral no se suspende totalmente. En otras palabras, dada la densidad del mineral, para que éste se pudiera mezclar adecuadamente con la salmuera tendría que aumentarse la agitación. Sin embargo, para hacerlos comparables entre sí, no se modificó la velocidad de agitación y se realizó posteriormente el balance de materia. Éstos resultados corresponden a los datos reportados en la Tabla 5.

Respecto a la extracción de PGM, el hecho de disminuir la cantidad de mineral requerido para lixiviar mostró un aumento en la extracción del platino, pero en menor grado para el paladio y oro. Al aumentar la relación de pulpa, en aquellos sistemas donde existe una mezcla completa de ambas fases, la extracción metálica disminuye. Este hecho pudo ocurrir por consumo de agente oxidante disuelto en la salmuera para el proceso de lixiviación (Tabla 5). Específicamente el ozono reaccionó con la matriz de magnetita y se notó un aumento en la cantidad de hierro (en ppm) de los licores. No obstante, la extracción del ese metal disminuyó puesto que se contaba con mayor cantidad de masa mineral por litro de salmuera (Tabla 5). Como se verá más adelante, se cuenta con un límite de solubilidad del gas para determinada temperatura, por lo que la ausencia de extracción significativa también puede relacionarse con el potencial de la salmuera. El caso más extremo corresponde a una dosificación de 250 g/L en el cual existe una carencia de homogenización de la pulpa y cantidad de ozono por gramo de mineral.

Finalmente se llevaron a cabo ensayos aumentando la agitación para dicha proporción de masa/volumen hasta alcanzar una homogenización suficiente (no se incluyen los datos). De esta forma pudo notarse como la falta de homogeneidad en la pulpa podría ocasionar inconvenientes en el transporte de masa, sin embargo el factor relevante corresponde a la carencia de mezcla gaseosa oxidante suficiente para lograr los potenciales de lixiviación requeridos (Tabla 5).

3.4 Cinética de la lixiviación con cloruros y ozono

Dadas las dificultades para cuantificar PGM en los licores de lixiviación, en esta sección el balance metalúrgico también se realizó desde el material lixiviado a cada tiempo requerido. Por esta razón fue necesario optimizar el número de experimentos. Por ejemplo, en un ensayo normal de lixiviación se emplearía una pulpa con 100 g/L y de ella se toman las alícuotas respectivas durante el procesamiento. A causa de la restricción para cuantificar desde los licores de lixiviación se realizaron los ensayos de lixiviación por triplicado para cada tiempo y condición correspondiente. Con el propósito de no mezclar el lote de mineral empleado, y poder realizar la totalidad del estudio con el mismo material, se omitieron algunos puntos (ensayos) respecto al tiempo de lixiviación. A pesar de esto, se buscó analizar el fenómeno de lixiviación de PGM cuando se desarrollaba bajo las condiciones óptimas que se determinaron en las secciones anteriores, es decir empleando salmueras a pH 4, cuya concentración fue 5 M NaCl, agitación 400 rpm y relación sólido/líquido de 100 g/L.

En las secciones anteriores los conceptos que se propusieron estaban basados en la extracción final a un tiempo establecido de tres horas. Sin embargo, resulta importante conocer la manera en la cual se alcanzan dichos porcentajes de extracción. Esta información permitió realizar un acercamiento del proceso y tratar de plantear los fenómenos químicos relevantes que allí están involucrados. Para una mejor visualización del proceso se aumentó a cuatro horas el tiempo de lixiviación. A ese respecto al graficar el porcentaje de extracción de cada PGM a través del tiempo de procesamiento, pudo evidenciarse claramente que la extracción de estos metales ocurre de manera continua durante la totalidad del tiempo de lixiviación (Figura 14). Cabe indicar que en las figuras subsiguientes el término “ % extracción”, hace referencia a la extracción en masa de cada metal tomando como referencia los valores de contenido metálico obtenidos durante la caracterización.

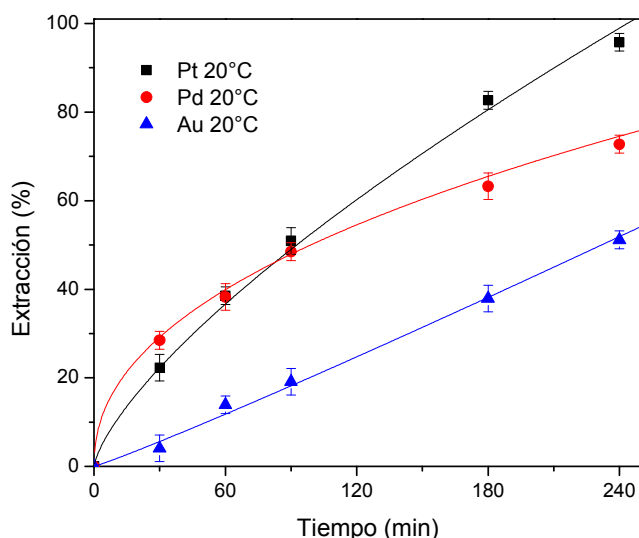


Figura 14. Extracción de PGM a 20 °C. Condiciones: pH 4 y NaCl 5 M. Flujo de ozono 175 $\text{mg}_{\text{ozono}}/\text{L}_{\text{salmuera}} \cdot \text{min}$. Tamaño de partícula: 74-149 μm .

El comportamiento cinético de los PGM difirió entre sí (figura 14). Al inicio del proceso (30 min) el paladio presentó la mayor velocidad de lixiviación entre los PGM. Sin embargo, luego de la primera hora de reacción, ésta mostró una tendencia a disminuir. Un efecto similar, pero no tan marcado, se

presentó al analizar la extracción de platino respecto al tiempo. Finalmente, la velocidad de lixiviación para el oro fue constante a lo largo del proceso.

Conforme a lo observado en la lixiviación con agua regia (sección 3.2), era de esperarse que el comportamiento cinético fuese diferente. En ese caso, a pesar de ser lixiviados en el mismo medio, se presentaron extracciones características para cada metal. Esto confirma que independiente del método con el cual se realice el proceso de lixiviación, cada PGM en la magnetita está asociado de diferente forma.

Para el paladio, la cinética de lixiviación también representa que hay una cantidad considerable (casi 30%) que es fácilmente lixiviable (en tan solo 30 min), mientras que hay otra parte restante (40% aproximadamente) que requiere siete veces ese tiempo para ser disuelto. En otras palabras, cada metal PGM podría estar asociado o distribuido de diversas formas en la matriz de magnetita. A ese respecto se ha reportado que la forma en la cual los PGM están asociados (estequiometría, tipo de enlace, etc.) o distribuidos (como partículas libres, dentro de la matriz mineral, combinados con la estructura cristalina, ocluidos en sílice, etc.) puede cambiar dentro de una misma muestra mineral [Gasparrini 1993].

En ese orden de ideas, el oro podría estar asociado/distribuido de una sola forma en la matriz mineral. Esta sería la causa de que la velocidad sea constante para ese metal a lo largo del proceso. Sin embargo, para demostrar estas hipótesis hace falta un análisis petrográfico detallado y estadísticamente válido que permita comprobar la forma en la cual están presentes los PGM de este mineral.

Finalmente la forma de las curvas de extracción respecto al tiempo también puede indicar que el mecanismo químico que gobierna la disolución en cada metal fue diferente. Inclusive, al observar el comportamiento del paladio y platino (Figura 14), se nota como el proceso es “competitivo”. Esto puede indicar una influencia del proceso de oxidación mediante ozono de los PGM. Respecto a los tiempos de procesamiento, la metodología propuesta presenta una cinética de reacción más rápida que las reportadas en el estado del arte (sección 1.2 y 1.3). Lo anterior con la ventaja de operar a condiciones ambientales moderadas.

3.4.1 Efecto de la temperatura

Buena parte de procesos hidrometalúrgicos son termodinámicamente factibles. Sin embargo, el comportamiento cinético de los mismos no es el adecuado [Sohn y Wadsworth 1979]. Por esta razón, y con el propósito de aumentar la rapidez con la cual ocurren las reacciones químicas, muchos de ellos emplean condiciones de temperatura mayores a 20 °C. Inclusive según se reportó en el capítulo 1, la mayoría de procesos para obtener PGM se realizan a temperaturas del sistema superiores a 80 °C.

Así, con el propósito de analizar el efecto de la temperatura del sistema sobre el proceso de lixiviación, se desarrollaron ensayos a diferentes temperaturas de salmuera, manteniendo las demás condiciones de operación constantes. Un aspecto importante que se debe considerar es que el oxidante se agrega de manera continua al sistema en fase gaseosa, y de esta forma se espera que se

alcance la saturación de dicha fase en la salmuera, permitiendo su reacción con el mineral y las sustancias presentes en la misma.

Existe una relación entre la solubilidad de los gases en diversos tipos de soluciones y la temperatura. En general, la solubilidad de los gases aumenta con el descenso de la temperatura. El ozono no es ajeno a ese comportamiento, y se ha reportado una dependencia de la solubilidad de éste, respecto a la temperatura de la solución acuosa [Battino y colaboradores 1983; Eriksson 2005; IUPAC 1981]. Lo anterior implica que en este tipo de procesos de lixiviación, donde se emplea un gas como agente oxidante, la temperatura tiene un efecto combinado sobre la cinética del mismo y la solubilidad del gas.

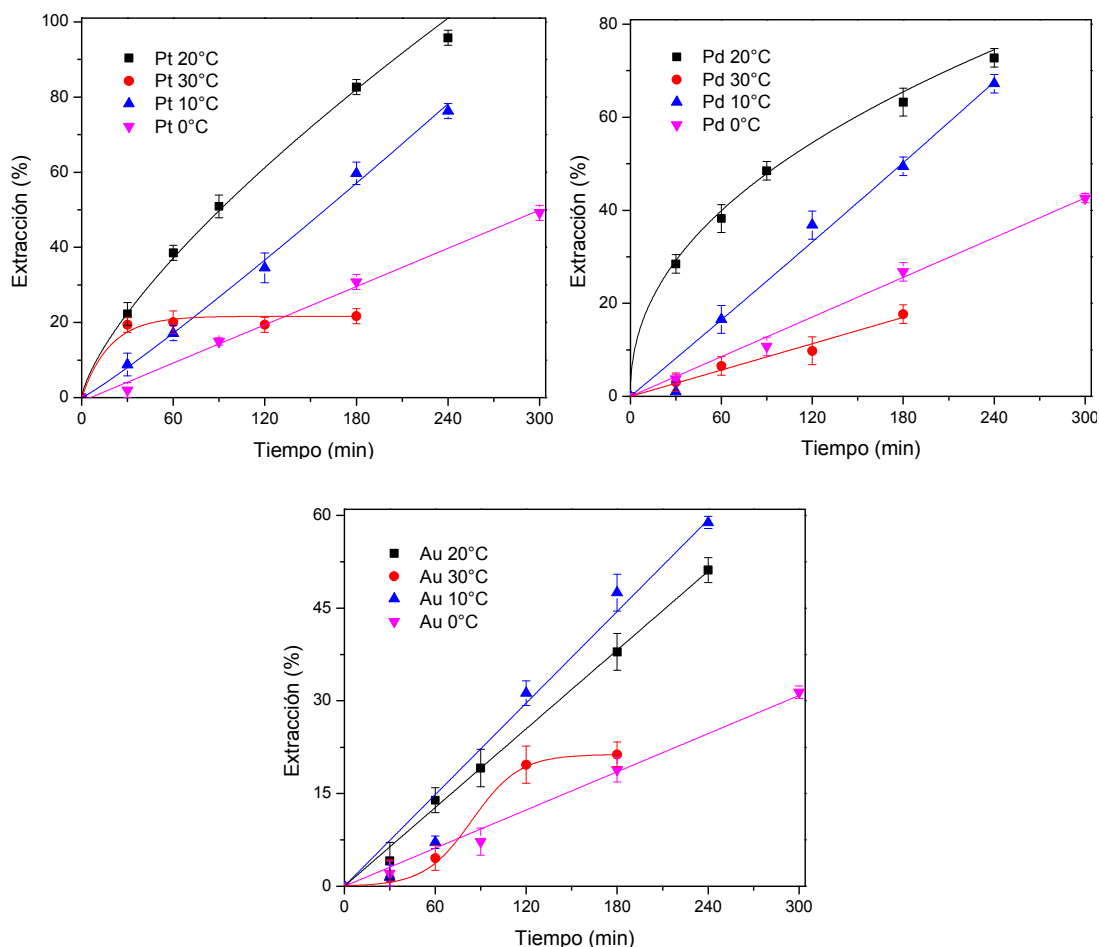


Figura 15. Efecto de la temperatura en la lixiviación de PGM. Condiciones: pH 4 y 5 M NaCl. Flujo de ozono $175 \text{ mg}_{\text{ozono}}/\text{L}_{\text{salmuera}} \cdot \text{min}$. Tamaño de partícula: $74\text{-}149 \text{ }\mu\text{m}$.

Los ensayos de lixiviación a las condiciones establecidas en apartados anteriores se realizaron a temperaturas entre 30 y 0 °C. Las lixiviaciones a la temperatura más baja se llevaron a cabo gracias a la elevada concentración de cloruro de sodio que impidió el congelamiento de la solución. La temperatura posee una influencia similar sobre el cambio en la cinética de lixiviación en los tres PGM (Figura 15).

La cinética de extracción del platino respecto al cambio de temperatura se modificó de dos maneras. En primer lugar, un aumento en la temperatura (30 °C) produjo una disminución en la extracción de este metal. Luego de la primera media hora de procesamiento ésta se detuvo, lo que indica una deficiencia de oxidante en el proceso. Por otra parte, a temperaturas inferiores a 20 °C, se produjo extracción en el transcurso de todo el proceso de lixiviación. No obstante, se notó como con el descenso de la temperatura, las velocidades de reacción del platino también disminuyeron (Figura 15). No se apreciaron cambios significativos en la forma de las curvas al bajar la temperatura del sistema ($T < 20\text{ °C}$), por tanto el mecanismo con el cual ocurre la lixiviación no se modificó.

Para lixiviación del paladio (Figura 15), un aumento de la temperatura (30 °C) disminuyó considerablemente la velocidad de reacción. A esa temperatura se logró la extracción más baja, pero a diferencia del comportamiento mostrado por el platino, el proceso de lixiviación no se detuvo durante el tiempo de ensayo. Cuando el proceso se llevó a cabo a bajas temperaturas (menores a 20°C) se notó un cambio en la forma de las curvas de extracción respecto al tiempo. En otras palabras, las velocidades de reacción a lo largo del proceso se volvieron constantes. Indicando un posible cambio en el mecanismo de lixiviación del paladio.

Finalmente, la cinética de lixiviación de oro, a temperatura de 30 °C, presentó un comportamiento “combinado” entre el observado para el platino y paladio (Figura 15). Es decir, la cinética de disolución de oro disminuyó con el aumento de la temperatura, pero luego de cierto tiempo el proceso presentó la tendencia a detenerse. Este fue el único PGM en el que un descenso en la temperatura mejoró la cinética del proceso (10 °C). No se observó un cambio en el mecanismo de lixiviación con el cambio de temperatura ($T < 20\text{ °C}$).

Todo lo anterior parece ser la indicación que la solubilidad del ozono a 30 °C hace que no sea suficiente la cantidad de oxidante para llevar a cabo la oxidación de los metales y por consiguiente su extracción final resulta mucho menor que a la temperatura ambiental. En contraste, a temperaturas menores a 20 °C, a pesar de presentar una disminución en la cinética de extracción (excepto para el oro a 10 °C), la disolución de PGM sigue aumentando a lo largo del tiempo de ensayo. Así un incremento de temperatura impactará al sistema con una disminución de la concentración del agente oxidante (ozono disuelto) y a su vez ésta afectará directamente la cinética del proceso.

Se han reportado estudios de la solubilidad de algunos gases en soluciones acuosas diluidas, en presencia de solventes e inclusive en electrolitos corporales. No obstante, en esos estudios no se han incluido soluciones acuosas como las empleadas en esta investigación, es decir con elevadas concentraciones de soluto [Battino y colaboradores 1983; Eriksson 2005; IUPAC 1981]. Se pudo establecer, al menos de manera cualitativa, la cantidad de ozono disuelto en la salmuera mediante la monitorización del potencial promedio para cada experimento de lixiviación (Figura 16). Esto bajo el concepto que el potencial de la pulpa depende únicamente de la cantidad de oxidante disuelto en la salmuera.

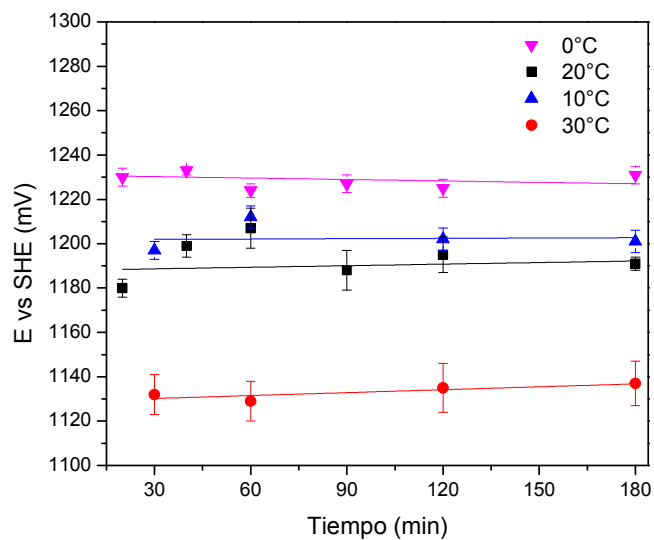


Figura 16. Potencial promedio para cada pulpa durante el tiempo de procesamiento para cada lote a la temperatura de lixiviación. Condiciones: pH 4 y NaCl 5 M. Flujo de ozono $175 \text{ mg}_{\text{ozono}}/\text{L}_{\text{salmuera}} \cdot \text{min}$. Tamaño de partícula: 74-149 μm .

Cabe recordar que el potencial de las pulpas en los procesos hidrometalúrgicos es una variable termodinámica que influye directamente sobre las reacciones de lixiviación. Para este caso, aunque se cuente con unas condiciones de pH y concentración de cloruros que favorecen la lixiviación de PGM, resulta imprescindible que la solución presente un potencial adecuado. Esto significa que la cantidad de ozono disuelto en la salmuera debe ser suficiente para permitir alcanzar los potenciales de lixiviación, calculados conforme a los datos termodinámicos. De esta forma, se pudo notar que efectivamente la disminución en la temperatura del sistema causó un aumento en el potencial de la pulpa durante el proceso de lixiviación. El potencial que se midió durante la lixiviación presentó una relación con la temperatura, pero no de manera proporcional, siendo marcado el efecto en los casos donde ésta se aumentó (Figura 17). La relación observada es meramente empírica y requiere de estudios posteriores donde se consideren las características termodinámicas de este tipo de soluciones, incluyendo el efecto de la concentración de cloruros, la actividad de las especies y la fuerza iónica [Bromley 1973].

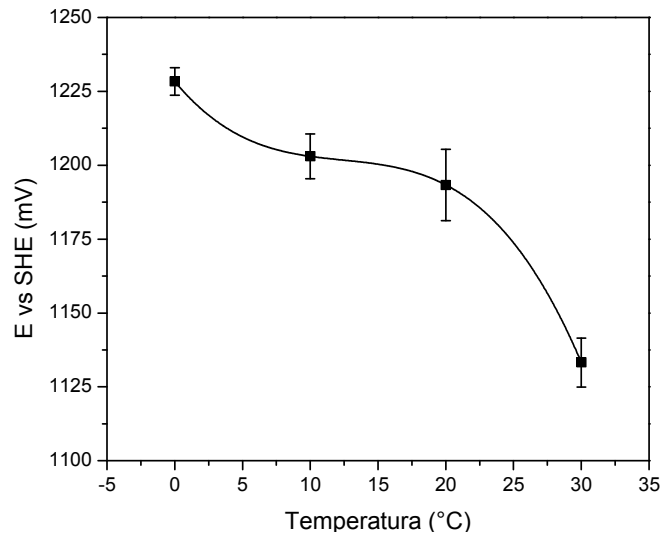


Figura 17. Relación empírica entre el potencial medido de la pulpa y la temperatura. Condiciones: pH 4 y NaCl 5 M. Flujo de ozono $175 \text{ mg}_{\text{ozono}}/\text{L}_{\text{salmuera}} \cdot \text{min}$. Tamaño de partícula: 74-149 μm .

Cuando se realizó la lixiviación del mineral a 30 °C, el platino presentó al inicio del proceso una extracción comparable a la obtenida con esas mismas condiciones de operación a 20 °C. Sin embargo, luego de media hora de procesamiento la extracción de platino pareció detenerse (Figura 15). La poca cantidad de ozono que pudiese estar disuelto en la solución a esa temperatura se empleó en la oxidación selectiva de una parte del platino. Esto indicó que en el mineral hubo una cantidad del platino que resultó más fácil de oxidar, ya sea por la forma en que está combinado o por la liberación que se alcanza durante la molienda en ese tamaño de partícula. Existe otra parte remanente de platino (casi un 80 %) que requiere de una mayor cantidad de agente oxidante (potencial más elevado) para ser disuelto y que no se puede extraer cuando la temperatura del sistema es igual a 30 °C. Esta carencia de agente oxidante en la salmuera también afecta drásticamente la extracción de los otros PGM.

Aunque se burbujee ozono continuamente en el sistema, la cantidad que puede estar soluble demostró ser dependiente únicamente de la temperatura (Figura 16). De esta forma se buscó un punto intermedio en el cual se aumentara la solubilidad de ozono en la salmuera sin afectar significativamente la cinética del proceso de extracción. Para ese caso, se analizaron dos temperaturas inferiores a 20 °C.

Para bajas temperaturas del sistema, se obtuvo extracción de todos los PGM desde el mineral. Lo anterior demuestra que a dichas temperaturas la cantidad de ozono disuelto en la pulpa es suficiente para oxidar a los metales a su forma iónica. Como se discutió anteriormente, esta mayor cantidad de ozono disuelto se puede evidenciar cualitativamente como un aumento del potencial de la salmuera (Figura 16-17). Por otra parte, aunque se cuenta con mayor poder oxidante en el sistema, esto no representa un aumento en la extracción durante el proceso de lixiviación. De esta forma aunque el descenso en la temperatura mejora la solubilidad del gas, también se hace más lenta la cinética del proceso.

Otro fenómeno que se observó fue un retardo para el inicio del proceso de extracción del platino y oro (Figura 15). Este retraso sugiere que el mecanismo total de reacción, al menos para estos dos metales, requiere de cierta cantidad de hierro en solución. Como se indicó anteriormente, esa poca cantidad de hierro en la salmuera reaccionó con los radicales libres generados por el ozono en procesos químicos tipo Fenton (Ec. 21-27). Para dar un acercamiento al fenómeno se analizó la cantidad de hierro extraída a cada etapa y temperatura de lixiviación (Figura 18). Pudo encontrarse que una cantidad del ozono disuelto no solamente está oxidando a los PGM, sino también a una parte del hierro de la matriz mineral. De esta manera una vez el sistema químico cuenta con una cantidad suficiente de hierro en solución, estos iones pueden reaccionar con los radicales de ozono (Ec. 21-27), permitiendo la oxidación de los PGM e iniciando el proceso de lixiviación.

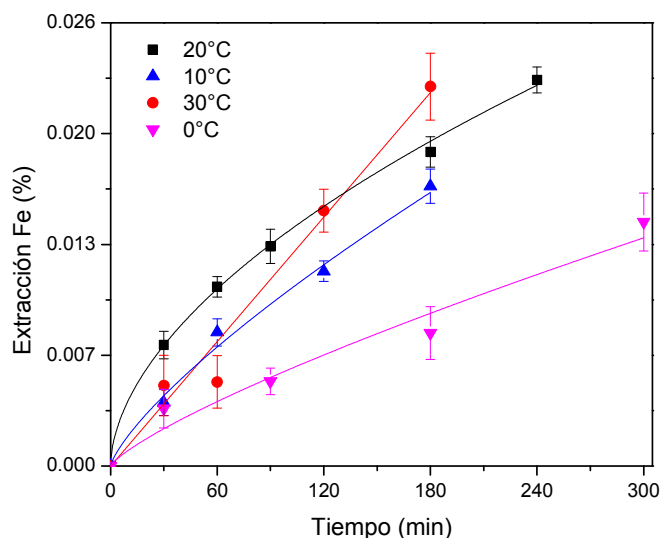


Figura 18. Extracción de hierro durante la lixiviación, medidos en los licores. Condiciones: pH 4 y NaCl 5 M. Flujo de ozono $175 \text{ mg}_{\text{ozono}}/\text{L}_{\text{salmuera}} \cdot \text{min}$. Tamaño de partícula: 74-149 μm .

3.4.2 Modelo cinético del proceso de lixiviación

Uno de los avances más importantes en el entendimiento de los fenómenos que ocurren durante el procesamiento de minerales fue lograr la posibilidad de modelar el comportamiento de las partículas y el fluido durante los procesos de metalurgia extractiva [Sohn y Wadsworth 1979]. No obstante, la aplicabilidad de esos modelos propuestos se basa en el conocimiento y estudios anteriores a sistemas químicos de distinta naturaleza. Gran parte del análisis empieza con el estudio de las sustancias (y reactivos) que participan en ciertas reacciones químicas, propuestas desde información termodinámica pero ajustadas a los resultados obtenidos experimentalmente. De esta forma existen modelos previamente desarrollados, que se utilizan en el estudio de un buen número de procesos de lixiviación. Entre ellos está el modelo de núcleo decreciente con tamaño constante de las partículas o **SCM** (acrónimo de **S**hrinking **C**ore **M**odel) [Levenspiel 1979, Smith 1981].

Cuando se pretende elegir un modelo cinético apropiado en cada proceso de lixiviación, se deben hacer algunas consideraciones respecto a la información que los datos experimentales permiten inferir [Lapidus 1992]. Para el caso específico de la lixiviación de PGM desde magnetita se puede

indicar que: a) el proceso se desarrolla a temperatura constante, b) se considera que las partículas de mineral tienen un tamaño homogéneo, c) todas las partículas tienen forma esférica y d) la capa de magnetita permite la difusión de sustancias a través de ella. Adicionalmente se consideró que durante la totalidad del proceso de lixiviación la cantidad de ozono disuelto permaneció constante (el máximo posible para cada temperatura) y que todos los productos formados son solubles, es decir los complejos de PGM con cloruro.

De acuerdo a lo anterior el modelo descriptivo del proceso de lixiviación para un metal PGM mediante ozono se indica en la Figura 19. Para este caso se consideró que en la salmuera existía una cantidad suficiente y constante de ozono disuelto. Este hecho se reflejó como la medida obtenida del potencial de la solución, tal como se discutió en la sección anterior. De esa forma, se aseguró que a cualquier tiempo de procesamiento la disponibilidad de oxidante en la superficie de la partícula fuera suficiente. Además, con ayuda de una agitación adecuada se buscó que los fenómenos difusivos no fuesen importantes. Así, tomando en cuenta las consideraciones mencionadas anteriormente se realizó el ajuste de los datos experimentales a la definición matemática (en su forma integrada) del SCM con control por reacción química (Ec. 21). Este corresponde a un mecanismo con una reacción generalizada del tipo: $aA_{\text{fluido}} + bB_{\text{sólido}} \rightarrow \text{productos}$. En la ecuación 21, R es el radio externo de la partícula, r_c el radio del núcleo (*core*) en el cual está ocurriendo la reacción química, X_B la conversión de la sustancia sólida (extracción de cada PGM), τ el tiempo necesario para la reacción completa de la partícula ($r_c = 0$) y t el tiempo (ver apéndice F).

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad \text{Ec. 28}$$

Los datos cinéticos para la lixiviación de PGM a 30 °C no se ajustaron al modelo anterior, por tal razón no se incluyeron en las gráficas correspondientes. El comportamiento cinético de la lixiviación de platino en el intervalo de temperaturas analizado mostró un ajuste adecuado al SCM (Figura 19). Esto permitió indicar que el proceso de disolución de ese metal dentro de la magnetita está controlado por la reacción química. De acuerdo a la discusión de los apartados anteriores, la reacción que controla el proceso corresponde a la oxidación del metal por el ozono. Con este ajuste se pudo confirmar que no existe control del transporte de masa sobre la extracción de platino, para esas condiciones de lixiviación.

Por otra parte, al analizar la información correspondiente a la lixiviación del paladio se pudo notar diferencia en el ajuste del SCM (Figura 19), Para ese metal, conforme a lo discutido en la sección anterior, el descenso en la temperatura de la salmuera mostró una modificación del comportamiento cinético. De manera análoga, se notó que el SCM ajusta correctamente a bajas temperaturas (0 y 10 °C). No obstante, los resultados a temperatura ambiental no son bien representados con dicho modelo ($R^2 = 0.7474$). Cabe notar que se realizó un ajuste al SCM por control difusivo para este metal a 20 °C (Apéndice J, figura A9) y se obtuvo un mejor ajuste ($R^2 = 0.9951$). Lo anterior podría representar que a 20°C el control del proceso para la lixiviación del paladio sería mediante difusión de especies a través de la matriz de magnetita, mientras que a temperaturas más bajas sería un control por reacción química. No obstante este hecho no tiene un sentido lógico al compararse con el comportamiento de los otros PGM. Aunque matemáticamente se realice un mejor ajuste

empleando el modelo por difusión, desde el punto de vista químico ese tipo de control no podría ocurrir. Específicamente, los PGM están inmersos dentro de la misma clase de matriz, y bajo las mismas condiciones de lixiviación. Por lo anterior, aunque la cinética de extracción es diferente entre los tres, en caso de existir una resistencia a la transferencia de masa, ésta afectaría de igual forma a todos los PGM. De esa forma, es de esperarse que la etapa controlante del proceso de lixiviación fuese la misma para todos los PGM. Como se verá a continuación el oro también se ajusta adecuadamente al SCM controlado por reacción química, haciendo de los datos del paladio a 20 °C sean los únicos con un comportamiento “anómalo”. Se han reportado estudios donde los datos cinéticos de un mismo sistema de lixiviación pueden ajustarse adecuadamente ($R^2 > 0.9$) a distintos tipos de modelos e inclusive diferentes geometrías de partícula [Liddell 2005]. Por esta razón, se recomienda basar la selección del modelo dando prioridad al conocimiento (o hipótesis) de la química del proceso, que sobre el posible resultado del ajuste matemático [Lapidus 1992; Liddell 2005; Pritzker 1996]. Por todo lo anterior, respecto al paladio, se requieren estudios adicionales respecto a la cinética a 20°C, que permitan proponer una hipótesis con claridad.

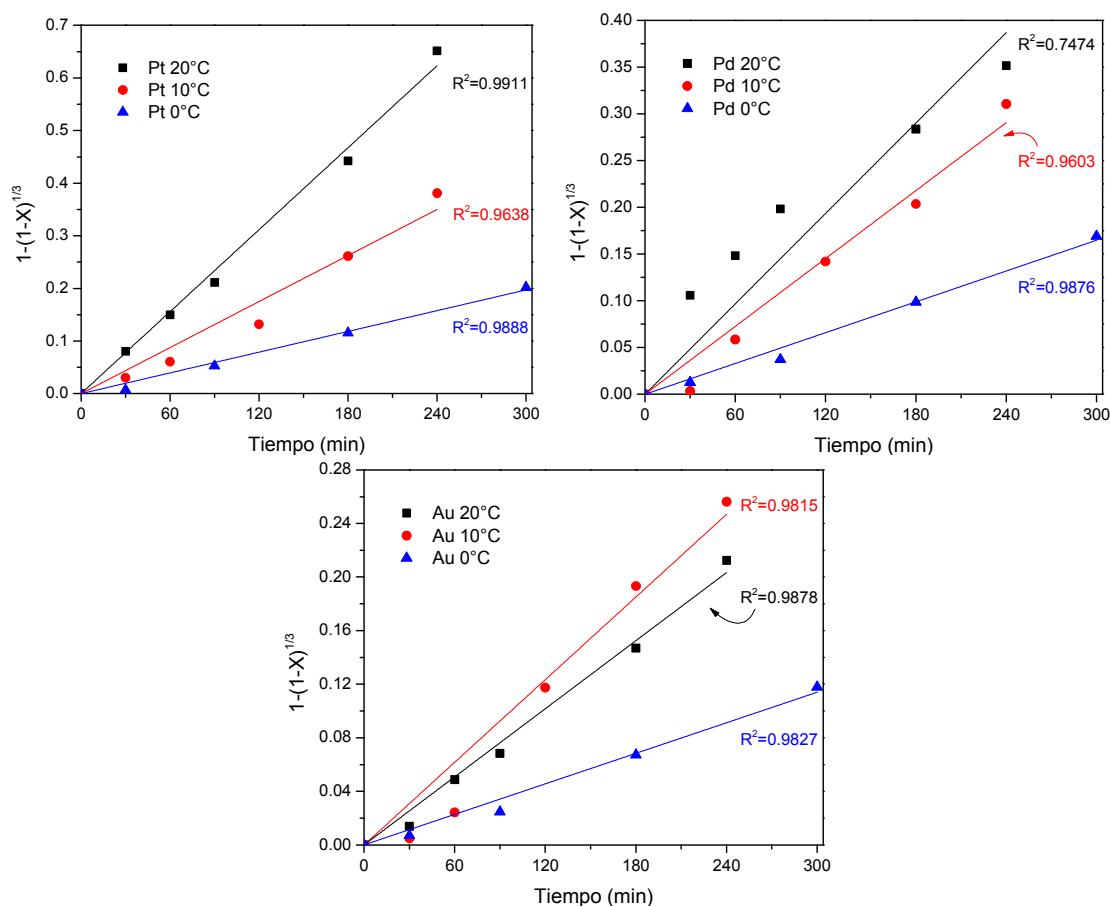


Figura 19. Datos experimentales ajustados al SCM para la lixiviación de PGM. Condiciones: pH 4 y 5 M NaCl. Flujo de ozono $175\text{mg}_{\text{ozono}}/L_{\text{salmuera}} \cdot \text{min}$. Tamaño de partícula: 74-149 μm .

La información sobre la cinética de la lixiviación de oro también se ajustó al SCM de control por reacción (Figura 19). Para dicho metal, independiente de la temperatura se obtuvieron ajustes adecuados en la mayoría de tiempos analizados, acordes a lo observado con el platino y paladio

(excepto a 20 °C). Específicamente, en el proceso de lixiviación a 10 °C pudo notarse como el ajuste de los datos al SCM para tiempos menores a una hora no fue el mejor (Figura 19). Por lo que también se realizó el tratamiento de la información, para evidenciar el comportamiento del sistema en un SCM controlado por difusión (Apéndice J, figura A9), en ese caso el modelo que siguió representando de mejor manera el proceso fue el control por reacción.

Así, fue posible establecer que el control del proceso de lixiviación de PGM a temperaturas entre 0 y 20 °C en presencia de cloruros está limitado por la reacción química. En específico por la oxidación mediante ozono de los PGM presentes en la magnetita. Finalmente, se puede indicar que existen estudios enfocados de manera exclusiva al modelamiento matemático de procesos hidrometalúrgicos tanto novedosos como tradicionales [Lapidus 1992; Pritzker 1996]. De esta forma si se pretende realizar la simulación del proceso se deben realizar algunas pruebas adicionales, específicamente para el paladio, que permitan complementar la información cinética que se encontró.

3.4.3 Energía de activación aparente

Los resultados y el ajuste obtenidos anteriormente, permitieron sugerir que a las condiciones óptimas de ensayo, el control del proceso de lixiviación ocurría principalmente por la reacción química de los PGM. Adicionalmente, considerando que operativamente, la mezcla de los componentes de la pulpa, así como el suministro de ozono fue el adecuado en todos los ensayos, se realizó una consideración adicional. En ese orden de ideas, se propuso que las posibles resistencias a la transferencia de masa eran muy pequeñas, con valores que permitieron despreciarlas, para hacer posible el cálculo de una energía de activación (aparente) durante el proceso de lixiviación de cada PGM.

Para tal fin, se elaboraron los diagramas de tipo Arrhenius correspondientes a cada metal PGM (Figura 20). De esta forma se calcularon valores de 44, 39 y 23 kJ/mol para platino, paladio y oro, respectivamente. Que están en concordancia con lo observado a lo largo del estudio, es decir que cada PGM tiene un comportamiento particular en el proceso de lixiviación. Esta información también permite comprobar que el proceso de lixiviación a las condiciones óptimas de lixiviación está controlado principalmente por la reacción química [Burkin 2001; Levenspiel 1979].

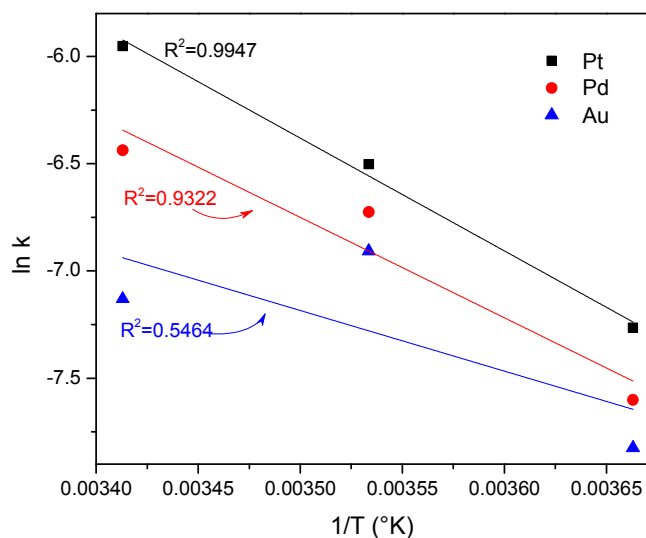


Figura 20. Diagrama Arrhenius para la lixiviación de cada metal PGM. Condiciones: pH 4 y 5M NaCl. Flujo de ozono 175 mg_{ozono}/L_{salmuera}·min. Tamaño de partícula: 74-149 μm.

La diferencia en los valores de energía aparente implica que cada metal requiere una cantidad específica, y que ésta puede estar influenciada por la naturaleza misma del metal PGM, por el tipo de asociación dentro de la matriz mineral o por un mecanismo de lixiviación diferente. Aunque el análisis mediante el diagrama de Arrhenius no es estrictamente correcto, si tiene validez dentro de las consideraciones indicadas en párrafos anteriores. Para corregir los valores obtenidos se tendría que establecer e incorporar la influencia de la concentración de ozono disuelto a cada temperatura. Lo anterior puesto que se demostró una dependencia de la solubilidad de éste con respecto a la temperatura. En ese sentido, la concentración de ozono no fue constante cuando se modificó la temperatura. Finalmente sería conveniente realizar ensayos cinéticos completos a temperaturas intermedias a las analizadas. Esto con el fin de confirmar si el cambio de la curva (para paladio y oro) corresponde a una posible modificación en el mecanismo de lixiviación por efecto de la misma.

3.5 Caracterización del mineral después del proceso de lixiviación a 20 °C

Para establecer con claridad la ventaja, respecto a la selectividad, de efectuar el proceso de lixiviación a las condiciones anteriores, se analizaron los residuos del mineral empleados a temperatura de 20 °C, analizando la morfología y la estructura cristalina de la matriz.

3.5.1 Morfología

Usualmente, cuando se ataca la matriz mineral durante un proceso de lixiviación, con el transcurso del tiempo los bordes agudos sufren un efecto de “reborde” es decir un suavizado. De tal manera que la morfología de las partículas del mineral, donde hubo ataque en la matriz, presenta bordes redondeados. Análogamente, la superficie de minerales donde se produce ataque o disolución de la matriz suele presentar hoyuelos sobre la superficie, similares a la morfología que presenta una pelota de golf. Esto ocurre porque generalmente los minerales que no se consideran puros presentan micro-segregación durante su formación misma o mineralogénesis. Desde el punto de vista

mineralógico la pureza de una sustancia hace referencia a contener una sola fase cristalina en todo el cuerpo del mineral, y a nivel granular, existen zonas con composiciones diferentes. Este hecho promueve que la disolución de una misma partícula de mineral no ocurra de manera uniforme sino como ataques localizados.

En el mineral que se lixivió, no se observaron bordes suavizados ni hoyuelos en la superficie (Figura 21), indicando que no se produjo ataque sobre la matriz mineral. Cabe acotar que para este tipo de muestra (magnetita) a medida que se incrementó la magnificación, la calidad de las imágenes puede decrecer. Lo anterior en parte debido a las interacciones del haz de electrones y la superficie magnética del material. Este efecto se puede notar como astigmatismo.

Bajo las condiciones de observación anteriores, puede evidenciarse que no se modificó la morfología del mineral a ningún tiempo de lixiviación. Este hecho está en concordancia respecto al diagrama de predominancia (Figura 6). A pH 4 no se espera un ataque significativo sobre la magnetita. Lo anterior se complementa con la extracción de hierro que se observó a esas condiciones (Tabla 3). De esta forma se corroboró la ausencia de ataque sobre la matriz en todos los tiempos de proceso (Figura 22).

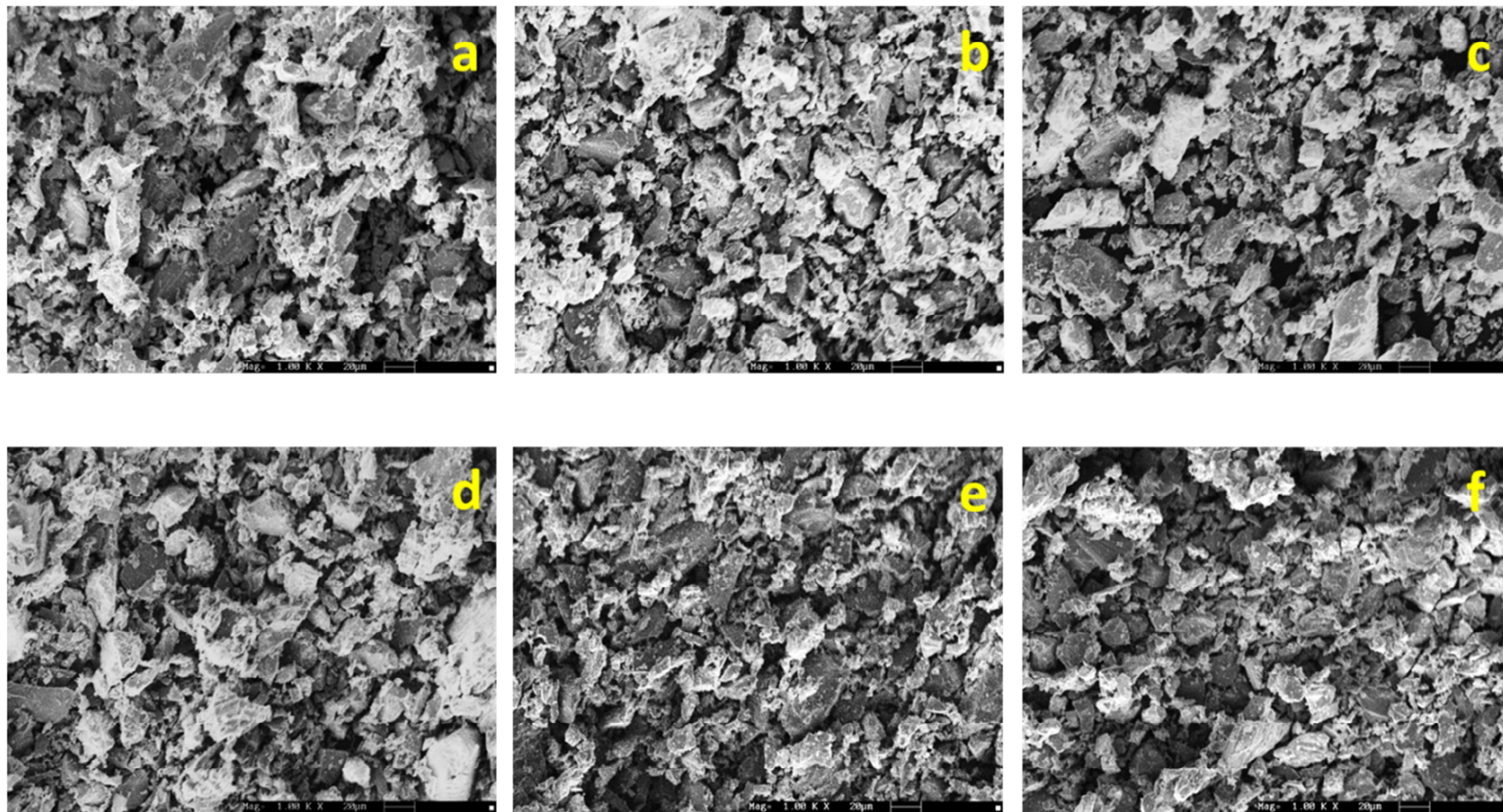


Figura 21. Morfología del mineral a diferentes tiempos de lixiviación (en minutos): a) sin lixiviar, b) 30, c) 60, d) 90, e) 180 y f) 240. Todas las micrografías corresponden a una magnificación de 1000X. Lixiviación a pH 4, NaCl 5 M y 20 °C. Flujo de ozono $175 \text{ mg}_{\text{ozono}}/\text{L}_{\text{salmuera}} \cdot \text{min}$. Tamaño de partícula: 74-149 μm .

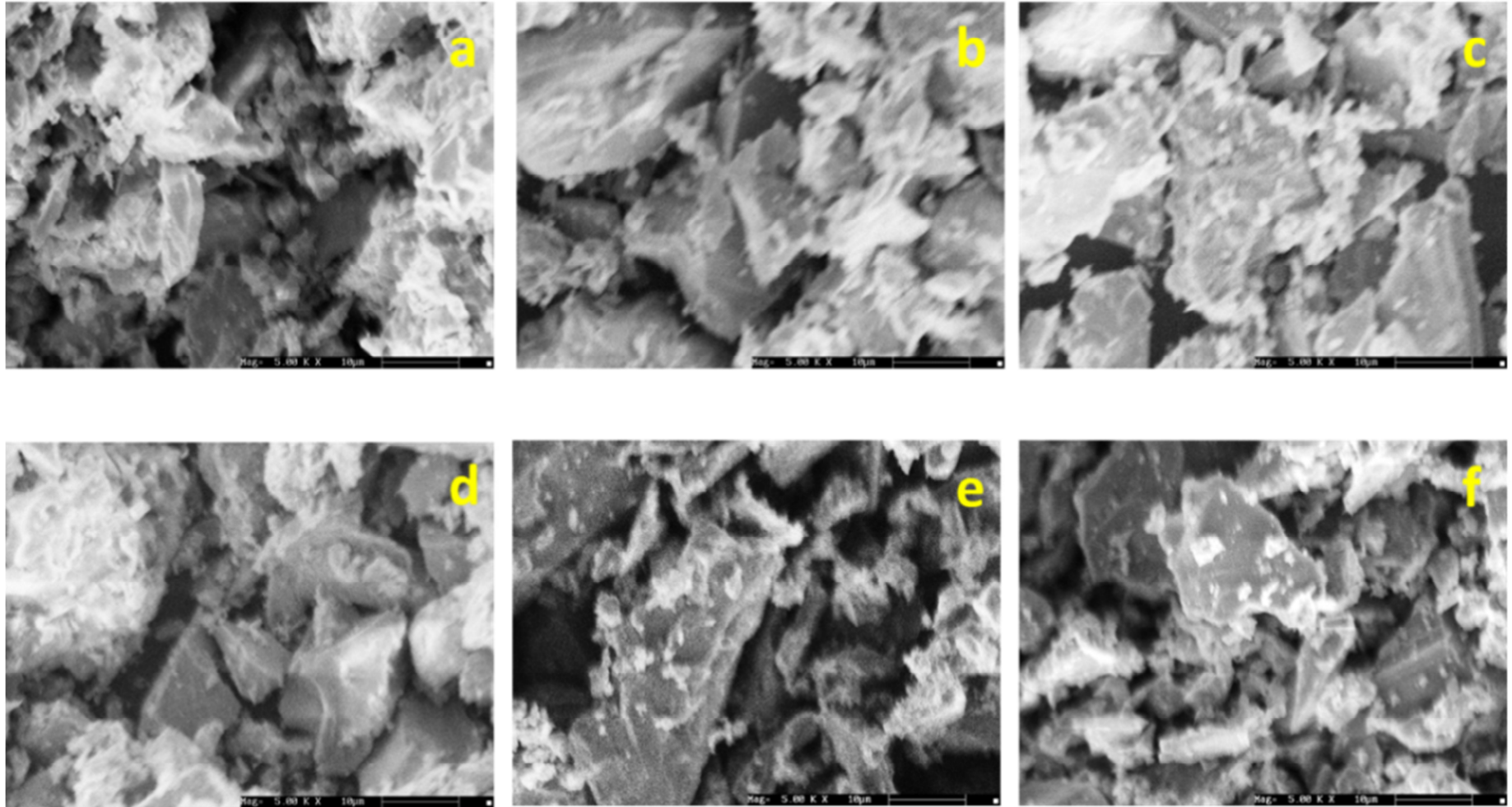


Figura 22. Morfología del mineral a diferentes tiempos de lixiviación (en minutos): a) sin lixiviar, b) 30, c) 60, d) 90, e) 180 y f) 240. Todas las micrografías corresponden a una magnificación de 5000X. Lixiviación a pH 4, NaCl 5 M y 20 °C. Flujo de ozono $175 \text{ mg}_{\text{ozono}}/\text{L}_{\text{salmuera}} \cdot \text{min}$. Tamaño de partícula: 74-149 μm .

3.5.2 Estructura cristalina

Con el mismo residuo del proceso de lixiviación a los tiempos establecidos, se realizaron pruebas de difracción de rayos X. De acuerdo con los conceptos del apartado anterior (sección 3.5.1), un ataque a la matriz mineral, implica que la estructura cristalina inicial de cierto mineral presente modificaciones luego de un proceso de lixiviación. En este caso, cuando se analizó la estructura cristalina del mineral a diferentes tiempos de procesamiento no se detectó un cambio significativo en la misma (Figura 23). Cabe notar la reproducibilidad de la medición, indicando con esto que el material de estudio corresponde una magnetita homogénea y con toda seguridad fue concentrada antes de ser suministrada por el proveedor. De esta forma es posible afirmar que la matriz mineral tanto en su morfología como en la estructura cristalina, no se vio afectada drásticamente posterior al proceso de lixiviación con cloruros y ozono.

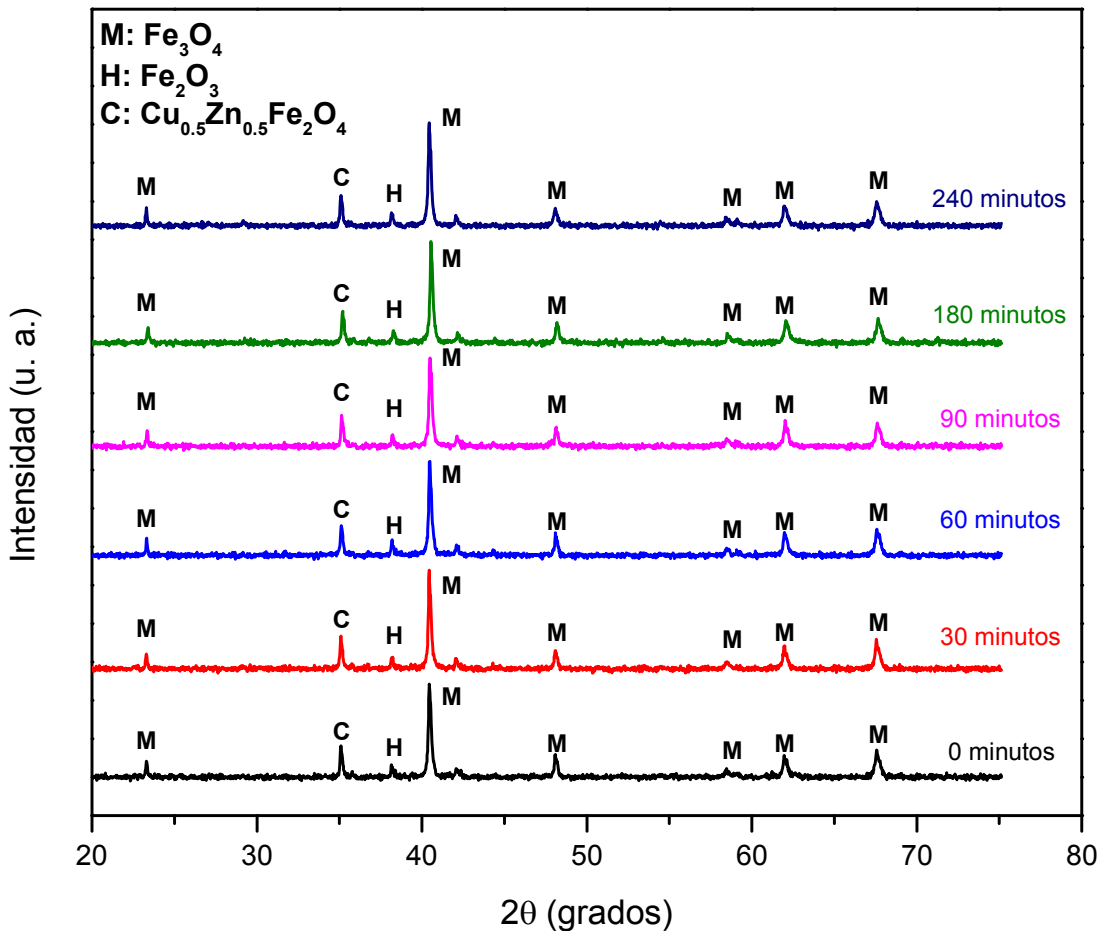


Figura 23. Conjunto de difractogramas para el mineral a diferentes tiempos de procesamiento, no se observan cambios aparentes en la estructura cristalina. Números ICSD: Fe_3O_4 027899; Fe_2O_3 082153; $\text{Cu}_{0.5}\text{Zn}_{0.5}\text{Fe}_2\text{O}_4$ 037431. Lixiviación a pH 4, NaCl 5 M y 20 °C. Flujo de ozono 175 $\text{mg}_{\text{ozono}}/\text{L}_{\text{salmuera}} \cdot \text{min}$. Tamaño de partícula: 74-149 μm .

Capítulo 4

4.1 Conclusiones

El proceso de lixiviación de PGM (específicamente platino, paladio y oro), en presencia de cantidades elevadas de cloruros dentro de la disolución lixivante y empleando inyección de ozono gaseoso como agente oxidante es una metodología novedosa, que se puede llevar a cabo con resultados favorables. Como tal, puede convertirse en una alternativa a las rutas convencionales donde se emplee agua regia y/o cianuración.

Un aumento en la concentración de cloruros tuvo un marcado efecto benéfico sobre la capacidad de extracción de los PGM nombrados anteriormente. No obstante, por las características de las soluciones con cloruros, este aumento en la extracción de PGM no fue proporcional al incremento en la cantidad de cloruros de la salmuera. Los mejores resultados de lixiviación se obtuvieron empleando salmueras cuya concentración de cloruro sea lo más elevada posible (cercano a 5 M de NaCl).

El pH tiene dos efectos sobre el proceso de lixiviación de PGM desde el mineral de magnetita. En primer lugar, pudo modificar las características de selectividad del proceso, dado que a condiciones de pH inferiores a 4 se produjo un ataque a la matriz mineral, extrayendo una cantidad considerable de hierro disuelto durante el proceso de lixiviación. Adicionalmente, el pH intervino en las reacciones tipo Fenton. Un cambio de éste permitió que se solubilizara una cantidad de hierro necesaria reaccionar con los radicales libres del ozono y producir la oxidación de PGM.

Se pudo determinar una influencia de la velocidad agitación de la pulpa sobre la extracción de PGM durante el proceso de lixiviación. Para los metales platino y paladio, se estableció un valor de 400 rpm como aquel en el cual se minimizan los efectos de transporte de masa externos. No obstante, para el oro, esta condición no se determinó con claridad por lo tanto a dichos valores de agitación todavía pueden notarse algún tipo de resistencia por el transporte y por ende en su extracción durante la lixiviación.

Cuando se mantuvieron constantes las condiciones anteriormente nombradas (molaridad de NaCl, pH de la salmuera, agitación) y además se inyectó el mismo flujo de mezcla gaseosa oxidante, la cantidad de masa por litro de disolución lixivante modificó la capacidad de lixiviación del sistema. En este sentido, a medida que se aumentó la proporción de mineral a lixiviar por volumen de salmuera, la cantidad de oxidante no fue suficiente para llevar a cabo las reacciones de lixiviación por lo que cualquier proporción S:L mayor a 100 g/L, con el flujo de ozono indicado en el diseño experimental genera una caída en la extracción de los PGM. En este apartado también se pudo encontrar que el aumento de la masa de mineral ocasiona una homogenización insuficiente de la pulpa y como tal, resistencias en el transporte de masa.

Se obtuvieron condiciones de operación a escala laboratorio para 20 °C, bajo las cuales se promueve la lixiviación de PGM contenidos en mineral de magnetita. Éstas corresponden a un pH igual a 4, concentración 5 M de NaCl, proporción de 100 g de mineral por cada litro de salmuera,

un burbujeo continuo de mezcla oxidante durante la totalidad del proceso, equivalente a $175 \text{ mg}_{\text{ozono}}/\text{L}_{\text{salmuera}} \cdot \text{min}$, y una velocidad de agitación de pulpa igual a 400 rpm. En esas condiciones fue posible recuperar el 95, 73 y 51 % (en masa) de platino paladio y oro respectivamente, luego de cuatro horas de procesamiento.

El comportamiento cinético del proceso hidrometalúrgico de lixiviación de PGM desde magnetita se analizó para las condiciones recomendadas de operación. Para los tres metales pudo notarse extracción en todos los tiempos de proceso. Cada metal presentó un comportamiento cinético propio. No obstante, para la mayoría de los casos (excepto paladio a 20°C), se demostró que el proceso de lixiviación se ajusta al modelo de núcleo decreciente controlado por la reacción química. De acuerdo a lo expuesto en la discusión, la reacción química que controla el proceso general de lixiviación es la oxidación de los PGM por el ozono. Respecto a los datos del paladio que no presentaron buen ajuste, se requiere de estudios posteriores para complementar la información que se obtuvo en este estudio.

La temperatura presentó una marcada influencia sobre la cinética proceso de lixiviación, así como en la extracción de los PGM. Un descenso de ésta produjo un aumento en la solubilidad del ozono inyectado como agente oxidante a la salmuera. Este incremento se pudo detectar como un aumento en el potencial de la pulpa durante la etapa de lixiviación. Sin embargo, al ser disminuida la temperatura también se afectó la cinética misma del proceso de disolución de PGM. Pudo notarse que este último efecto resulta más preponderante en el proceso global. Aunque se contaba con mayor cantidad de agente oxidante disuelto en la salmuera (potencial elevado), la baja temperatura hizo que la cinética fuese más lenta. Un aumento de temperatura (mayor a 20 °C) acarrió un efecto desfavorable en el proceso de lixiviación al disminuir la solubilidad del ozono, generando potenciales de oxidación más bajos.

Usando las condiciones recomendadas de lixiviación, se obtuvieron los datos cinéticos necesarios y con un diagrama de tipo Arrhenius se estableció que la energía de activación aparente para el proceso de lixiviación es igual a 44, 39 y 23 kJ/mol para platino, paladio y oro respectivamente. Para emplear adecuadamente esta información se debe tener en cuenta la serie de consideraciones realizadas (sección 3.4.3) a fin de conocer las posibles limitaciones en su uso. En específico, lo concerniente a la cantidad de ozono disuelto en la salmuera para cada temperatura de ensayo. En el cálculo de la energía de activación se incluyeron los datos obtenidos para el paladio a 20 °C, y como se comentó anteriormente, estos deben complementarse con estudios posteriores.

Finalmente, es posible afirmar que, a las condiciones recomendadas de lixiviación, no se generaron cambios en la morfología o en la estructura cristalina del mineral. Lo anterior es evidencia de que se logró diseñar un proceso novedoso con selectividad preferencial hacia los PGM evitando el ataque de la matriz de magnetita y a temperatura inferior a 30 °C.

4.2 Perspectivas del procesamiento de PGM con cloruros y ozono

En muchas ocasiones al concluir una investigación se logra comprender una buena parte del problema de investigación planteado. Sin embargo, también a medida que se van encontrando resultados (o incluso en ausencia de ellos), surgen nuevas preguntas que complementan al problema inicial.

Resultaría imposible abordar todas ellas a medida que van apareciendo, y menos cuando éstas forman parte de una tesis doctoral que debe desarrollarse en un tiempo adecuado. No obstante, pueden enumerarse algunas ideas que serán retomadas posteriormente. Hasta la redacción de este documento se han alcanzado otros resultados prometedores enmarcados en este trabajo, algunos de ellos se incluyeron como apéndice. Para finalizar, resultaría conveniente:

- Analizar el efecto del tipo de compuesto de cloruro en el proceso de lixiviación, ¿Tiene alguna relevancia en el mecanismo de disolución de PGM desde magnetita?, ¿se modifica el tipo de complejo soluble obtenido?
- Proponer un diseño de reactor que promueva la solubilización efectiva de una mayor cantidad de oxidante, ¿Qué puede ocurrir si se maneja un sistema presurizado?, ¿El proceso podría desarrollarse en una columna de lixiviación?
- Estudiar en detalle la posibilidad de recirculación de la salmuera, ¿Es posible reciclar las soluciones lixiviantes?, ¿Cuál es el número máximo conveniente de ciclos?, ¿Se pierde capacidad de lixiviación?, ¿Cuál método resulta más eficiente para recuperar los PGM desde los licores de lixiviación?
- Identificar la aplicabilidad del sistema propuesto en otros materiales que contengan PGM. ¿El sistema está limitado a minerales de magnetita?, ¿Es obligatorio contener hierro para aprovechar la capacidad lixivante del mismo?, ¿Puede aplicarse en minería urbana?
- Modelar matemáticamente el proceso de lixiviación en condiciones cercanas a las que se utilizaría industrialmente. ¿Cuál es el efecto de la mecánica de fluidos en el sistema multifásico?, ¿Cuál es el comportamiento de las constantes de transferencia de masa de cada sustancia para cada fase?
- Estudiar el proceso propuesto en otro tipo de metales, ¿El sistema lixivante está limitado para obtener únicamente PGM?, ¿Puede aplicarse en otros procesos/materiales donde la única ruta posible sea el agua regia?

4.3 Referencias bibliográficas

- Aberasturi D.J.D., Pinedo R., Larramendi I.R.D., Larramendi J.I.R.D., Rojo T. (2011) *Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic convertors*. Miner. Eng. 24, 505–513
- Agilent Technologies (antes Varian Inc.). (2012) *Flame atomic absorption spectrometry, analytical methods*. Manual Part Number 8510000900
- Baghalha M., Khosravian H. G, Mortaheb H.R., (2009) *Kinetics of platinum extraction from spent reforming catalyts in aqua-regia solutions*. Hydrometallurgy 95 247–253
- Barakat M.A., Mahmoud M.H.H. (2004) *Recovery of platinum from spent catalyst*. Hydrometallurgy 72 179–184
- Battino R, Rettich T.R and Tominaga T. (1983) *The solubility of oxygen and ozone in liquids*. J. Phys. Chem. Ref. Data, Vol 12, No.2, pp. 163-178.
- Bédard L.P., Barnes S.J. *improved platinum-group element extraction by NiS fire assay from chromitite ore samples using a flux containing sodium metaphosphate*. Geostandards and geoanalytical research. Vol. 28 - N° 2 p. 311 – 316
- Bromley L.A. (1973) *Thermodynamic properties of strong electrolytes in aqueous solutions*. AIChE Journal (Vol. 19, No. 2) p. 313-320
- Burkin A.R, (2001) *Chemical hydrometallurgy*. Imperial College Press, London. pp.174-176.
- Canet M.C., Camprubí C. (2006) *Yacimientos minerales: los tesoros de la tierra*. 1ªEd, México: FCE, SEP, CONACYT, CAB
- Chen J., Huang K. (2006) *A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation*. Hydrometallurgy 82 164–171
- Cole S., Ferron J.C. (2003) *A review of the beneficiation and extractive metallurgy of the platinum group elements*. SGS Mineral Services, SGS Technical Paper.
- Cronjäger H. (1973) *Recovery of gold from ores*. GB Pat. 1,510,676
- De Villiers J.F., Chennells P.M. (2014) *Process for recovering platinum group metals*. WO201491456A1
- Dreisinger D., Fitch R., Verbaan N. (2012) *A method for recovering indium, silver, gold and other rare, precious and base metals from complex oxide and sulfide ores*. WO Pat. 2012 214,9631A
- Duyvesteyn W.P.C., Liu H., Duyvesteyn S. (1994) *Recovery platinum group metals from oxides ores*. US Pat. 5,292,490
- Elorza-Rodriguez, E., Nava-Alonso, F., Jara, J., Lara-Valenzuela, C. (2006) *Treatment of pyritic matrix gold-silver refractory ores by ozonization-cyanidation*. Minerals Engineering 19, 56–61
- Eriksson G. (1979) *An algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria*. Anal. Chim. Acta, 112: 375-383.

- Eriksson M. (2005) *Ozone chemistry in aqueous solution, ozone decomposition and stabilization*. Dept. of Chemistry. Royal Institute of Technology – Sweden. Licentiate Thesis.
- Fleming C.A., Dreisinger D.B., O'kane P.T. (2003) *Oxidative pressure leach recovery of precious metals using halide ions*. ZA Pat. 2,003,593A
- Galán A., Moreno R. (1992) *Platinum in the eighteenth century*. Platinum Metals Rev., Num 36, (I), 40-47
- Gasparrini C. (1993) *Gold and Other Precious Metals, From Ore to Market*. Springer-Verlag, Berlin Heidelberg
- Harris G.B., Lakshmanan V.I., Ramaritham S., Puvvada G. (2011) *Process for the recovery of value metals from base metal sulfide ores*. US Pat. 7,968,065B2
- Hurlbut C.S., Klein C. (1982) *Manual de mineralogía de Dana*. Reverté, Barcelona.
- IUPAC, Battino R. (editor). (1981) *Solubility data series, volume VII. Oxygen and ozone*. Analytical chemistry division commission on solubility data.
- IUPAC. Bahta A., Parker G.A., Tuck D.G. (Editores). (1997) *Critical survey of stability constants of complexes of thiocyanate ion*. Pure and Applied Chemistry (69),1489-1548
- Jansz J.J.C. (1983) *Estimation of ionic activities in chloride systems at ambient and elevated temperatures*. Hydrometallurgy 11 13-31.
- Jha M.K., Lee J., Kim M., Jeong J., Kim S., Kumar V. (2013) *Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review*. Hydrometallurgy 133 23–32
- Johnson-Matthey. (2016) *Production of PGM*. En: <http://www.platinum.matthey.com/about-pgm/production> Consultado: Marzo de 2016
- Klapwijk P. (2015) *Platinum & Palladium 2015 Outlook*. Precious Metals Insights Limited. En: http://www.preciousmetalsinsights.asia/pdf-presentations-slides-gold_silver_platinum_consulting-1/Mines-and-Money-Hong-Kong-25-03-2015-Philip-Klapwijk-PMI.pdf Consultado: Marzo de 2016
- Kononova O.N., Melnikov A.M., Borisova T.V., Krylov A.S. (2011) *Simultaneous ion exchange recovery of platinum and rhodium from chloride solutions*. Hydrometallurgy 105 341–349
- Kononova O.N., Patrushev V.V, Kononov Y.S. (2014) *Recovery of noble metals from refractory sulfide black-shale ores*. Hydrometallurgy 144–145 156–162
- Krylova L.N. (2010) *Saline peroxone – a new means of extracting metals from sulfide concentrates*. Metallurgist 54 390-393
- Kyriakakis G. (2005) *Extraction of gold from platinum group metal (PGM) ores*. Developments in Mineral Processing, Vol. 15. Chapter 36 897-917
- Lake M.J., Noble S.W.R. (1978) *Process for recovering platinum group metals from ores also containing nickel, copper and iron*. US Pat. 4,108,639.

- Lapidus G. (1992) *Mathematical modeling of metal leaching in nonporous minerals*. Chemical Engineering Science, Vol 47, No. 8, pp.1933-1941.
- Lapshin D. A., Anisimova N., Kirpichenkov S.L., Habirova K.E., Grabchak E.F., Ter-Oganesyants A.K. (2009) *Opening method of products, containing precious metals*. RU Pat. 2,375,476
- Levenspiel O. (1979) *Chemical reaction engineering*. John Wiley and Sons, Inc. New York, 2nd ed.
- Li, Q., Li, D., Qian, F. (2009) *Pre-oxidation of high-sulfur and high-arsenic refractory gold concentrate by ozone and ferric ions in acidic media*. Hydrometallurgy 97 61–66.
- Liddell K.C. (2005) *Shrinking core models in hydrometallurgy: What students are not being told about the pseudo-steady approximation*. Hydrometallurgy 79 62– 68.
- Lovato M.E, Martín C.A., Cassano A.E. (2009) *A reaction kinetic model for ozone decomposition in aqueous media valid for neutral and acidic pH*. Chemical Engineering Journal 146 486–497
- Lucena P., Vadillo J.M., Laserna J.J. (1999) *Mapping of platinum group metals in automotive exhaust three-way catalysts using laser-induced breakdown spectrometry*. Anal. Chem., 71, 4385–4391
- M.D.P. (Mineral Data Publishing). (2016) *Sperrylite PtAs₂*. RRUFF Project. [En: http://rruff.info/doclib/hom/sperrylite.pdf](http://rruff.info/doclib/hom/sperrylite.pdf) Consultado: Marzo de 2016
- Maier W.D., Barnes S.J., Gartz V., Andrews G. (2003) *Pt-Pd reefs in magnetites of the Stella layered intrusion, South Africa: A world of new exploration opportunities for platinum group elements*. Geology; v. 31; no. 10; p. 885–888
- Majima H. (1995) *Importance of fundamental study in hydrometallurgy*. Metallurgical and materials transactions. Vol 26B. 1109-1122
- Manor, M.J., Scoates, J.S., Nixon, G.T., Ames, D.E. (2014) *Platinum-group mineralogy of the Giant Mascot Ni-Cu- PGE deposit, Hope, B.C*. Geological Fieldwork 2013, British Columbia Ministry of Energy and Mines, British Columbia Geological Survey Paper, pp. 141-156.
- McDonald D., Hunt L.B. (1982) *The history of platinum and its allied metals*. Johnson Matthey, Hatton Garden, London EC1.
- Mesa S.L., Lapidus G.T. (2015) *Pretreatment of a refractory arsenopyritic gold ore using hydroxyl ion*, Hydrometallurgy, 153, pp. 106-113.
- Mpinga C.N., Bradshaw S.M., Akdogan G., Snyders C.A., Eksteen J.J. (2014) *Evaluation of the Merrill–Crowe process for the simultaneous removal of platinum, palladium and gold from cyanide leach solutions*. Hydrometallurgy 142 36–46
- Mpinga C.N., Eksteen J.J., Aldrich C., Dyer L. (2015) *Direct leach approaches to platinum group metal (PGM) ores and concentrates: A review*. Minerals Engineering 78 93–113
- Mwase J.M., Petersen J., Eksteen J.J. (2014) *A novel sequential heap leach process for treating crushed Platreef ore*. Hydrometallurgy 141 97–104
- Mwase J.M., Petersen J., Eksteen J.J. (2012) *Assessing a two-stage heap leaching process for Platreef flotation concentrate*. Hydrometallurgy 129–130 74–81

- Nadoll P., Angerer T., Mauk L.J., French D., Walshe J. (2014) *The chemistry of hydrothermal magnetite: A review*. Ore Geology Reviews 61 1–32
- Nicol M., Nikoloski A. (2011) *Recovery of platinum group metals from platinum group metal-containing materials*. WO Pat. 2011 140,593A1
- NIST. (2004) *Critically selected stability constants of metal complexes*. NIST Standard Reference Database 46, Version 8.0.
- Nosé Y., Kushida A., Ikeda T., Nakajima H., Tanaka K., Numakura H. (2003) *Re-examination of phase diagram of Fe-Pt system*. Materials Transactions, Vol. 44, No. 12 pp. 2723-2731
- Ogata T., Kasai S. (1986) *Method for leaching noble metal*. JP Pat. 61,235,520
- Pearce D., Pearce M.D. (2009) *The sequential lixiviation and precipitation of metals from refractory ores by utilizing variable oxidation reduction potentials and a variable pH system*. CA Pat. 2,595,275A1
- Piña R., Gervilla F., Barnes S.J, Ortega L., Lunar R. (2013) *Partition coefficients of platinum group and chalcophile elements between arsenide and sulfide phases as determined in the Beni Bousera Cr-Ni Mineralization (North Morocco)*. Economic Geology, v.108, pp. 935–951
- Pritzker M.D. (1996) *Shrinking-core model for systems with facile heterogeneous and homogeneous reactions*. Chemical Engineering Science, Vol. 51, No. 14, pp. 3631-3645.
- Puigdomenech I. (2004) *Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA)*. Inorganic Chemistry, Royal Institute of technology.
- Rademan J.A.M., Lorenzen L., Van Deventer J.S.J. (1999) *The leaching characteristics of Ni–Cu matte in the acid–oxygen pressure leach process at Impala Platinum*. Hydrometallurgy 52 231–252
- Salem S.A.A., Hamidi A.A. (2012) *New treatment of stabilized leachate by ozone/Fenton in the advanced oxidation process*. Waste Management 32 1693–1698.
- Sancho J., Verdeja L.F., Ballester A. (2000) *Metalurgia extractiva, Fundamentos*. Volumen 1. Madrid. Ed. Síntesis
- Saville J. (1981) *Process for extraction of platinum group metals from chromite-bearing ore*. US Pat. 4,295,881
- Saville J. (1987) *Process for the extraction of platinum group metals*. US Pat. 4,685,963
- Schenider B.J., Lindstrom R.E. (1973) *Recovery of gold from ores*. US 3,764,650
- Senanayake G. (2007) *Review of theory and practice of measuring proton activity and pH in concentrated chloride solutions and application to oxide leaching*. Minerals Engineering 20 634–645
- Smith J.M. (1981) *Chemical engineering kinetics*. McGraw Hill chemical engineering series, 3rd ed.
- Sohn H.Y., Wadsworth M.E. (1979) *Rate processes of extractive metallurgy*. Plenum Press, New York.
- Sole K.C., Feather A.M., Cole P.M. (2005) *Solvent extraction in southern Africa: An update of some recent hydrometallurgical developments*. Hydrometallurgy 78 52– 78

- Stone E.W. Fleet E.M. (1990) *Platinum-iron alloy (Pt₃Fe) in kimberlite from Fayette County, Pennsylvania*. American Mineralogist, Volume 75, pages 881-885.
- Swain B., Jeong J., Kim S., Lee J. (2010) *Separation of platinum and palladium from chloride solution by solvent extraction using Alamine 300*. Hydrometallurgy 104 1–7
- Syed S. (2012) *Recovery of gold from secondary sources - A review*. Hydrometallurgy 115-116 30-51
- Ukasik, M., Havlik, T. (2005) *Effect of selected parameters on tetrahedrite leaching by ozone*. Hydrometallurgy 77 139–145
- Van Antwerp W.P., Lincoln P.A. (1987) *Precious metal recovery using UV ozone*. US Pat. 4,642,134
- Viñals J., Juan E., Ruiz M., Ferrando E., Cruells M., Roca A., Casado J. (2006) *Leaching of gold and palladium with aqueous ozone in dilute chloride media*. Hydrometallurgy 81 142–151
- Vinyals J., Roca A., Cruells M., Juan E., Casado J. (2003) *Selective metal leaching process*. Eur. Pat. 1,281,779A2
- Yeatts L.R., Taube H., (1949) *The kinetics of the reaction of ozone and chloride ion in acid aqueous solution*. J. Am. Chem. Soc. 71, 4100–4105.
- Zarate R., Lapidus G.T. (2012) *Lixiviación de platino y paladio a partir de convertidores catalíticos automotrices en soluciones de Tiocianato/Citrato/Fe(III)*. Memorias, XXI Congreso internacional de metalurgia extractiva, México D.F.

Apéndices

En los siguientes apéndices se presentan datos, condiciones experimentales, otros materiales analizados y demás información complementaria, así como aquella que forma parte de los resultados obtenidos pero que no resulta estrictamente necesaria para la comprensión del trabajo desarrollado. La información reportada también pretende ser un punto de partida para estudios posteriores de etapas adicionales en el procesamiento hidrometalúrgico de PGM. Al final del mismo, se incluye una breve recomendación de lecturas, seleccionadas específicamente para aquel posible lector que desconozca los fundamentos teóricos de algunos temas relevantes nombrados en el cuerpo del trabajo.

Apéndice A – Datos termodinámicos para el sistema químico PGM-Cl-Fe

A continuación se incluyen algunos datos relevantes empleados en el diseño de los diagramas de predominancia para los análisis termodinámicos del estudio. La mayoría fueron contrastados en dos bases de datos: NIST e HYDRA® (empleada por el programa MEDUSA®) [NIST 2004, Puidomenech 2004]. Para todos los casos en los cuales dichos valores no coincidieron, se prefirió la información suministrada por NIST.

<i>Reacción</i>	<i>log K</i>	<i>Reacción</i>	<i>log K</i>
$\text{PtCl}_4^{2-} = \text{Pt}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	14.61	$\text{AuClOH}^- + \text{H}^+ = \text{Au}^+ + \text{Cl}^-$	19
$\text{PtCl}_6^{2-} = \text{Pt}^{2+} + 6\text{Cl}^-$	10.15	$\text{AuCl}_4^- = \text{Au}^{3+} + 4\text{Cl}^-$	20.31
$\text{PtO}_3 + 6\text{H}^+ + 4\text{e}^- = \text{Pt}^{2+}$	-95.91	$\text{Au}^+ = \text{Au}^{3+} + 2\text{e}^-$	45.98
$\text{PtO}_2 + 4\text{H}^+ + 2\text{e}^- = \text{Pt}^{2+}$	-28.3	$\text{Au} = \text{Au}^+ + \text{e}^-$	30.93
$\text{PtO} + 2\text{H}^+ = \text{Pt}^{2+}$	7.03	$\text{Fe}_3\text{O}_4 + 8\text{H}^+ + 2\text{e}^- = 3\text{Fe}^{2+}$	-37.07
$\text{Pt} = \text{Pt}^{2+} + 2\text{e}^-$	40.16	$\text{FeCl}^+ = \text{Fe}^{2+} + \text{Cl}^-$	0.14
$\text{PdCl}_4^{2-} = \text{Pd}^{2+} + 4\text{Cl}^-$	16	$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- = \text{Cl}^-$	-147.03
$\text{PdO} + 2\text{H}^+ = \text{Pd}^{2+}$	4.4	$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- = 2\text{Cl}^-$	-45.97
$\text{Pd} = \text{Pd}^{2+} + 2\text{e}^-$	30.93		

Apéndice B – metodología para cuantificar PGM

La cuantificación de los metales en solución mediante un equipo de absorción atómica se ha convertido en una metodología indispensable en el estudio de gran cantidad de sistemas hidrometalúrgicos. No cabe duda que esta técnica ofrece más ventajas que sus correspondientes inconvenientes [Skoog y colaboradores 2007]. Sin embargo, como toda técnica de análisis químico, posee limitantes y la muestra debe cumplir con unas características específicas para cada metal [Agilent 2012]. La mayoría de ellas usualmente pueden cumplirse con un adecuado tratamiento de la muestra problema, por ejemplo: condiciones de viscosidad, sólidos en suspensión, etc. No obstante cada metal, de acuerdo con la literatura y con los estudios que han realizado los fabricantes

de equipos para análisis, presenta un tipo especial de interferencia que impide la correcta medición [Agilent 2012]. Dicha interferencia puede ser positiva, aumentando la verdadera magnitud de las señales detectadas, o negativa, generando el efecto contrario [Skoog y colaboradores 2007].

En el caso específico de la lixiviación con salmueras se presentaron dos tipos particulares de interferencia. En primer lugar el sodio en solución genera una variación en la señal de los PGM, siendo problemático en valores superiores a 1 M (NaCl). Además, el fabricante del equipo empleado (ver capítulo 2), recomienda que para la medición de PGM en lo posible las soluciones tengan concentraciones de dichos metales con valores mayores a 1 ppm y que se encuentren aislados, ya que por su naturaleza pueden generar interferencia entre sí [Agilent 2012].

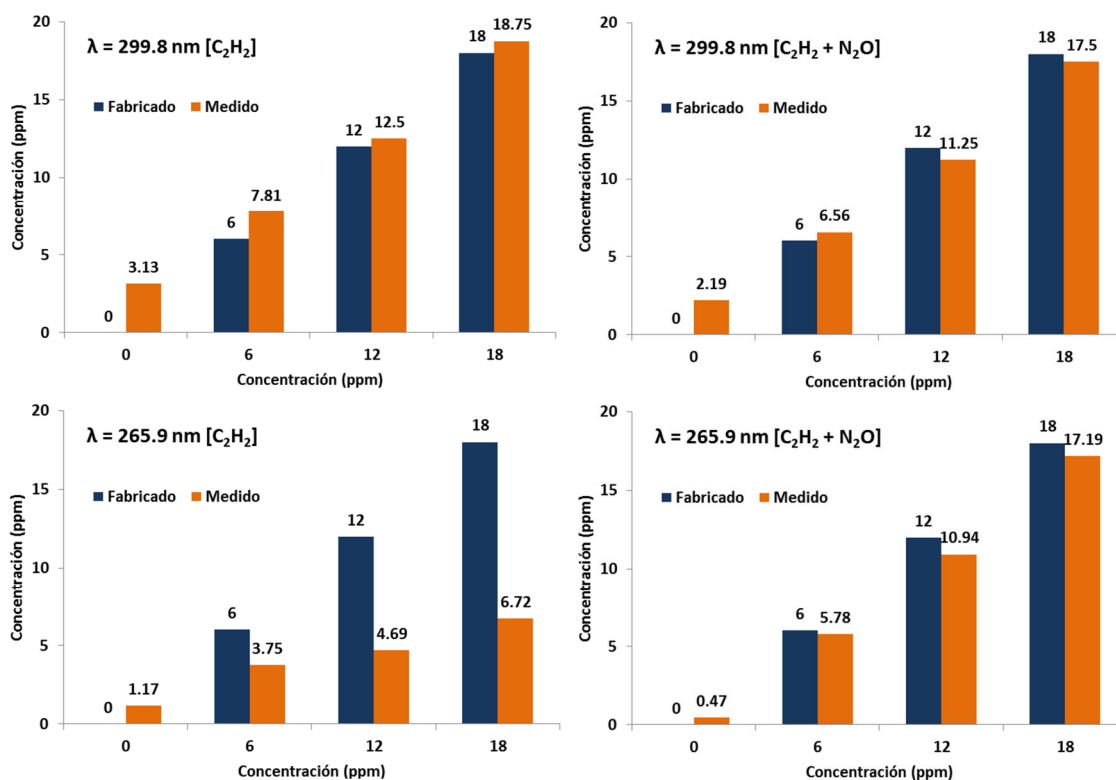


Figura A1. Influencia de las condiciones de medición sobre los resultados por absorción atómica del platino. En azul la concentración fabricada, en naranja la concentración medida para cada caso.

Conforme a las características del mineral empleado en el estudio y a las condiciones del proceso propuesto, se cuenta con las condiciones más desfavorables para el análisis de las disoluciones: elevadas concentraciones de sodio y presencia simultánea de PGM (además, a bajas concentraciones). Para ese tipo de muestra líquida resultó muy complicada la medición directa de PGM desde alícuotas directamente del proceso. Por lo anterior se modificaron las condiciones de operación del equipo de medición; éstas incluyeron la longitud de onda, tipo de combustible/oxidante y clase de quemador.

Para realizar dicho análisis se fabricaron soluciones sintéticas con contenidos establecidos de PGM y fueron cuantificadas modificando las condiciones de operación del equipo. De esta forma se analizó la influencia de las condiciones de operación del equipo (Figura A1), encontrando que los parámetros más recomendables para cuantificar este tipo de soluciones corresponden a: longitud de onda 299.8 nm, quemador de tamaño de llama 10 cm y mezcla de acetileno (2.2 L/min) – aire (13.8 L/min).

A pesar de contar con unas condiciones establecidas para la medición, durante la cuantificación de las muestras se tiene el inconveniente que para poder monitorear los tres PGM, se deben efectuar diluciones, por lo que se disminuye la concentración de los mismos en solución. Adicionalmente, a tiempos cortos de procesamiento, la concentración de los PGM puede ser muy baja, con los inconvenientes discutidos anteriormente.

Una forma recomendada de minimizar los efectos de la interferencia por la matriz de la muestra (sodio) consiste en aplicar la medición por el método de adición de patrones (Figura A2) [Skoog y colaboradores 2007]. Además, esta metodología permite la cuantificación de concentraciones más bajas, que aquellas detectadas por el método convencional (es decir calibración con patrones). La principal desventaja del método por adiciones consiste en que se requiere una cantidad considerable (usualmente entre 40 y 50 mL) de muestra para fabricar las soluciones estandarizadas.

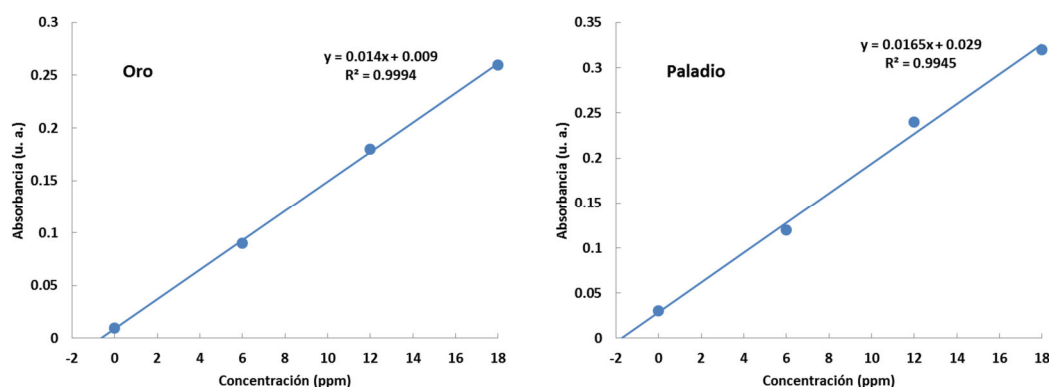


Figura A2. Ejemplos de mediciones por método de adiciones para PGM. La lectura directa indica contenidos de 3.1 y 3.7 ppm para oro y paladio; con el método de adiciones el valor sin interferencia (intersección con abscisas) es mucho menor.

Por esta razón, como se indicó en el capítulo 2, la cuantificación de la cantidad de metal extraído a cada tiempo se realizó por lotes, ya sea desde el licor o mediante digestión de una muestra del mineral lixiviado. Es decir, para obtener la información del comportamiento cinético de las lixiviaciones a las condiciones establecidas se realizaron tantas lixiviaciones como puntos en cada gráfica. Por ejemplo, para un experimento a 20 °C durante cuatro horas (Figura 14), donde se analizó la extracción a cinco tiempos de reacción diferentes fueron necesarios mínimo diez ensayos de lixiviación (muestra y contramuestra). Al final de cada ensayo se realizó digestión de una muestra del material y este líquido se analizó mediante adiciones. Los licores de lixiviación (salmueras), también se analizaron por adiciones obteniendo un valor promedio por ambos métodos

y permitiendo establecer la desviación estándar (error experimental) de cada punto. Cabe notar que aquellos puntos (o ensayos) con un error experimental mayor al 5 % se realizaron por triplicado, no obstante para la mayoría de ellos bastó con dos ensayos. En el apéndice G, se indica la bibliografía recomendada donde se explica en detalle el procedimiento para desarrollar un ensayo de cuantificación por el método de adición de patrones, no necesariamente para PGM.

Apéndice C – Lixiviación de PGM desde mineral con tiocianato

El grupo de hidrometalurgia de la UAM posee amplia experiencia en el tratamiento de minerales que contengan metales preciosos. No obstante hasta hace un par de años se empezó a conformar una línea de investigación en hidrometalurgia de PGM. Se realizaron estudios de lixiviación empleando tiocianato como agente complejante de PGM, presentes en convertidores catalíticos de automóvil [Zárate y Lapidus 2012].

De esta manera se propuso aplicar ese procedimiento al procesamiento de PGM desde mineral, específicamente desde el concentrado que se empleó en este estudio. Como tal, se realizaron los correspondientes análisis termodinámicos [IUPAC 1997; NIST 2004], donde pudo determinarse la factibilidad del trabajo a desarrollar, ya que se forman especies solubles de cada metal PGM con el tiocianato.

La metodología de partida consistía en un sistema químico que comprendía tres sustancias: un oxidante, un complejante y un auxiliar [Zárate y Lapidus 2012]. El primero actuaba para oxidar a su forma iónica a los PGM; en ese caso se emplearon sulfato férrico, peróxido y ozono. Como complejante al tiocianato e iones citrato como auxiliar. El uso del citrato resulta de la característica que presenta el tiocianato de combinarse con otros metales (incluido hierro), que aumentan considerablemente el consumo de este reactivo. Se llamará a este sistema *TFC* por las sustancias empleadas: Tiocianato Férrico Cítrico.

De acuerdo con los mejores resultados reportados [Zárate y Lapidus 2012], se realizaron lixivitaciones a pH 1.5; partiendo desde una concentración de tiocianato de sodio (0.5 M), ácido cítrico (0.3 M) y sulfato férrico (0.1 M). La proporción sólido/líquido en todas las pruebas fue 10 g/100 mL. De esta forma se modificaron sistemáticamente las condiciones del sistema lixivante, es decir las concentraciones y la velocidad de agitación, únicamente manteniendo la temperatura constante a valor aproximado de 20 °C. Bajo ninguna combinación analizada se obtuvo extracción de PGM desde el mineral.

Se buscó analizar si el oxidante tenía un efecto en el proceso y como tal se realizaron combinaciones de sulfato férrico con adición de peróxido y/o burbujeo de ozono. Nuevamente no se consiguió lixiviar los metales a ninguna condición. Durante esta etapa también se modificó el pH entre 1.5 y 3.5 obteniendo el mismo resultado anterior. Finalmente se analizaron diferentes tipos de pretratamientos hidrometalúrgicos, entre ellos lixiviación (a bajas concentraciones 0.1 M) con ácidos inorgánicos y con sustancias orgánicas como EDTA o ácido oxálico. Lo anterior para tratar

de liberar los PGM y permitir la lixiviación con el sistema *TFC*, esto sin obtener extracción alguna de PGM.

No obstante, y de conformidad a lo reportado en el estado del arte (capítulo 1), se diseñaron pretratamientos pirometalúrgicos de tostación a diferentes tiempos y temperaturas. Así, una vez calcinado el mineral y realizando una lixiviación con el sistema *TFC* se logró obtener extracción de PGM. Las condiciones de calcinación que permitieron la lixiviación fueron 700 °C durante 2 h, a simple vista fue notorio el cambio del aspecto del mineral luego del proceso de calcinación pasando de un negro intenso a un rojo característico de la hematita, no obstante esta información fue confirmada mediante ensayos de difracción por rayos X (Figura A3).

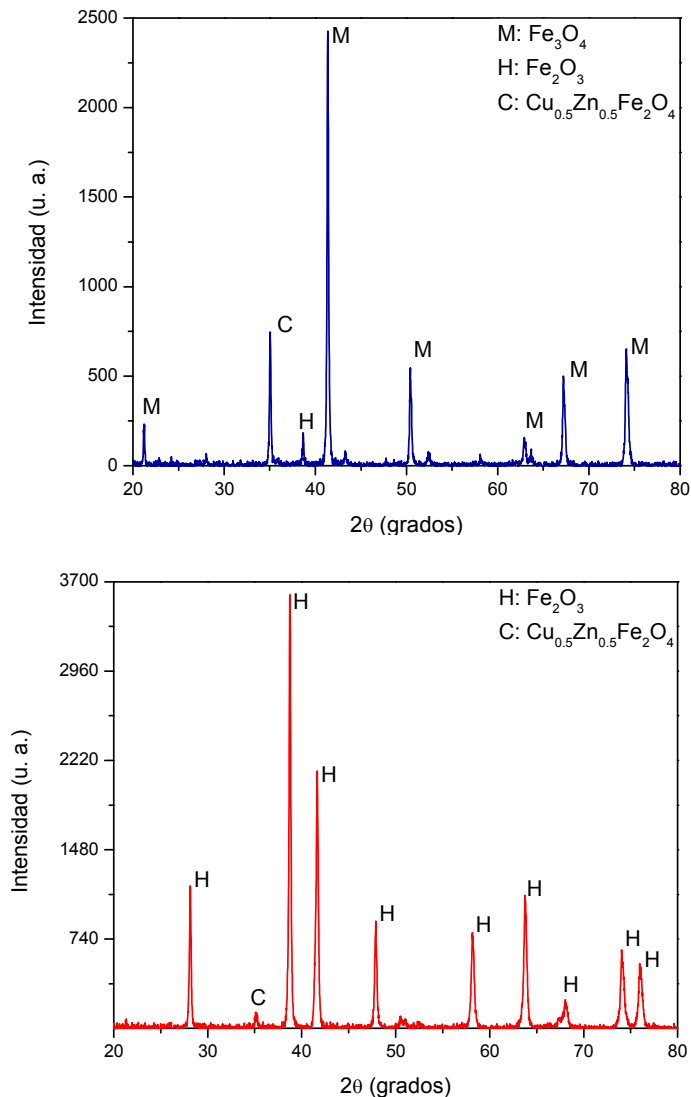


Figura A3. Cambio en la estructura cristalina por pretratamiento pirometalúrgico. Azul mineral sin tratamiento alguno; Rojo material calcinado a 700 °C, durante 2 h. Condiciones de ensayo de difracción de rayos X, iguales a las indicadas en el capítulo 2.

De esta forma pudo establecerse que con unas condiciones de *TFC* equivalentes a 0.5 M, 0.3 M y 0.5 M de tiocianato, sulfato férrico y ácido cítrico a pH 2 es posible la lixiviación de una parte (12

% aproximadamente) del platino contenido en el material calcinado luego de 7 horas de procesamiento (Figura A4). Dichas condiciones no producen extracción de paladio u oro. Para tratar de mejorar los resultados obtenidos con el sistema TFC se realizaron pruebas agregando otros agentes oxidantes, peróxido y/o burbujeo de ozono; sin embargo, no se notó una mejora considerable. Dado que el propósito principal de la investigación consistía en proponer una metodología novedosa priorizando la minimización de pretratamientos de cualquier tipo, siendo más severos con aquellos de tipo pirometalúrgico, esta ruta de proceso no se consideró y por lo tanto el estudio con el sistema *TFC* se detuvo en ese punto.

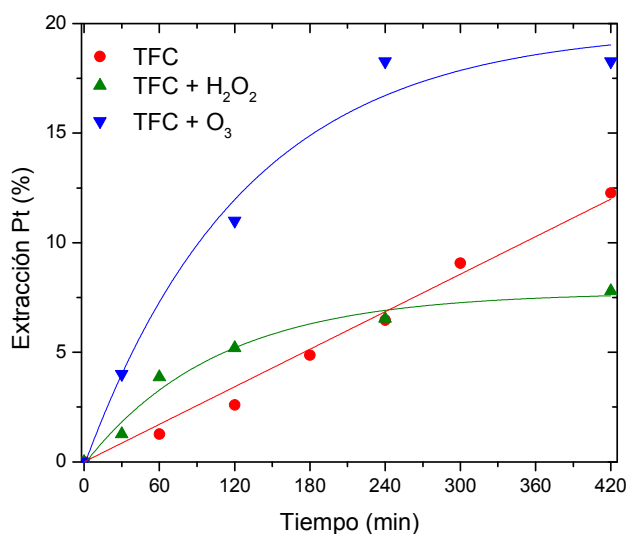


Figura A4. Extracción de platino con *TFC* desde mineral calcinado usando disoluciones 0.5 M, 0.3 M y 0.5 M de tiocianato, sulfato férrico y ácido cítrico respectivamente. Todos los ensayos a pH 2 y 20 °C.

Como conclusión pudo notarse que el sistema *TFC* resulta conveniente para la extracción de PGM desde convertidores catalíticos, principalmente porque la matriz en la cual están depositados dichos elementos corresponde a un compuesto cerámico que no reacciona en procesos hidrometalúrgicos convencionales. Este material corresponde a paneles de cordierita $2\text{MgO}\cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ donde se impregnan los PGM [Lucena y colaboradores 1999]. Por el contrario, la matriz de magnetita del mineral presentó una reactividad considerable con las sustancias que conforman el sistema *TFC*, por ejemplo a pH 1.5 seguramente se estaba atacando la matriz misma, generando una parte considerable de iones de hierro que pueden reaccionar con el tiocianato, disminuyendo la cantidad disponible del mismo para combinarse con los PGM.

Otro efecto que puede ocurrir es la pérdida de poder oxidante por las mismas reacciones del tiocianato con el hierro que impiden una apropiada oxidación de los PGM y su posterior lixiviación. El uso de los agentes adicionales como peróxido y ozono buscaba aumentar la capacidad oxidante del sistema *TFC* mediante reacciones tipo Fenton entre iones de hierro y los radicales libres de alguno de los dos. Sin embargo, aparentemente la presencia de tiocianato e iones de citrato impidieron que estas reacciones pudiesen llevarse a cabo. No cabe duda que se debe proponer (y desarrollar) un diseño adecuado de experimentos que permitan formular una hipótesis más robusta del sistema *TFC* en el proceso de lixiviación de PGM desde mineral calcinado.

Apéndice D – Recuperación de PGM desde salmuera y recirculación de soluciones

Una vez optimizadas las condiciones de lixiviación, se realizaron una serie de pruebas adicionales con el propósito de obtener una cantidad considerable de licor y de esta manera realizar el estudio de recirculación de las soluciones lixiviantes.

Se partió desde un total de 5 L de una mezcla de varios licores proveniente de diferentes lixiviaciones a las mismas condiciones descritas en el apartado anterior, es decir pH 4 y 5 M de NaCl. Puesto que el propósito del proceso propuesto consiste en minimizar el impacto ambiental producido por el desecho de las soluciones acuosas posterior a la recuperación de los PGM y a pesar que en la actualidad existen procesos un poco más complejos como intercambio de resinas, electro-recuperación, adsorción con carbón activado, entre otros [Kononova y colaboradores 2011; Sole y colaboradores 2004; Swain y colaboradores 2010]; se buscó alterar lo menos posible la composición de la salmuera y así poder reutilizarla con mineral fresco. De esta manera la recuperación de los PGM se realizó mediante cementación. Dicha metodología ofrece la ventaja de ser un proceso con relativa facilidad de operación y control; por el contrario su principal desventaja consiste en que los licores deben estar filtrados adecuadamente para minimizar la cantidad de partículas en suspensión [Mpinga y colaboradores 2014]. Finalmente se eligieron dos sustancias para efectuar la cementación de PGM desde los licores, estos fueron polvos purificados de Zn y Al respectivamente.

Los ensayos para analizar la influencia de cada metal durante el proceso de cementación se llevaron a cabo a 20 °C, tomando volúmenes de 200 mL desde la mezcla de licores de lixiviación inicialmente descrita. Posteriormente se agregaron 0.5 g de cada metal (en polvo) y 10 mg de NaF, dando por iniciado el proceso de cementación. El tiempo total de procesamiento fue 95 minutos para cada ensayo.

Durante el procesamiento de los licores, pudo observarse el platino y el paladio tienen comportamientos diferentes dependiendo del tipo de metal con el cual se efectúe la cementación (Figura A5). Por el contrario, la cementación del oro ocurre prácticamente de la misma manera independiente del metal de sacrificio con el cual se efectúe. La cementación con aluminio permite obtener una mayor cantidad de paladio mientras que el zinc es más efectivo para la recuperación de platino. Este fenómeno está suficientemente analizado para la recuperación con zinc desde soluciones de cianuro a pH superiores a 10 [Mpinga y colaboradores 2014], sin embargo se deben proponer y realizar los estudios específicos que sean comparables a las condiciones acá empleadas.

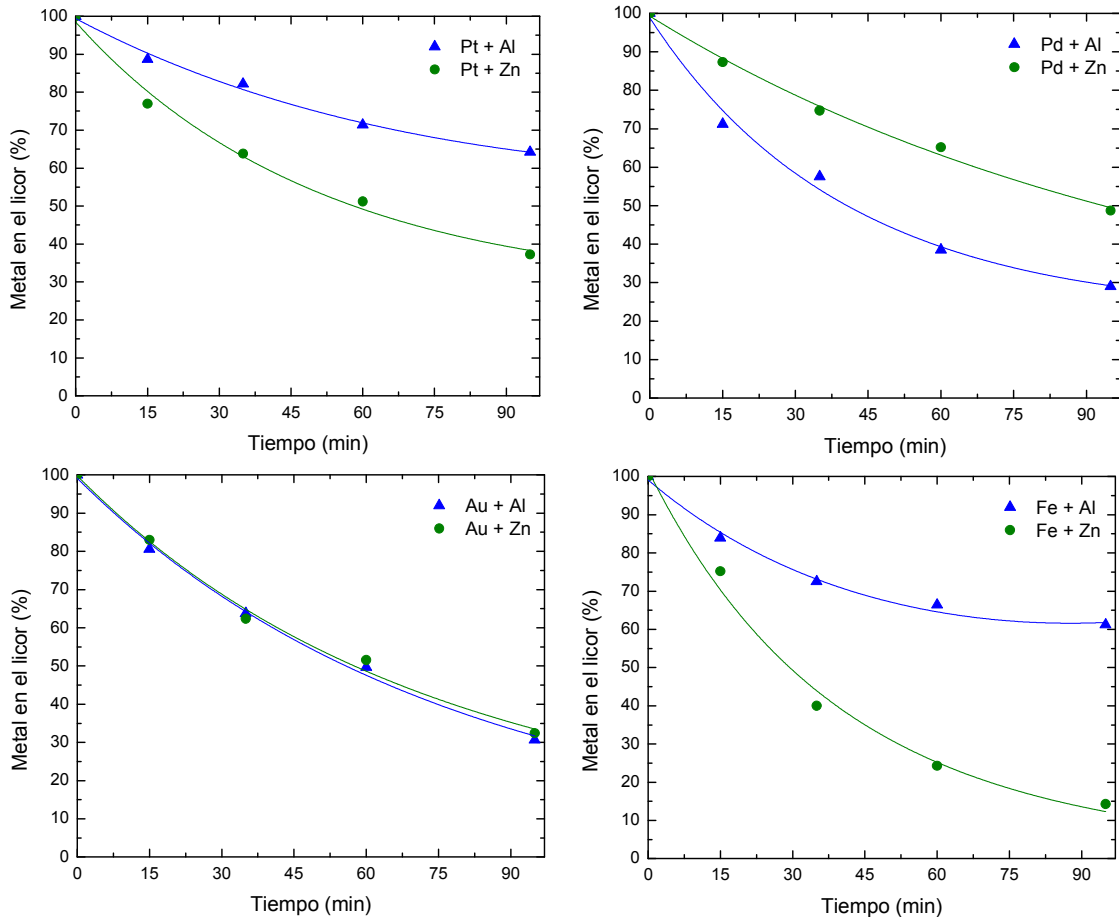


Figura A5. Recuperación de PGM desde licores de lixiviación, mediante cementación empleando aluminio y zinc metálicos; todos los ensayos realizados a 20 °C.

Adicionalmente se analizó la cementación del hierro; este metal resulta fundamental durante la etapa de lixiviación del mineral cuando se emplea ozono como agente oxidante, dado que puede participar en reacciones tipo Fenton (ver capítulo 3). A las condiciones óptimas de lixiviación, la máxima extracción de hierro desde el mineral de magnetita alcanza un máximo de 0.022 %. En el proceso de cementación (Figura A5) se evidencia como el hierro es recuperado preferentemente con zinc, este hecho puede notarse a simple vista como un notorio cambio de color en la solución empobrecida.

Reutilización de las soluciones lixiviantes.

Al aumentar el tiempo de cementación al doble, es decir hasta tres horas, pudo notarse que ambos metales (Al y Zn) funcionan adecuadamente para la recuperación de los PGM, alcanzando un despojo mayor al 90 %. Sin embargo, dada la importancia que presenta el hierro en solución para el proceso de lixiviación, los ensayos de recirculación se realizaron únicamente con soluciones donde los PGM hayan sido cementados empleando aluminio. De esta manera los licores empobrecidos que se reutilizaron contaban todavía con buena parte del hierro en solución.

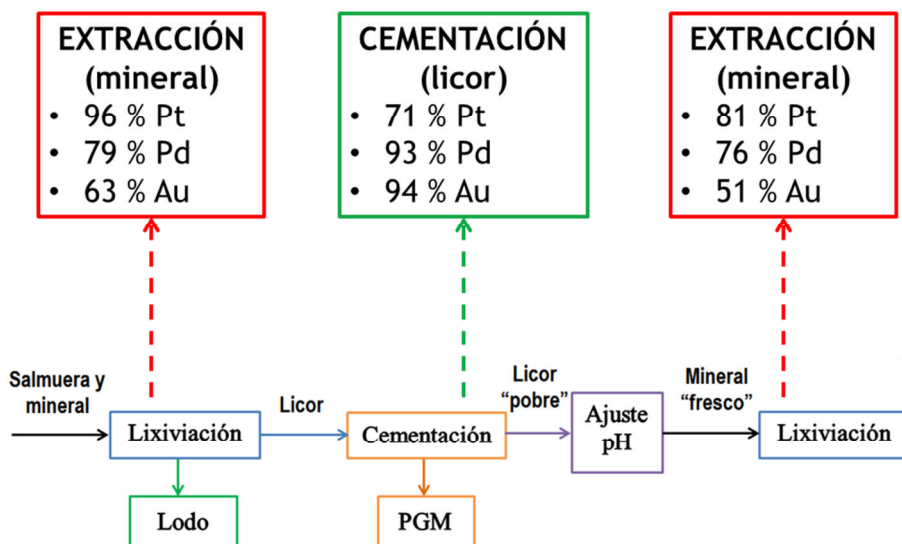


Figura A6. Proceso de extracción – recuperación para un ciclo de reciclaje de la salmuera. Los dos procesos de lixiviación se realizaron a las condiciones recomendadas (ver Capítulo 3).

El segundo ciclo de procesamiento utilizó los licores empobrecidos, en otras palabras aquellos donde los PGM fueron recuperados por cementación, se filtraron y sus pH se ajustaron nuevamente a un valor de 4. Se tomó una cantidad correspondiente de mineral fresco (que no hubiese sido lixiviado) para las condiciones de lixiviación óptimas, es decir 100 g por cada litro de disolución y se realizó la lixiviación siguiendo el mismo método de burbujeo de ozono y agitación mecánica durante cuatro horas. El proceso general y los correspondientes valores en cada etapa se indican en la Figura A6.

Con los resultados de extracción de PGM (Figura A7), se demostró que efectivamente las disoluciones de cloruros pueden emplearse en un segundo ciclo de lixiviación. Lo anterior, con una pérdida muy baja de capacidad de lixiviación de la salmuera reutilizada frente a salmueras “frescas”. Si se define la *efectividad* como el cociente entre las extracciones en cada ciclo (Ecuación A1) y se efectúa el cálculo correspondiente, puede indicarse que la efectividad de la extracción de PGM en un segundo ciclo de lixiviación empleando salmueras recirculadas es cercana al 84, 96 y 82 % para platino, paladio y oro respectivamente.

$$Efectividad = \frac{\text{extracción salmuera reutilizada}}{\text{extracción salmuera fresca}} \times 100 \quad \text{Ec. A1}$$

Lo anterior indica que a pesar de que se pierde algo de capacidad de extracción de dichos metales, el proceso tiene grandes potencialidades desde el punto de vista técnico y medioambiental. En primer lugar la recuperación de PGM desde los licores puede realizarse con relativa facilidad y en segundo, la disminución tanto en el consumo de reactivos (y agua), como la generación de efluentes siempre resulta beneficiosa. Todo lo anterior abre nuevas posibilidades para estudios posteriores que permitan ampliar el número de ciclos de lixiviación-despojo hasta una cantidad considerable. También requiere de estudios detallados que permitan analizar el efecto de emplear mezclas de salmueras frescas y reutilizadas (teniendo en cuenta las etapas correspondientes de enriquecimiento de cloruros, ajuste de pH, etc.) en el procesamiento de PGM desde mineral.

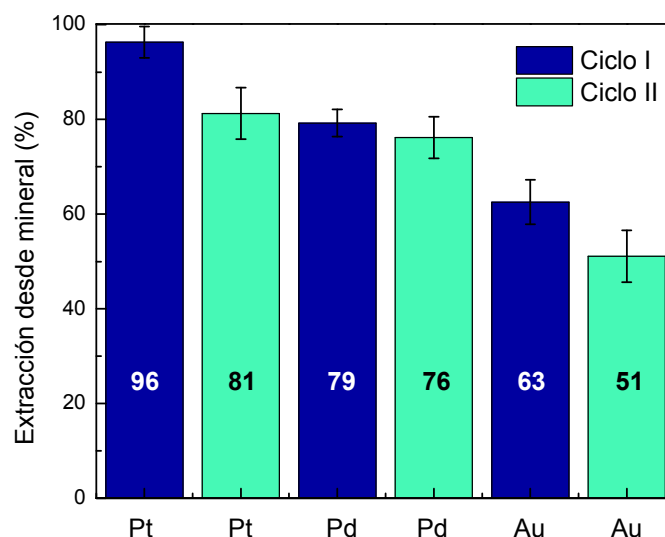


Figura A7. Extracción promedio de PGM desde el mineral empleando salmueras frescas (ciclo I) y recirculadas (ciclo II). Los ensayos de lixiviación se realizaron a las condiciones óptimas del estudio (ver Capítulo 3).

Apéndice E – Lixiviación con cloruros y ozono en otros materiales que contienen PGM

El sistema de lixiviación con cloruros y ozono también fue aplicado en estudios preliminares en otros materiales que contienen alguno de los materiales PGM que se analizaron en el estudio. Específicamente las pruebas preliminares se desarrollaron en cuatro clases de materiales sulfuros, óxidos, metales (como elementos) y aleaciones.

Mineral Asia (sulfuros): La muestra de mineral fue recibida desde Filipinas y corresponde a una mezcla de sulfuros de cobre, plomo, hierro y zinc; adicionalmente se tienen contenidos considerables de plata, oro y platino (208, 88 y 15 g/t respectivamente). Se realizó una lixiviación durante cuatro horas a las condiciones recomendadas de lixiviación, posteriormente se analizaron los contenidos metálicos extraídos.

Pudo notarse un ataque excesivo de la matriz mineral, representado con una extracción superior al 30 % de los metales base (Cu, Pb, Fe y Zn). Respecto a los metales preciosos durante la primera hora de procesamiento se extrajo más del 94 % de la plata, y a lo largo de las cuatro horas de proceso se logró lixiviar el 32 y 12 % del oro y platino respectivamente.

De esta manera, dadas las características oxidantes elevadas del sistema con cloruros y ozono, el uso de esta metodología en materiales sulfurados o cuyos contenidos de metales base sea elevado debe seleccionarse adecuadamente. Al parecer el consumo excesivo de agente oxidante en la lixiviación de los metales base impide alcanzar condiciones adecuadas para la extracción de PGM. En casos donde tenga importancia la selectividad de los metales base, se debe estudiar un proceso con varios ciclos, donde la etapa final corresponda a la lixiviación de PGM con cloruros y ozono.

Magnetita Norteamérica (óxidos): Se obtuvo una muestra mineral homogénea proveniente de California, con características similares al material empleado en la investigación, es decir una magnetita concentrada. El mineral contenía platino 186.5 g/t, oro 94.7 g/t, paladio 93.2 g/t y otros metales como níquel y cobre en mayor proporción.

Luego de cinco horas de lixiviación a las condiciones recomendadas no se presentó un ataque considerable sobre la matriz, esto de manera análoga a los resultados obtenidos en el estudio. Respecto a los PGM fue posible alcanzar una extracción desde el mineral igual a: 83, 16 y 56 % para platino, oro y paladio respectivamente.

Catalizadores de automóvil (metales): Un convertidor catalítico de automóvil, obtenido como material de residuo fue extraído de la carcasa metálica, preparado mecánicamente y caracterizado. Estaba compuesto en su mayoría por material cerámico quebradizo conteniendo 1207 g/t de paladio y 80.0 g/t de platino. Mediante molienda se disminuyó el tamaño de partícula hasta un valor similar al empleado en el estudio (74-149 μm).

Luego de tres horas de proceso, se pudo determinar una extracción de paladio y platino de 7 y 92 %, desde el material sólido hacia la salmuera. Con el fin de mejorar la extracción del paladio, se recomienda disminuir la proporción sólido/salmuera, así la cantidad de ozono disuelto en el líquido sea la suficiente para atacar a los PGM y/o metales preciosos. También se recomienda aumentar el tiempo de proceso hasta seis horas, con el propósito de permitir la recuperación de mayor cantidad de paladio desde el sólido.

Finalmente, los resultados anteriores permiten tener buenas perspectivas respecto a la aplicabilidad del método hidrometalúrgico propuesto para otros materiales que contengan PGM. También dan la posibilidad de proponer los estudios académicos correspondientes para comprender la fenomenología de cada caso y quizás futuras líneas de investigación.

Apéndice F – Modelo de núcleo decreciente

El comportamiento parabólico de la cinética de lixiviación está relacionado con las etapas involucradas en el mecanismo de reacción de las partículas de mineral o concentrado. Estas etapas se esquematizan en la figura A8 para el caso de las reacciones observadas. La información presentada se desarrolla en Sohn y Wadsworth (1979), Levenspiel (1979) y Smith (1981).

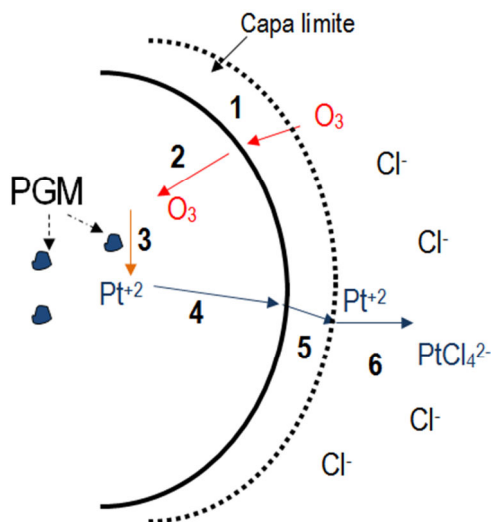


Figura A8. Representación de una partícula de mineral en el seno de la salmuera con ozono disuelto. Los PGM están distribuidos al interior. La matriz mineral permite la difusión de especies.

Las etapas probables son:

- 1: Los reactivos lixiviantes (O_3 , H^+ y/o Fe^{+2}) difunden a través de capa límite hacia superficie de la partícula.
- 2: Cada reactivo lixiviante difunde en el interior de la partícula hacia la zona de reacción.
- 3: Ocurre la reacción química (oxidación de PGM), se forman productos de la reacción.
- 4: Productos solubles de la reacción (Pt^{+2} , Pd^{+2} , Au^+) difunden desde el interior de la partícula hacia la superficie de ésta.
- 5: Productos solubles difunden a través de la capa límite hacia el seno de la solución, formando complejos estables al estar en contacto con cloruro ($PtCl_4^{2-}$, $PdCl_4^{2-}$, $AuClOH^-$)

La velocidad de lixiviación es inicialmente alta ya que el reactivo ataca directamente a los PGM en la superficie de la partícula. Con el paso del tiempo la velocidad de lixiviación decae. La superficie de reacción está cada vez más alejada de la superficie de la partícula. Tanto reactivos como productos requieren más tiempo para desplazarse al interior de la partícula (Figura A9).

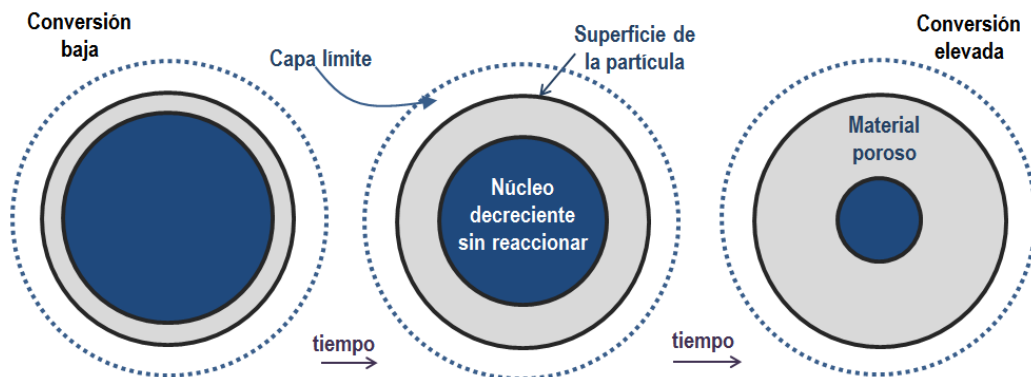


Figura A9. Representación de una partícula de mineral en el seno de la salmuera con ozono disuelto. Adaptado de Sohn y Wadsworth (1979), Levenspiel (1979) y Smith (1981).

Se ha demostrado matemáticamente que este mecanismo de reacción es el origen del comportamiento parabólico observado en muchos procesos de lixiviación [Levenspiel 1979, Smith 1981, Sohn y Wadsworth 1979]. Se indica la deducción de la ecuación de la velocidad de lixiviación de una partícula de mineral para dos casos extremos: a) la velocidad de lixiviación está controlada por la velocidad de difusión del reactivo lixivante a través de la matriz mineral (etapa 2); b) la velocidad de lixiviación está controlada por la velocidad de reacción entre el reactivo lixivante y los PGM (etapa 3).

La nomenclatura a usar se basa en considerar la cinética de la siguiente reacción de lixiviación general:



Lo anterior corresponde al caso de la lixiviación de una especie mineral B con un reactivo de lixiviación A, produciendo un producto soluble C y un producto sólido D.

Control difusivo La Figura A10 representa la configuración y el perfil de concentración de reactivo en un cierto momento de la lixiviación de una partícula de radio R.

Para deducir una expresión entre el radio del núcleo sin reaccionar y el tiempo de lixiviación, se efectúa un análisis en dos etapas: a) primero, se considera una partícula que ha reaccionado parcialmente (Figura A9), escribiendo las ecuaciones para el flujo de reactivo; b) segundo, se aplica la relación encontrada en (a) para todos los valores de r_c , es decir, se integra entre R, valor inicial de r_c y 0, valor final de r_c .

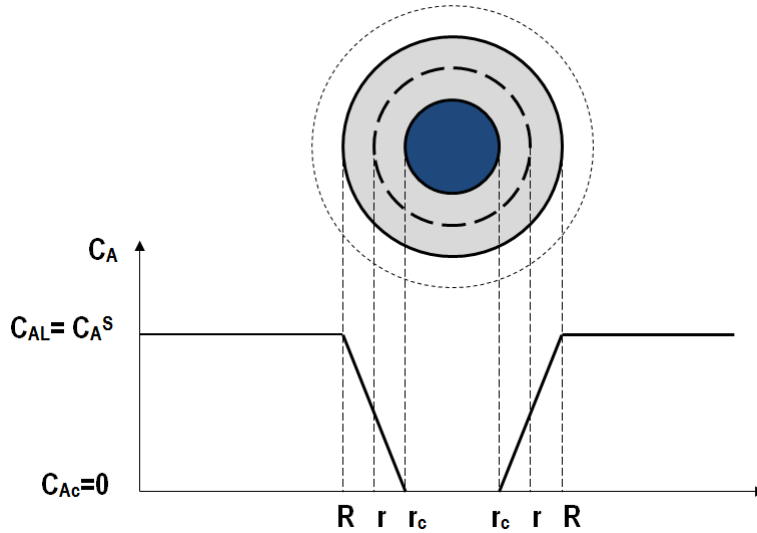


Figura A10. Representación de una partícula de mineral en el seno de la salmuera con ozono disuelto, control por difusión. Adaptado de Sohn y Wadsworth (1979), Levenspiel (1979) y Smith (1981).

La velocidad de reacción (de consumo) del agente lixivante está dada por su velocidad molar de difusión. En la superficie genérica de radio r , ésta es:

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 Q_A \quad \text{Ec. F2}$$

en que Q_A es la densidad de flujo de A (moles A/ t x área) en el sólido a través de la superficie de la esfera de radio r , y que está dada por la Ley de Fick:

$$Q_A = D_{eff} \left. \frac{dC_A}{dr} \right|_{r=r} \quad \text{Ec. F3}$$

Donde D_{eff} es el coeficiente de difusividad efectiva del reactivo lixivante A a través de la capa de sólido reaccionado. Combinando ecuaciones F2 y F3 se tiene:

$$-\frac{dN_A}{dt} = 4\pi r^2 D_{eff} \frac{dC_A}{dr} \quad \text{Ec. F4}$$

Pero como el radio del núcleo sin reaccionar varía muy lentamente en relación a la velocidad de desplazamiento de A hacia la zona de reacción, se alcanza un estado pseudo-estacionario en el cual el flujo de A, $-dN_A/dt$, es constante. Luego se puede integrar a lo ancho de la zona no reaccionada, desde R a r_c :

$$-\frac{dN_A}{dt} \int_R^{r_c} \frac{dr}{r^2} = 4\pi D_{eff} \int_{C_{As}}^{C_{Ac}} dC_A \quad \text{Ec. F5}$$

Se obtiene:

$$-\frac{dN_A}{dt} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R} \right) = 4\pi D_{eff} C_{As} \quad \text{Ec. F6}$$

A su vez:

$$-\frac{dN_A}{dt} = \frac{4\pi D_{eff} C_{As}}{\left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right)} \quad \text{Ec. F7}$$

Esta expresión muestra que efectivamente la velocidad de reacción disminuye en la medida que r_c disminuye, o sea, disminuye en la medida que se avanza en el proceso de lixiviación de la partícula, lo que es consistente con el proceso parabólico descrito al principio.

En la segunda etapa del análisis se considera la variación del tamaño del núcleo sin reaccionar en el tiempo. Para un determinado tamaño r_c del núcleo se notó como el término $-dN_A/dt$ se puede considerar constante. Sin embargo, a medida que el núcleo disminuye su tamaño la capa de sólido a través de la cual debe difundir A para llegar a reaccionar será mayor, lo que ocasiona una disminución de la velocidad de difusión de A, o sea de $-dN_A/dt$.

Para resolver en el tiempo es necesario relacionar primero la velocidad de consumo de A con la variación del radio r_c . Si la partícula de mineral o concentrado tiene un volumen V (dm³) y la densidad molar de B (la especie mineral que se lixivía) en esa partícula es ρ_B (moles B/dm³), entonces el número total de moles en la partícula es:

$$N_B = \rho_B V \quad \text{Ec. F8}$$

Cuando se consumen dN_A moles de A se cumple que

$$-bdN_A = -dN_B = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad \text{Ec. F9}$$

De esta forma la variación del tamaño del núcleo asociada al consumo de reactivo dN_A es:

$$-bdN_A = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad \text{Ec. F10}$$

Reemplazando dN_A en la expresión de $-dN_A/dt$, ecuación F6, se tiene:

$$-\rho_B \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) r_c^2 dr_c = bD_{eff} C_{As} dt \quad \text{Ec. F11}$$

Integrando:

$$-\rho_B \int_{r_c=R}^{r_c} \left(\frac{1}{r_c} - \frac{1}{R}\right) r_c^2 dr_c = bD_{eff} C_{As} \int_0^t dt \quad \text{Ec. F12}$$

Lo que da finalmente:

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bD_{eff} C_{As}} \left[1 - 3\left(\frac{r_c}{R}\right)^2 + 2\left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \right] \quad \text{Ec. F13}$$

La razón r_c/R se puede relacionar con el grado de conversión X_B , o sea la fracción de B que ha sido lixiviada, mediante la expresión:

$$1 - X_B = \frac{\frac{4}{3}\pi r_c^3 (\text{vol. núcleo por reaccionar})}{\frac{4}{3}\pi R^3 (\text{vol. partícula total})} = \left(\frac{r_c}{R}\right)^3 \quad \text{Ec. F14}$$

Luego, reemplazando en ecuación F13:

$$t = \frac{\rho_B R^2}{6bD_{\text{eff}} C_{As}} \left[1 - 3(1 - X_B)^2 + 2(1 - X_B)^3 \right] \quad \text{Ec. F15}$$

Si τ es el tiempo necesario para lixiviar todo el B presente, o sea para que $X_B = 1$, de la expresión anterior se obtiene que:

$$\tau = \frac{\rho_B R^2}{6bD_{\text{eff}} C_{As}} \quad \text{Ec. F16}$$

Luego se puede reescribir la ecuación F15 como:

$$\frac{t}{\tau} = \left[1 - 3(1 - X_B)^2 + 2(1 - X_B)^3 \right] \quad \text{Ec. F17}$$

Control por reacción En este caso la velocidad de reacción es proporcional al tamaño de la superficie del núcleo no reaccionado (Figura A11):

$$-\frac{dN_B}{dt} = -\frac{bdN_A}{dt} = bK_s C_{AL} (4\pi r_c^2) \quad \text{Ec. F18}$$

donde K_s es la constante cinética de la reacción en la superficie del núcleo. Expresando N_B nuevamente en base a la ecuación 9:

$$-bdN_A = -dN_B = -\rho_B dV = -\rho_B d\left(\frac{4}{3}\pi r_c^3\right) = -4\pi\rho_B r_c^2 dr_c \quad \text{Ec. F18}$$

Se tiene:

$$-\frac{1}{4\pi r_c^2} \rho_B 4\pi r_c^2 \frac{dr_c}{dt} = -\rho_B \frac{dr_c}{dt} = bK_s C_{AL} \quad \text{Ec. F19}$$

Integrando:

$$-\rho_B \int_R^{r_c} dr_c = bK_s C_{AL} \int_0^t dt \quad \text{Ec. F20}$$

o bien:

$$t = \frac{\rho_B}{bK_s C_{AL}} (R - r_c) \quad \text{Ec. F21}$$

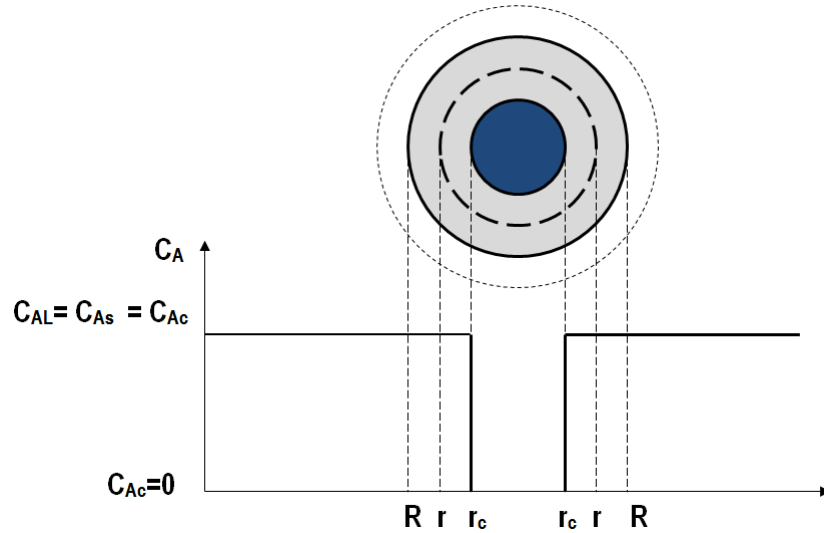


Figura A11. Representación de una partícula de mineral en el seno de la salmuera con ozono disuelto, control por reacción. Adaptado de Sohn y Wadsworth (1979), Levenspiel (1979) y Smith (1981).

El tiempo τ para lixiviar toda la partícula ($r_c=0$), de acuerdo a la figura A11 es:

$$\tau = \frac{\rho_B R}{bK_s C_{AL}} \quad \text{Ec. F22}$$

Incorporando la expresión de τ en la ecuación F21 y reordenando se tiene:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_c}{R} \quad \text{Ec. F23}$$

Finalmente, reemplazando r_c/R de ecuación F14, se llega a:

$$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad \text{Ec. F24}$$

Que corresponde a la Ec. 28 empleada para el análisis cinético en la sección correspondiente.

Apéndice G – Lecturas recomendadas

A pesar que se cuenta con un listado de referencias bibliográficas de los conceptos empleados en el desarrollo del trabajo, a continuación se indican algunas referencias importantes que buscan facilitar el mejor entendimiento de buena parte de los conceptos teóricos nombrados en el cuerpo del texto. Seguramente un estudiante de posgrado conoce o ha leído algunas de ellas y puede prescindir de las mismas. Sin embargo, este apéndice está incluido con un enfoque hacia un posible lector que desee profundizar en un tema específico. Aquellas referencias indicadas con (*) no están nombradas en el texto, pero a criterio del autor resultan muy útiles.

Tema	Referencia
Conceptos fundamentales de metalurgia extractiva.	Sancho y col. 2000 (cap. 1) Burkin 2001 (cap. 1)
Mineralogía y yacimientos.	Canet y camprubí 2016 Sancho y col. 2000 (cap. 2) *Wills y col. <i>Mineral Processing Technology</i> (caps. 1, 4)
Procesamiento de PGM	Cole y Ferron 2003
Termodinámica y construcción de diagramas de equilibrio.	Sancho y col. 2000 (cap. 8) Burkin 2001 (cap. 3) *Revie R.W. <i>Uhlig's corrosion handbook</i> (cap. 6)
Caracterización mineral (microscopía electrónica y difracción de rayos X).	Sancho y col. 2000 (sección 2.4) *Brundle y col. <i>Encyclopedia of materials characterization</i> (secciones 2.2, 4.1)
Análisis por absorción atómica.	Skoog y col. 2007 (caps. 8, 9)
Método de adiciones.	Skoog y col 2007 (sección 1D)
Cinética heterogénea. (No catalítica)	Levenspiel 1979 (cap. 13) Smith 1981 (cap 14) Sohn y Wadsworth 1979 (caps. 1, 3)