

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 806 207**

51 Int. Cl.:

C22B 7/00 (2006.01)

C22B 3/00 (2006.01)

C22B 3/24 (2006.01)

C22B 3/44 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **29.07.2016 PCT/IB2016/054546**

87 Fecha y número de publicación internacional: **02.02.2017 WO17017647**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **29.07.2016 E 16763948 (3)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **15.04.2020 EP 3329023**

54 Título: **Procedimiento de recuperación y reciclaje de materiales que constituyen membranas para la separación de hidrógeno**

30 Prioridad:

29.07.2015 IT UB20152588

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:

16.02.2021

73 Titular/es:

KT - KINETICS TECHNOLOGY S.P.A. (33.3%)

Viale Castello della Magliana 27

00148 Roma, IT;

ECO RECYCLING S.R.L. (33.3%) y

BIOMATERIALS&ENGINEERING S.R.L. (33.3%)

72 Inventor/es:

TORO, LUIGI;

PAGNANELLI, FRANCESCA;

MOSCARDINI, EMANUELA;

BALDASSARI, LUDOVICA MARIA;

ALTIMARI, PIETRO;

PALO, EMMA;

SALLADINI, ANNARITA;

IAQUANIELLO, GAETANO;

VEGLIO', FRANCESCO;

ZUEVA, SVETLANA y

DI RENZO, ALESSIA

74 Agente/Representante:

SALVÀ FERRER, Joan

ES 2 806 207 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de recuperación y reciclaje de materiales que constituyen membranas para la separación de hidrógeno

5 Resumen de la invención

[0001] La presente invención se refiere al sector de la separación del hidrógeno mediante el uso de membranas semipermeables y más en particular a un procedimiento de recuperación y reciclaje de materiales que constituyen dichas membranas, con un ahorro significativo en el coste global. Comprende un procedimiento de lixiviación hidrometalúrgica que permite preservar la integridad del sustrato con porosidad variable, hecho de acero, de los módulos de membrana tubulares y al mismo tiempo permite la disolución máxima del paladio y la plata que constituyen la barrera selectiva de los propios módulos, y una etapa posterior de extracción del paladio y la plata lixiviada durante el tratamiento hidrometalúrgico, con la producción de un fertilizante comercializable de alta pureza, tal como nitrato de calcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.

15 Introducción

[0002] La demanda de hidrógeno en el sector industrial aumenta continuamente. Esto puede deberse al elevado número de aplicaciones en las que este elemento tiene una parte. En particular, su utilización como vector de energía está resultando cada vez más atractiva, sobre todo en la perspectiva futura de una economía energética ecológica. En esta perspectiva, la ventaja de utilizar tecnologías de fabricación que sean competitivas tanto en términos de productividad sobre otros combustibles como en términos de costes es evidente.

[0003] En este escenario, es posible comprender la atención prestada a la investigación para la optimización técnica y económica de procedimientos para la separación de hidrógeno, que satisfacen las necesidades de pureza, versatilidad y bajo coste requeridas por las numerosas aplicaciones finales de este elemento. Una de las áreas más prometedoras para satisfacer estas necesidades es el uso de membranas semipermeables para la separación de H_2 , y por lo tanto su producción a través de reactores de membrana.

30 Objeto de la invención

[0004] El objeto de la presente invención es principalmente proporcionar un procedimiento que sea capaz de recuperar el sustrato con porosidad variable, hecho de acero AISI 316L, de los módulos de membrana tubular (que representa el elemento preponderante de coste del módulo de membrana) y a continuación extraer el paladio y la plata, que constituyen la barrera selectiva del módulo, que se lixivian durante el tratamiento hidrometalúrgico. El objeto es reducir el coste de los módulos en su conjunto mediante un procedimiento de recuperación y reciclaje de los distintos componentes.

[0005] Las muestras de membrana sobre las que se realizó la experimentación, y a las que se hará referencia en la secuela de la descripción, provienen de un módulo compuesto común de tres elementos constituido por: un sustrato metálico poroso asimétrico hecho de acero inoxidable 316L, una barrera intermetal (de un espesor de aproximadamente 2 mm) hecha de TiN, y una capa selectiva (de un espesor de aproximadamente 3 mm) hecha de aleación Pd/Ag (23 % en peso de Ag).

[0006] La cantidad de metales nobles que se adhieren a la superficie del sustrato poroso es extremadamente pequeña. En cuanto a la barrera intermetal, se decidió aceptar una retirada completa de la misma en el caso de que resultara dañada por la disolución de la capa paladio-plata. En consecuencia, es necesario contemplar una nueva deposición de los mismos en el sustrato recuperado antes de la deposición de la nueva capa de Pd y Ag. Dado el valor intrínseco de los módulos y, como se ha dicho, la atención cada vez más generalizada a una economía energética con bajo impacto ambiental, se pueden apreciar los aspectos ventajosos vinculados a la recuperación de estos materiales cuando se convierten en elementos que ya no se pueden utilizar. La vida útil de las membranas, de hecho, termina cuando el permeado ya no responde a las especificaciones de diseño en términos de pureza y composición. El deterioro de los módulos afecta sobre todo a la membrana. Pierde selectividad debido a varios factores, como la creación de grietas y arrugas en la superficie, a veces como resultado del desprendimiento de esta capa del sustrato subyacente.

[0007] Prever el reciclado del sustrato, tanto más si se combina con el de la barrera intermetal, supone un ahorro significativo en el coste global de los módulos y tendría un impacto positivo en la futura industrialización de estos materiales compuestos.

[0008] Por lo tanto, el objetivo establecido ha sido identificar un procedimiento de lixiviación hidrometalúrgica que permita preservar la integridad del sustrato metálico (cuantificado mediante la minimización del hierro en solución) y, en consecuencia, maximizar el rendimiento de disolución de paladio y plata. Los reactivos elegidos y las condiciones de funcionamiento se han buscado para cumplir estos requisitos.

65

[0009] Conocido de Y.U., y col.: "Toward extensive application of Pd/ceramic membranes for hydrogen separation: A case study on membrane recycling and reuse in the fabrication of new membranes", INTERNATIONAL JOURNAL OF HYDROGEN ENERGY, vol. 40, 26 de septiembre de 2014, páginas 3528-3537, es un estudio de investigación sobre el posible reciclaje de membranas de paladio que han llegado al final de su vida útil para producir 5 nuevas membranas con el paladio que se ha recuperado.

Estado de la técnica: Lixiviación de Pd y Ag

[0010] Los trabajos de investigación se iniciaron considerando la tecnología más actualizada de lixiviación de 10 los metales de interés (paladio y plata) a partir de los sustratos utilizados en particular en los estudios reportados en la bibliografía. Las dos secciones siguientes están dedicadas, respectivamente, al estado de la técnica con respecto al paladio y al estado de la técnica con respecto a la plata.

Estado de la técnica de la lixiviación de Pd

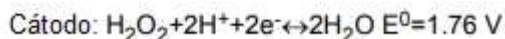
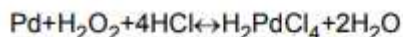
15 **[0011]** Los PGM (metales del grupo del platino) son materiales preciosos utilizados en diversos campos industriales, pero su disponibilidad como recurso es muy limitada. Por lo tanto, el procedimiento de recuperación de estos metales a partir de residuos o materiales secundarios requiere una atención especial y una evaluación adecuada. Además de la baja disponibilidad, la necesidad de un ahorro en los costes y una mayor eficiencia en su uso hace aún 20 más comprensible la búsqueda de un procedimiento optimizado de recuperación. Prueba de ello es la presencia de numerosos documentos científicos dedicados a este tema. Los PGM, es decir, metales tales como paladio, platino y rodio, encuentran un amplio uso sobre todo como catalizadores en el sector automotriz en convertidores catalíticos. Aproximadamente el 50 % del mercado de PGM está dedicado, de hecho, a estas aplicaciones. Muchos investigadores informan también sobre el estudio de la extracción de paladio de desechos de PCB (placas de circuito impreso).

25 **[0012]** La recuperación de estos elementos se realiza generalmente a través de procedimientos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. En los primeros procedimientos, sin embargo, se encuentran mayores problemas de tipo ambiental. Los procedimientos hidrometalúrgicos, a los que se dirige actualmente la mayor parte de la actividad investigadora, son más controlables y tienen un menor impacto ambiental. Además, implican menores 30 costes de capital y de explotación.

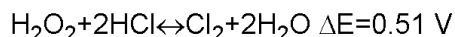
[0013] Recientemente se han propuesto varios procedimientos de extracción, todos los cuales se basan en la lixiviación con ácido clorhídrico y el uso de una amplia variedad de agentes oxidantes. Entre los más comunes, puede citarse peróxido de hidrógeno, ácido perclórico, ácido nítrico, hipoclorito y clorato. Teniendo en cuenta el uso de 35 agentes oxidantes potentes, también se ha prestado especial atención a la elección del oxidante en sí mismo también en relación con su posible impacto ambiental. Muchos estudios reportan el uso de H₂O₂ como agente oxidante y a veces proponen la sustitución de una cantidad de HCl por NaClO como promotor, con el fin de hacer la solución menos agresiva, pero en cualquier caso garantizando la concentración necesaria de cloruros. De hecho, los PGM, en un medio constituido por HCl, tienden a formar complejos con el ácido. Además, dado que la reacción de lixiviación es 40 endotérmica, ésta se verá favorecida por las altas temperaturas que permanecen en torno a los 60-90 °C.

[0014] A continuación se describe el complejo de reacciones que participan en el procedimiento de disolución de paladio en HCl, utilizando H₂O₂ como agente oxidante.

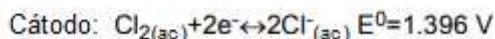
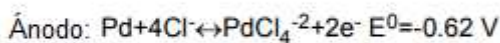
45 **[0015]** En la solución de HCl-H₂O₂ se producen las siguientes reacciones:



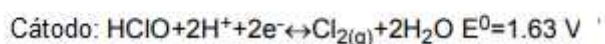
50 **[0016]** H₂O₂ puede reaccionar fácilmente con HCl para formar Cl₂ y agua:



[0017] A continuación, los compuestos activados formados (por ejemplo, Cl₂) en solución, pueden reaccionar con paladio a través de las siguientes reacciones:

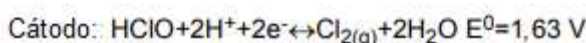
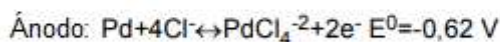
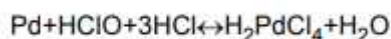


[0018] También puede producirse la siguiente reacción:



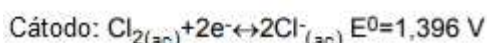
5

[0019] En la solución de NaClO-HCl se producen las siguientes reacciones:



10

[0020] Teniendo en cuenta el equilibrio entre Cl_2 y HClO en una solución de HCl $[\text{Cl}_{2(\text{ac})} + \text{H}_2\text{O} < \text{HClO} + \text{HCl}]$, puede producirse la siguiente reacción:



15

[0021] Como se puede observar, el conjunto de reacciones que participan en el procedimiento es bastante complejo, y esto hace que la evolución de la lixiviación sea lo suficientemente exigente.

[0022] En la extracción de PCB, el estudio realizado por A. Behnamfard, y col., 2013, proporciona los siguientes reactivos y condiciones óptimas de lixiviación: NaClO-HCl-H₂O₂ con una concentración de 10 % en vol-5 M-1 % en vol a la temperatura de 2 de 63 °C y con un tiempo de contacto de 3 h. Con estas especificaciones se alcanzó un porcentaje de paladio extraído del 97,9 %. Antes de la etapa de lixiviación, la muestra se molió, después de la extracción manual previa de los componentes electrónicos y a base de aluminio.

[0023] Los convertidores catalíticos de vehículos de motor son, como se ha mencionado, una de las fuentes más buscadas para la recuperación de metales preciosos. La investigación llevada a cabo por Sri Harjanto, y col., 2005, probó varias soluciones de lixiviación, lo que llevó a los siguientes porcentajes de paladio extraído: HCl-H₂O₂ (11,6 M-1 % en vol), a 65 °C durante 3 h, 100 % de Pd disuelto; NaClO-HCl-H₂O₂ (3 % en vol -5 kmol/m³-1 % en vol) en H₂O bidestilada a 65 °C durante 3 h, 98,7 % de Pd disuelto; NaClO-HCl (3 % en vol -5 kmol/m³) en agua bidestilada a 65 °C durante 3 h, 96,6 % de Pd disuelto.

[0024] El estudio realizado por D. Jiménez de Aberasturi, y col., 2011, propone el uso de soluciones con diferentes agentes oxidantes, en particular H₂O₂ y HNO₃, en un medio constituido por HCl, H₂SO₄ y añadiendo NH₄F, para favorecer el ataque de las interfaces entre los PGM y el convertidor catalítico por parte de los iones F. Se encontró para ambos casos que el porcentaje de paladio extraído es un poco superior al 95 %. Las especificaciones de las dos soluciones analizadas son tanto para una temperatura de 90 °C como para un tiempo de lixiviación de 6 h, mientras que las concentraciones de los reactivos utilizados son para HCl-HNO₃-H₂SO₄ 12 M-15 M-18 M, y para HCl-H₂O₂-H₂SO₄ 12 M-110 vol-18 M.

[0025] La investigación de C. A. Nogueira, y col., 2014, condujo a la identificación de la especie Cu^{+2} como buen oxidante en el procedimiento de extracción de paladio, a altas concentraciones de iones Cl^- . Los resultados obtenidos de esta investigación condujeron a la definición de las siguientes condiciones óptimas del procedimiento: $\text{HCl}\cdot\text{CuCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (6 M-0,3 M [Cu^{+2}]), temperatura de 80 °C, tiempo de contacto de 4 h. En estas condiciones, se obtuvo un porcentaje de paladio extraído del 95 %.

[0026] Otro estudio fue desarrollado por Li, Ding, Jin, Yu, Hu, Huang, International Journal of Hydrogen Energy, 26-09-2014. El estudio se refiere a una amplia aplicación de membranas Pd/cerámicas para la separación de hidrógeno; se optimizó el procedimiento de reciclaje del paladio en membranas Pd/ Al_2O_3 , y se lograron resultados prometedores mediante el tratamiento con HCl 2 mol/l y H_2O_2 1 mol/l. El paladio reciclado se puede utilizar en un nuevo baño de enchapado para preparar nuevas membranas a través de rondas adicionales de enchapado sin electrodo. El sustrato de Al_2O_3 restante después del reciclaje de paladio también puede reutilizarse como material de sustrato para la preparación de nuevas membranas de paladio.

[0027] También en el campo microfluídico, se están explorando caminos para la extracción, con disolvente, de paladio y otros metales preciosos de una solución de lixiviación clorhídrica. La investigación llevada a cabo por Chun-Yang Yin, y col., 2012, ha definido una solución de lixiviación que contiene 15 % en peso de HCl y 0,33 % en peso de AlCl_3 en agua desionizada, a 90 °C durante 90 min, añadiendo un agente oxidante fuerte. La extracción obtenida en esta experimentación para paladio fue del 99 %.

[0028] En la tabla 1 a continuación se resumen los datos resultantes de la búsqueda de lixiviación de paladio llevada a cabo en la bibliografía.

Tabla 1 - Estado de la técnica de la lixiviación de Pd

Documento	Sustrato	Reactivos	Concentración	T (°C)	t (h)	Pd rec. %
1	PCB	1ª etapa: tiourea- Fe^{+3} - H_2SO_4	20 g/l-6 g/l-10 g/l	25	3	2,13
		2ª etapa: NaClO - HCl - H_2O_2	10% en vol-5 M-1 % en vol	63	3	97,87
2	Catalizadores automotriz	HCl - H_2O_2	11,6mol/l-1 % en vol	65	3	100
		NaClO - HCl - H_2O_2	3 % en vol-5 kmol/ m^3 -1 % en vol	65	3	98,7
		NaClO - HCl	3 % en vol-5 kmol/ m^3	65	3	96,6
3	Catalizadores automotriz	HCl - AlCl_3 -ag.ox	15 %p/p-0,33 %p/p- ox.ag.	90	1,5	99
4	Convertidores catalíticos	HCl - $\text{CuCl}\cdot 2\text{H}_2\text{O}$	6 M-0,3 M [Cu^{+2}]	80	4	95
5	Convertidores catalíticos	HCl - HNO_3 - H_2SO_4 - NH_4F	12 M-15 M-18 M	90	6	>95 (PGM)
		HCl - H_2O_2 - H_2SO_4 - NH_4F	12 M-110 vol-18 M	90	6	>95 (PGM)

1) Desarrollo de procedimientos para la recuperación de cobre y metales preciosos de placas de circuitos impresos de desecho con énfasis en lixiviación y precipitación de paladio y oro. Behnamfar, 2013.

2) Lixiviación de Pt, Pd y Rh a partir de residuos de catalizador automotriz en diversas soluciones a base de cloruro. Sri Harjanto, 2006.

3) Extracción con disolvente microfluídico de platino y paladio de una solución de lixiviación de cloruro usando Alamina 336. Chun- Yang Yin, 2012.

4) Procedimiento de lixiviación oxidativa con ion cúprico en medio de ácido clorhídrico para la recuperación de Pd y Rh de convertidores catalíticos agotados. C.A. Nogueira, 2014.

5) Recuperación por extracción hidrometalúrgica de los metales del grupo platino a partir de convertidores catalíticos para automóviles. D. Jiménez de Aberasturi, 2011.

Estado de la técnica de la lixiviación de Ag

[0029] El procedimiento clásico para la disolución de plata a través de lixiviación prevé el uso de cianuro como reactivo. Debido al impacto ambiental de la cianuración, junto con el aumento del precio de la plata, ha habido un creciente interés en procedimientos alternativos que son menos peligrosos y contaminantes. Los reactivos alternativos que más se buscan para este fin, como surge de la bibliografía, son actualmente tiourea, $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$, y tiosulfato, $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$.

[0030] En particular, el sistema constituido por tiosulfato-cobre-amoniaco es considerado por diversas fuentes como una solución muy prometedora. El mecanismo de extracción de plata por tiosulfato puede ser oxidativo o sustitutivo, según la forma de plata a recuperar. El mecanismo oxidativo requiere la presencia de amoniaco, mientras que el mecanismo sustitutivo puede proceder en ausencia de este compuesto. Se ha demostrado que la oxidación de

los polvos de plata pura con una solución de tiosulfato y cobre requiere la adición de amoníaco. En cambio, la extracción, con tiosulfato, de plata en su forma oxidada de sulfuro de plata u óxido de plata alcanza rendimientos comparables sin el uso de amoníaco en solución.

5 **[0031]** En la disolución de plata pura a través de un sistema formado por tiosulfato-cobre-amoníaco, los iones cúpricos, Cu(II), oxidan los materiales preciosos, mientras que el tiosulfato forma complejos con ellos. También se añade amoníaco para estabilizar los iones cúpricos en la solución alcalina, evitando su precipitación como hidróxido de cobre. Sólo unos pocos agentes oxidantes, como los iones cúpricos, son adecuados para trabajar en solución de amoníaco.

10

[0032] La química de esta lixiviación alternativa es muy complicada debido a la aparición de diversas reacciones químicas y electroquímicas durante el procedimiento. Además, además de las reacciones de oxidación de la plata, se produce una degradación oxidativa del tiosulfato, que provoca la formación de tetrionato ($S_4O_6^{-2}$) y otros compuestos de azufre, y la formación de diversos complejos de cobre y plata con amoníaco y tiosulfato.

15

[0033] La cinética de lixiviación de la plata es generalmente favorecida por un aumento en la concentración de tiosulfato. Además, la solución concentrada de plata se puede electrodepositar continuamente, evitando la redeposición de la plata en el mineral o en la muestra sólida utilizada.

20 **[0034]**

Las ventajas en el uso de tiosulfato en la lixiviación de plata se encuentran con un límite en el alto consumo de iones cúpricos y de tiosulfato, lo que hace que el procedimiento aún no sea económicamente competitivo en comparación con el que utiliza cianuro como agente de extracción. Por esta razón, todavía no se ha generalizado a escala comercial.

25 **[0035]**

En consecuencia, la investigación se ha centrado en el aumento de la capacidad oxidante de este sistema de lixiviación con el fin de evitar la pérdida por oxidación de tiosulfato. Algunos estudios han demostrado que el EDTA (ácido etilendiaminotetraacético) es un buen agente complejante para aumentar la cinética de la extracción de metales pesados tales como plomo, cobre, zinc y cadmio. De hecho, el EDTA disminuye la oxidación del tiosulfato a través de la formación de complejos de EDTA con los iones Cu(II) (de lo contrario se formaría $Cu(S_2O_3)_3$). De esta manera, disminuye el potencial oxidante de la solución de lixiviación.

30

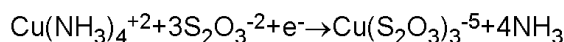
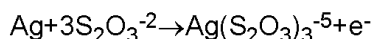
[0036] Se ha descubierto a partir de fuentes presentes en la bibliografía que pequeñas cantidades de EDTA aceleran la lixiviación, en lugar de cantidades más altas, debido a un aumento en el potencial oxidante de la solución de lixiviación. Además, se ha descubierto que la cinética de disolución se reduce a bajas concentraciones de iones Cu(II), debido a la reducción de la capacidad oxidante de la propia solución.

35

[0037] A continuación se proporcionan las reacciones involucradas en el procedimiento de disolución de la plata en el sistema tiosulfato-cobre-amoníaco.

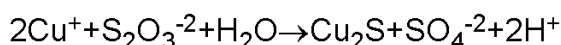
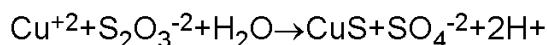
40 **[0038]**

En las etapas iniciales del procedimiento de lixiviación, la disolución de plata metálica se produce simultáneamente con la reducción de los iones cúpricos, Cu(II), a iones cuprosos, Cu(I). Se tiene:



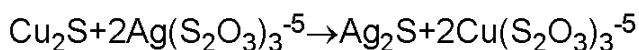
[0039] Sin embargo, también se producen otras reacciones tales como la reacción de descomposición oxidativa del tiosulfato, involucrada en la formación de compuestos de azufre adicionales, tales como tetrionato, y la reacción de las especies de sulfuro de cobre tales como CuS y Cu_2S :

45



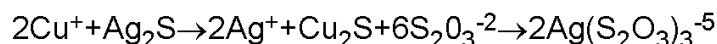
[0040] Una vez que se forman las especies de sulfuro de cobre, la plata contenida en el complejo de tiosulfato ($Ag(S_2O_3)_3^{-5}$) podría precipitarse como sulfuro de plata:

50



[0041] Tan pronto como se forma sulfuro de plata, es posible disolverlo de nuevo con la consiguiente formación

de un complejo de tiosulfato de plata en solución:



5 **[0042]** En la investigación llevada a cabo por D.M. Puente-Siller, y col., 2012, se estudió la lixiviación de plata metálica por el sistema tiosulfato-Cu(II) en presencia de amoníaco. Las condiciones de extracción, definidas como óptimas, son las siguientes: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ - CuSO_4 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -EDTA (0,1 M-0,05 M-0,6 M- $1,25 \cdot 10^{-4}$ M), temperatura de 25 °C y tiempo de contacto de 20 min. En estas condiciones, se logró un porcentaje de extracción de metales de aproximadamente el 100 %.

10 **[0043]** En la investigación realizada por P. Chieng, 2006, se lograron rendimientos de extracción de aproximadamente 60 % de minerales que contenían plata, utilizando tiosulfato (0,15 M) y sulfato de cobre (0,076 M) con un tiempo de lixiviación de 2 h. La baja recuperación de plata, reportada en este trabajo, podría deberse, entre otros factores, a la ausencia de amoníaco entre los reactivos, que, en cambio, como se ha dicho, participa activamente en el procedimiento de extracción.

15 **[0044]** Se han realizado otros estudios utilizando como sustrato sulfuro de plata. En este sentido, J. L. Deutsch, y col., 2013, realizaron un estudio sobre la lixiviación de un disco giratorio hecho de Ag_2S , informando las siguientes características del medio de lixiviación: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - CuSO_4 (amoníaco total 0,125 M-10 mM) a 35 °C durante 24 h.

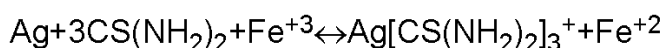
20 **[0045]** Los parámetros de referencia, en la búsqueda de las condiciones óptimas del procedimiento para la extracción de plata mediante lixiviación se pueden buscar en estudios realizados sobre lixiviación de oro, un metal que tiene un comportamiento en solución que es muy similar al de la plata y para el cual se están estudiando procedimientos alternativos a la cianuración.

25 **[0046]** El estudio de Vinh Hung Ha, y col., 2009, en particular, se llevó a cabo sobre la lixiviación de oro de PCB en una solución tiosulfato-cobre-amoníaco. Las condiciones más adecuadas para esta disolución se definieron como $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ - CuSO_4 - $(\text{NH}_4)^+$ (0,12 M-20 mM-0,2 M) durante 2 h a 25 °C, informando un porcentaje de oro extraído del 98 %.

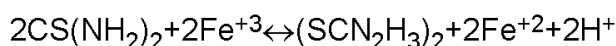
30 **[0047]** Como se ha dicho, para superar los problemas causados por el uso de cianuro para la lixiviación de plata, se evaluó el uso de tiosulfato, que es un reactivo no tóxico y de bajo coste. Aunque con este reactivo se obtienen grados muy elevados de recuperación del metal, es necesario utilizar una elevada cantidad del mismo, demostrando, en su conjunto, un procedimiento económicamente gravoso.

35 **[0048]** El uso de tiourea para la lixiviación de oro se ha tenido ampliamente en cuenta debido a la rápida tasa de disolución de plata en este disolvente, su bajo precio y, obviamente, su menor impacto ambiental en comparación con el cianuro. Dado que la tiourea es un compuesto inestable y fácilmente descomponible en solución alcalina, la reacción debe tener lugar en un entorno ácido. Para este fin, muchos investigadores sugieren la adición de ácido sulfúrico en la mezcla de reacción. Además, los iones Fe^{+3} se utilizan como agentes oxidantes.

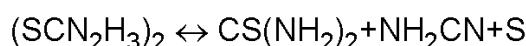
[0049] El complejo de reacciones que muestran la extracción de plata en una solución ácida de tiourea, es el siguiente:



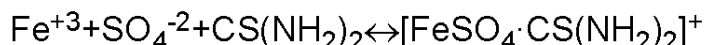
45 **[0050]** La tiourea es fácilmente oxidable por el ion férrico en solución ácida; por lo tanto, se produce disulfuro de formamidina:



50 **[0051]** El disulfuro de formamidina no es estable en solución ácida y se descompone irreversiblemente para producir azufre elemental y cianamida:



55 **[0052]** La tiourea también se pierde debido a la formación de un complejo estable de sulfato férrico:



[0053] Las WPCB (placas de circuito impreso de desecho) utilizadas como sustrato para la recuperación de paladio también se utilizan ampliamente para extraer de ellas otros metales tales como oro y plata.

5

[0054] La investigación llevada a cabo por A. Behnamfard y col., 2013, sobre la extracción de PCB, ha llevado a la identificación de una solución de lixiviación optimizada para la extracción de plata caracterizada por los siguientes reactivos y variables de procedimiento: tiourea- Fe^{+3} - H_2SO_4 (20 g/l-6 g/l-10 g/l) en agua desionizada con pH ácido, temperatura de 25 °C, tiempo de contacto de 3 h, recuperación de plata del 71 %. Las muestras utilizadas fueron molidas y trituradas, después de la separación previa de los componentes a base de aluminio y electrónicos.

10

[0055] El estudio sobre la recuperación de plata a partir de PCB realizado por Li Jing-Ying, y col., 2011, definió la siguiente composición de la solución de lixiviación: tiourea- Fe^{+3} - H_2SO_4 , 24 g/l-0,6 %-0,5 M. La temperatura se fijó a 25 °C y el tiempo de lixiviación a 2 h. En estas condiciones, se logró una extracción de plata del 50 %. También en este caso las muestras fueron molidas y privadas de los componentes electrónicos.

15

[0056] Como ya se mencionó, algunos parámetros de primera aproximación, en la búsqueda de las condiciones óptimas del procedimiento para la extracción de plata se pueden buscar en estudios realizados sobre lixiviación de oro a través de una solución de lixiviación a base de tiourea. La investigación llevada a cabo por I. Birloaga, y col., 2012, se refiere al procedimiento de lixiviación tanto de las WPCB (con un contenido de metales de aproximadamente el 30 %) para recuperar el oro contenido en ellas como de los pines retirados manualmente de las CPU informáticas. La solución de lixiviación se preparó con tiourea- Fe^{+3} - H_2SO_4 , 20 g/l-6 g/l-10 g/l durante 3,5 h a 25 °C. Los rendimientos en oro lixiviado fueron, respectivamente, para los dos sustratos, 82 % y 69 %.

20

[0057] El aumento del coste de la plata ha estimulado la búsqueda de sustratos de los que recuperar este metal. En el estudio de A. Khaleghi, y col. se prevé recuperar plata de un limo de ánodo que contiene aproximadamente 5,4 % de Ag. La solución utilizada para este fin estaba constituida por ácido sulfúrico y ácido nítrico a una temperatura de 90 °C durante 3 h, con una recuperación de aproximadamente el 96 % de la plata inicialmente presente en la muestra.

25

30

[0058] Un disolvente más tradicional para la lixiviación de plata es el ácido nítrico. Hay varios informes en la bibliografía donde se utilizó un medio de lixiviación con una base constituida por este ácido para la recuperación de plata de sustratos de diversa naturaleza. La reacción que muestra la extracción de plata por ácido nítrico es la siguiente:



35

[0059] En la tabla 2 a continuación se resumen los datos resultantes de la búsqueda realizada en la bibliografía, para lixiviación de plata:

40

Tabla 2 - Estado de la técnica de la lixiviación de Ag

Documento	Sustrato	Reactivos	Concentración	T (°C)	t (h)	rec. Ag %
1	PCB	1ª etapa: H_2SO_4 - H_2O_2	2 M-20 % en vol (35 %)	25	3	0,86
		2ª etapa: H_2SO_4 - H_2O_2	2 M-20 % en vol (35 %)	25	3	11,37
		3ª etapa: tiourea- Fe^{+3} - H_2SO_4	20 g/l-6 g/l-10 g/l	25	3	71,36
2	Mineral	Tiosulfato- CuSO_4	0,15 M-0,076 M	-	2	60
3	Limo de ánodo	HNO_3	4 M	90	3	96,25
4	PCB	Tiourea- Fe^{+3} - H_2SO_4	24 g/l-0,6 %-0,5 M	25	2	50
5	Ag_2S	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ - CuSO_4	0,125 M-am. tot. 0,35 M+10 mM	35	24	Ag
6	Plata	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ - CuSO_4 - $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$ -EDTA	0,1 M-0,05 M-0,6 M- 1,25·10 ⁻⁴ M	25		≈100
7	PCB	$(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$ - CuSO_4 - $(\text{NH}_4)^+$	0,12 M-20 mM-0,2 M	25	2	98 Au
8	Pines 30 % en peso	Tiourea- Fe^{+3} - H_2SO_4	20 g/l-6 g/l-10 g/l	25	3,5	82,1
	Au					Au
	PCB	Tiourea- Fe^{+3} - H_2SO_4	20 g/l-6 g/l-10 g/l	25	3,5	69 Au
9	PDP	HNO_3	5,5M	60	1	90

Documento	Sustrato	Reactivos	Concentración	T (°C)	t (h)	rec. Ag %
10	Ag ₂ S	HNO ₃	284 g/l	150	1	96,1
11	Mineral	HNO ₃	0,65M	130	1,5	100
12	STVB	HNO ₃	5 M	70	2	68

- 1) Desarrollo de procedimientos para la recuperación de cobre y metales preciosos de placas de circuitos impresos de desecho con énfasis en lixiviación y precipitación de paladio y oro. Behnamfard, 2013.
- 2) Recuperación de plata de relaves de flotación de plomo/zinc por lixiviación de tiosulfato. Chieng, Pau, 2006.
- 5 3) Recuperación de Ag del limo del ánodo de cobre por lixiviación ácida a presión atmosférica para sintetizar nanopartículas de plata. Atefeh Khaleghi, 2013.
- 4) Tiourea lixivando oro y plata de las placas de circuitos impresos de los teléfonos móviles usados. Li Jing-ying, 2011.
- 5) Lixiviación de sulfuro de plata con tiosulfato en presencia de aditivos: Cobre-Amoniaco. Deutsch, 2013.
- 6) Un estudio cinético-termodinámico de lixiviación de plata en soluciones tiosulfato-cobre-amoniaco-EDTA. Puente-Siller, 2012.
- 10 7) Lixiviación con tiosulfato de oro de teléfonos móviles usados. Vinh Hung Ha, 2009.
- 8) Estudio sobre la influencia de diversos factores en el procesamiento hidrometalúrgico de placas de circuitos impresos de desecho para la recuperación de cobre y oro. Birloaga, 2012.
- 9) Lixiviación con ácido nítrico de metales comunes de desechos de electrodos de desechos de PDP (panel de visualización de plasma) y recuperación del contenido de rutenio de residuos lixiviados. Jae Woo Ahn, 2010.
- 15 10) Lixiviación con ácido nítrico de precipitados de sulfuro de plata. Holloway, 2003
- 11) Lixiviación a presión de un concentrado de plomo-zinc-plata con ácido nítrico a temperaturas moderadas entre 130 y 170 °C. Zarate-Gutierrez, 2009.
- 12) Tratamiento de placas de TV de chatarra (STVB) mediante lixiviación con ácido nítrico. Ahmet Deniz Bas, 2013.

20

Funcionamiento del procedimiento

[0060] A diferencia de lo que se conoce hasta ahora, la tarea preestablecida es definir un procedimiento en el que una etapa de lixiviación de las muestras de membrana sólida para la recuperación de paladio y plata sin dañar el sustrato metálico de la membrana es seguida por un tratamiento de los licores de lixiviación para obtener un fertilizante comercializable.

25

[0061] El alcance de la invención se define en las reivindicaciones adjuntas.

[0062] La descripción de la invención se entenderá mejor con referencia a los dibujos adjuntos, que ilustran, solamente a modo de ejemplo no limitativo, una realización preferida de la misma. En los dibujos:

- la figura 1 es un diagrama de bloques del procedimiento;
- la figura 2 muestra el reactor de lixiviación agitado magnéticamente termostatzado;
- 35 la figura 3 muestra el diagrama del tratamiento del licor de lixiviación (LL);
- la figura 4 muestra el bloque de lixiviación;
- la figura 5 muestra la muestra L1 después del tratamiento;
- la figura 6 muestra la muestra L2 después del tratamiento;
- la figura 7 muestra la muestra L2 analizada bajo el microscopio electrónico de barrido (SEM).
- 40 la figura 8 muestra el residuo sólido L2 analizado bajo el SEM;
- la figura 9 muestra el residuo sólido L2 analizado bajo el SEM;
- la figura 10 muestra la muestra L3 después del tratamiento;
- la figura 11 muestra la muestra L5 después del tratamiento;
- la figura 12 muestra una muestra de membrana después de la lixiviación con solución de HNO₃ 2 M (L6);
- 45 la figura 14 muestra la composición de la sección más superficial de la muestra L6;
- la figura 15 muestra la composición de la sección menos superficial de la muestra L6;
- la figura 16 muestra la superficie de la muestra de membrana después de la lixiviación L7;
- la figura 17 muestra la composición de la muestra L7 - Mapa 1;
- la figura 18 muestra la imagen SEM de la muestra L7 - Mapa 1;
- 50 la figura 19 muestra la composición de la muestra L7 - Mapa 2;
- la figura 20 es la imagen SEM de la muestra L7 - Mapa 2;
- la figura 21 muestra la composición del residuo sólido de la muestra L7;
- la figura 22 muestra la imagen SEM del residuo sólido de la muestra L7;
- la figura 23 muestra la superficie de la muestra de membrana después de la lixiviación 8;
- 55 la figura 24 muestra la composición de la muestra L8 después de la investigación SEM;
- la figura 25 muestra la imagen SEM de la muestra L8;
- la figura 26 muestra la composición del residuo sólido 1 de la muestra L8;
- la figura 27 muestra la imagen SEM del residuo sólido 1 de la muestra L8;
- la figura 28 muestra la composición del residuo sólido 2 de la muestra L8;

la figura 29 muestra la imagen SEM del residuo sólido de la muestra L8;
 la figura 30 muestra el efecto del pH en la concentración de Ag, Fe y Pd en el filtrado antes de la evaporación;
 la figura 31 muestra la cinética de la adsorción de Pd del licor de lixiviación con carbono y
 la figura 32 muestra los precipitados obtenidos después del tratamiento con carbono, CaCO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$.

5

[0063] Con referencia a la figura 1, se propone un diagrama de flujo de bloques (BFD) del procedimiento que forma el objeto de la invención, que consiste sustancialmente en:

10 una primera etapa de lixiviación LA donde la muestra sólida obtenida del módulo de membrana se lixivia en un disolvente ácido para permitir la disolución máxima de plata y paladio y la disolución mínima de hierro, que es un índice de deterioro del sustrato metálico, para obtener una muestra de membrana tratada en la que el daño al sustrato metálico es insignificante; y

una segunda etapa donde el licor de lixiviación se trata para obtener nitrato de calcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$, después de la eliminación tanto de Pd como de las sales de Ag y Fe presentes.

15

[0064] A continuación se describe el procedimiento experimental que ha permitido identificar las condiciones más adecuadas para la recuperación del sustrato de las membranas metálicas.

[0065] Este procedimiento consistió en las siguientes etapas:

20

1) caracterización de las muestras: disolución de las muestras con un digestor de microondas (Milestone-microwave laboratory system-ETHOS 900-microwave labstation) seguida de análisis de la solución mediante espectroscopia de absorción atómica (AAS) (AAS-ANALYTIKJENA-contrAA 300);

2) lixiviación Pd/Ag: pruebas de lixiviación utilizando diferentes soluciones;

25

3) análisis AAS del medio de lixiviación después de la prueba de lixiviación;

4) análisis vía SEM (Zeiss Auriga en el Centro de Investigación de Nanotecnologías para Ingeniería de la Universidad La Sapienza de Roma CNIS) de los residuos sólidos de las muestras, después de la prueba de lixiviación y

30

5) tratamiento del LL para la eliminación de nitratos de Fe, Ag y Pd para obtener el fertilizante C_A (NO_3)₂ (comercializable).

[0066] Con el fin de cuantificar el contenido de metales de interés en las muestras, las pruebas se realizaron en un mineralizador probando varios tipos de solución de digestión con las siguientes condiciones:

35

- Temperatura: 220 °C;
- Potencia; 1000 W;
- Tiempo para cada ciclo en el mineralizador: 30 min.

[0067] La digestión de la muestra con aqua regia y peróxido de hidrógeno produjo la disolución completa de la muestra (se realizaron tres pruebas en serie sobre el residuo sólido de la muestra original), obteniéndose así los siguientes resultados:

40

- 3,93 mg de Pd/g de muestra;
- 0,67 mg de Ag/g de muestra.

45

Prueba de lixiviación

[0068] La prueba de lixiviación se llevó a cabo en una muestra en la que la superficie del sustrato de acero se protegió con resina epoxi para permitir que el agente de lixiviación atacara exclusivamente la membrana de Pd/Ag, afectada por la disolución. Se utilizó un reactor por lotes con cubierta agitada magnéticamente. El reactor se conectó a un termostato para la regulación de la temperatura, utilizando agua destilada como fluido de servicio. La agitación estaba garantizada a través de un agitador magnético de 2 cm de longitud.

50

[0069] En la figura 2 se representa el reactor de lixiviación utilizado durante la prueba de lixiviación, provisto del agitador magnético y conectado al baño termostático.

55

[0070] La muestra se fijó a un soporte en forma de L por medio de un alambre de teflón. Además, el reactor se taponó para evitar cualquier posible evaporación y fuga de disolvente.

60

[0071] La experimentación de laboratorio se llevó a cabo para la identificación de un medio de lixiviación que permitiría la máxima disolución de paladio y plata (cuantificada a través de la medición de la concentración de los dos metales en la solución al final de la prueba y validada por análisis SEM) y que, sobre todo, no dañaría el sustrato metálico (aspecto cuantificado por minimización del hierro disuelto).

65

[0072] El análisis morfológico preliminar de las muestras del módulo de membrana reveló la presencia de

discontinuidades en la capa selectiva de paladio y plata, que expuso en algunos puntos la barrera intermetal de titanio y el sustrato metálico al entorno externo. Este hecho reveló que inevitablemente podrían crearse áreas de contacto entre el acero y el medio de lixiviación.

5 **[0073]** Las condiciones del medio de lixiviación que permitieron alcanzar el objetivo preestablecido fueron las siguientes:

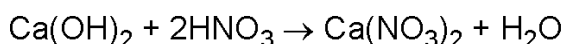
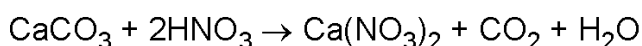
- solución acuosa: 3 M de HNO₃ + 1 % en vol de H₂O₂ (30 % en vol);
- tiempo de contacto entre el sólido y el medio de lixiviación: 3 h 30 min;
- 10 • temperatura: 60 °C;
- velocidad de agitación del imán: 300 rpm.

[0074] El peso de la muestra sometida a dicha prueba fue de 9,4 g, y el volumen de solución utilizado fue de 160 ml. En estas condiciones los rendimientos de disolución de paladio y plata fueron, respectivamente, 42,6 % y 72,5 %
15 %, mientras que el hierro y el titanio en el medio de lixiviación fueron, respectivamente, aproximadamente 0,7 % y 89,8 % de la cantidad total inicialmente presente.

Tratamiento del licor de lixiviación (LL)

20 **[0075]** El objetivo final es obtener nitrato de calcio Ca(NO₃)₂, que se puede utilizar tanto como fertilizante, constituyendo, de hecho, un recurso de dos nutrientes, calcio y nitrógeno, como en pretratamientos de agua para evitar la emisión de malos olores.

[0076] Tanto el carbonato de calcio como la sosa se pueden utilizar para neutralizar el ácido nítrico y para
25 obtener el fertilizante Ca(NO₃)₂ como lo demuestran las siguientes reacciones:



[0077] A partir de los diversos sistemas analizados, se encontró que el mejor era el que se muestra en la figura
3.

30

[0078] Este procedimiento contempla las etapas que se enumeran a continuación.

1. Tratamiento con carbono a 20 °C: este tratamiento es necesario para la eliminación del Pd presente en el LL en la medida en que no se pueda eliminar con los tratamientos con CaCO₃ y Ca(OH)₂. En un reactor por lotes, la cantidad
35 necesaria de carbono y el LL a tratar se introducen y se mantienen bajo agitación por medio de un agitador magnético a la temperatura constante de 20 °C.

2. Neutralización con CaCO₃ a 50 °C: este tratamiento es necesario para la eliminación de nitratos de Fe y Ag por precipitación, y las reacciones que tienen lugar, a diferentes valores de pH, en el LL se dan en la tabla 3 a continuación.

40

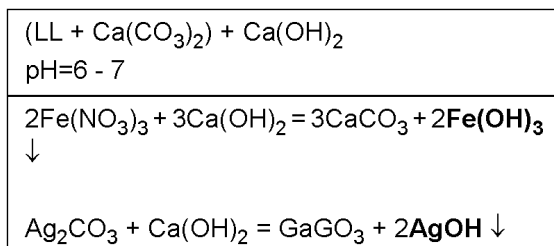
Tabla 3 - Neutralización del LL con CaCO₃ como reactivo

LL + Ca(CO ₃) ₂ pH=0.1 -6
Fe(NO ₃) ₃ + CaCO ₃ → Ca(NO ₃) ₂ + CO ₂ ↑ + FeO
3 FeO + 10 HNO ₃ → 3 Fe(NO ₃) ₃ + 5 H ₂ O + NO
AgNO ₃ + CaCO ₃ → Ca(NO ₃) ₂ + Ag ₂ CO ₃ ↓
Ag ₂ CO ₃ + 2 HNO ₃ = 2 AgNO ₃ + CO ₂ ↑ + H ₂ O
Pb(NO ₃) ₄ + 2CaCO ₃ ≠
2HNO ₃ + CaCO ₃ → Ca(NO ₃) ₂ + CO ₂ ↑ + H ₂ O

3. Ajuste del pH con Ca(OH)₂ al 10 %: esto es necesario para llevar los valores de pH de nuevo a valores cercanos a 7 para permitir la precipitación adicional de los compuestos a base de Fe y a base de Ag y para neutralizar la solución
45 (no se pudo utilizar un compuesto final que tiene un pH ácido). En la tabla 4 a continuación se muestran las reacciones

que se producen en el LL.

Tabla 4 - Reacciones que se producen en el LL



5

4. Filtrado: con esta etapa se obtiene la separación del lodo, constituido principalmente por los precipitados metálicos, del líquido.

5. Evaporación a 100 °C: esta es la última etapa en la que se obtiene el compuesto final deseado $Ca(NO_3)_2$.

10

Balances de materia - Solución óptima

[0079] En la tabla 5 a continuación se muestran los balances de materia con respecto a la prueba que ha permitido obtener el mejor rendimiento de disolución de paladio y plata, minimizando la disolución de hierro (un índice de deterioro del sustrato metálico, cuya recuperación representa el objetivo principal del procedimiento). Las condiciones óptimas de lixiviación, ya analizadas en la sección con respecto a las pruebas de lixiviación, se describirán con más detalle en la siguiente sección con respecto a la solución óptima identificada.

15

[0080] Además, se describe el bloque de lixiviación (figura 4) con las corrientes en la entrada y salida de dicha etapa, a la que se hará referencia en la tabla 5 a continuación.

20

Tabla 5 - Balances de materia

Corriente n.º	Nombre de la corriente	Cantidad (g)	Composición (g)	Notas	
(1)	Sólido de entrada	9,4	Pd (g)	0,037	3,93 mg de Pd/g de muestra
			Ag (g)	0,006	0,67 mg de Ag/g de muestra
			Ti (g)	0,007	0,75 mg de Ti/g de muestra
			Fe (g)	6,157	653,9 mg de Fe/g de muestra
(2)	Solución de lixiviación	173,42	HNO ₃ * (g)	46,2	
			H ₂ O ₂ ** (g)	1,824	
			H ₂ O dest. (g)	125,4	
(3)	Licor de lixiviación (LL)	173,49	Pd (mg/l)	93,59	Pd disuelto 42,6 %
			Ag (mg/l)	26,98	Ag disuelto 72,5 %
			Ti (mg/l)	37,81	Ti disuelto 89,8 %
			Fe (mg/l)	261,7	Fe disuelto 0,7 %
(4)	Muestra tratada	9,35	Pd (g)	0,022	
			Ag (g)	0,002	
			Ti (g)	0,001	
			Fe (g)	6,115	

* Solución al 65 % en peso de HNO₃

** Solución al 30vol % en vol de H₂O₂

Ejemplos

25

[0081] La búsqueda bibliográfica preliminar ha permitido definir las soluciones iniciales para la lixiviación de los metales de interés (paladio y plata) para la campaña de experimentación de laboratorio:

- Disolución de paladio: HCl+H₂O₂ en H₂O destilada;
- Disolución de plata: (NH₄)₂S₂O₃, CuSO₄, (NH₄)₂SO₄, NH₄OH, H₂O destilada; (NH₂)₂CS, Fe₂SO₄, H₂SO₄, H₂O destilada. 2

30

[0082] La tabla 6 a continuación muestra las condiciones de algunas pruebas de lixiviación que se han llevado a cabo.

Tabla 6 - Soluciones de lixiviación probadas

Prueba	Reactivos	Cantidad	Muestra (g)	Volumen (ml)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
L1	HCl (37 % en peso.) H ₂ O ₂ (30 % en vol)	37 ml 1,3 ml	8,98	150	60	3
L2	HCl (37 % en peso.) H ₂ O ₂ (30 % en vol)	14,75 ml 1,5 ml	9,7403	150	60	3
L3	(NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ (99 %) (NH ₄) ₂ SO ₄ (99 %) CuSO ₄ anhidro NH ₄ OH (30 %)	6,6 g 14,9 g 2,4 g 5 ml	8,0699	150	25	0,5
L4	Tiourea (99 %) Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O H ₂ SO ₄ (96 % en peso)	3,6 g 0,93 g 4,1 ml	8,3224	150	25	0,5
L5	Tiourea (99 %) Fe ₂ (SO ₄) ₃ ·5H ₂ O H ₂ SO ₄ (96 % en peso)	3,6 g 0,88 g 4,2 ml	10,124	150	32,2	2

[0083] Después de la prueba de lixiviación, todas las muestras líquidas del medio de lixiviación, extraídas a 5 diversos intervalos desde el inicio de la prueba, se analizaron mediante AAS, y las muestras sólidas residuales se sometieron a análisis SEM para la evaluación cualitativa de los elementos presentes en la superficie de las muestras después de la lixiviación.

Lixiviación con ácido clorhídrico

10

[0084] Durante las pruebas de lixiviación con ácido clorhídrico, se extrajeron algunas muestras del medio de lixiviación y se analizaron mediante AAS, produciendo los resultados que aparecen en la tabla 7 a continuación.

Tabla 7 - Lixiviación a base de ácido clorhídrico

15

L1 (HCl(37 % en peso)=37 ml; H₂O₂ (30 % en vol)=1,3 ml)		
Tiempo	Pd mg/l	Fe mg/l
1 h	1,5	437
2 h	2,2	-
3 h	1,3	1816
L2 (HCl(37 % en peso)=14,75 ml; H₂O₂ (30 % en vol)=1,5 ml)		
Tiempo	Pd mg/l	Fe mg/l
1 h	1,2	464
2 h	0	543
3 h	0	565

[0085] Los rendimientos de disolución de las pruebas L1 y L2 fueron <1 %.

20 **[0086]** Después de las pruebas de lixiviación, la muestra de membrana tratada se analizó mediante SEM. Los resultados para la lixiviación L1 se muestran en la figura 5 y en la tabla 8.

Tabla 8 - Análisis SEM de la muestra L1

Elemento	C no n (% en peso)	Error (% en peso)
Oxígeno	33,83	4,46
Carbón	4,79	1,05
Silicio	5,22	0,27

Aluminio	1,36	0,11
Hierro	30,36	1,68
Potasio	2,71	0,16
Cromo	2,22	0,20
Azufre	0,92	0,08
Cloro	0,38	0,06
Magnesio	0,69	0,08
Sodio	0,78	0,10
Níquel	6,20	1,21
Calcio	0,88	0,09
Paladio	0,10	0,04
Total	90,44	

[0087] Este experimento se llevó a cabo con ácido clorhídrico en alta concentración. Durante la prueba, se observó la presencia de desprendimiento del recubrimiento metálico en el medio de lixiviación después de un corto tiempo desde el inicio de la prueba. Esta observación fue confirmada por los resultados del análisis SEM, que reveló la ausencia casi completa de paladio y plata en la superficie de la muestra, y por los resultados del análisis AAS, que reveló una concentración muy alta de hierro en solución.

[0088] La prueba realizada con la muestra tratada en la prueba L2 condujo a los resultados que aparecen en la figura 6.7 y en la tabla 9.

10

Tabla 9 - Análisis SEM de la muestra L2

Elemento	C no n. (% en peso)	Error (% en peso)
O	29,19	3,77
Fe	26,31	1,41
C	5,57	1,10
Cr	9,06	0,47
Cl	4,97	0,22
Si	2,79	0,16
Ni	2,19	0,53
Mo	1,95	0,13
Ca	0,41	0,06
Mg	0,23	0,05
Al	0,10	0,04
Total	82,77	

[0089] Esta lixiviación se llevó a cabo con una solución agresiva de ácido clorhídrico pero con una menor concentración de reactivo en comparación con la prueba L1. Sin embargo, también en este caso, se encontró la presencia de algún desprendimiento del recubrimiento de membrana que expuso el sustrato metálico permitiendo así que la solución de lixiviación atacara preferentemente el sustrato en lugar del residuo sólido de membrana y titanio en solución.

[0090] Los fragmentos sólidos acumulados en el medio de lixiviación se separaron de la solución mediante filtración con filtro de vacío. A continuación, se secaron en un horno y finalmente se analizaron con un microscopio electrónico de barrido para obtener los resultados que aparecen en las figuras 8 y 9.

[0091] Con los resultados obtenidos de la lixiviación de paladio se estimó que la lixiviación con ácido clorhídrico causó un desprendimiento del recubrimiento Pd/Ag y de la capa TiN de la superficie de la muestra. En particular, se observó que la capa de TiN se había mantenido adherente sobre la membrana en lugar de sobre el sustrato metálico.

[0092] Esta exfoliación "expuso" el sustrato, haciéndolo preferentemente sujeto al ataque de la solución de lixiviación a base de cloro. Esto se destaca por la baja concentración de paladio en solución y por la alta cantidad de hierro disuelto.

30

[0093] Este medio de lixiviación se consideró inapropiado: de hecho, el objetivo principal del procedimiento es eliminar el recubrimiento dañado de paladio y plata, manteniendo intacto el sustrato y adecuado para la posterior deposición de los metales nobles.

35 Lixiviación con tiosulfato y tiourea

[0094] La tabla 10 a continuación muestra los resultados de AAS de las pruebas realizadas utilizando tiourea y tiosulfato para permitir la disolución de plata.

Tabla 10 - Lixiviación a base de tiourea y solución de tiosulfato

L3 ((NH₄)₂S₂O₃ (99 %)=6,6 g; (NH₄)₂SO₄ (99 %)=14,9 g; CuSO₄ anhidro=2,4 g; NH₄OH(30 %)=5 ml)		
Tiempo	Ag mg/l	Fe mg/l
10 min	1,4	0
20 min	0,7	0
30 min	0,2	0,3
L4 (tiourea(99 %)=3,6 g; Fe₂(SO₄)₃·5H₂O=0,93 g; H₂SO₄ (96 % en peso)=4,1 ml)		
Tiempo	Ag mg/l	Fe mg/l
10 min	0,5	1920
20 min	0,5	1991
30 min	0,5	2056
L5 (tiourea(99 %)=3,6 g; Fe₂(SO₄)₃·5H₂O=0,88 g; H₂SO₄ (96 % en peso)=4,2 ml)		
Tiempo	Ag mg/l	Fe mg/l
1 h	0	-
2 h	0,3	-

[0095] El rendimiento de disolución de Ag en la prueba L3 fue inferior al 5 %, mientras que el rendimiento de disolución de Ag en las pruebas L4 y L5 fue inferior al 2 %.

[0096] Los resultados de lixiviación con tiosulfato (L3) se muestran en la figura 10 y en la tabla 11.

Tabla 11 - Análisis SEM de la muestra L3

Elemento	C no n. (% en peso)	Error (% en peso)
Oxígeno	27,33	3,64
Carbón	19,87	2,76
Silicio	6,69	0,32
Paladio	12,12	0,47
Azufre	4,44	0,20
Magnesio	3,94	0,24
Calcio	1,56	0,12
Aluminio	0,49	0,06
Plata	2,49	0,14
Cobre	4,03	0,76
Hierro	0,27	0,10
Total	83,22	

[0097] La prueba L3 se llevó a cabo utilizando un medio de lixiviación a base de tiosulfato de amonio. También para esta muestra, el análisis después del tratamiento reveló la permanencia de Pd y Ag en la superficie. Esto reveló una insuficiencia del medio de lixiviación para la disolución de los metales de interés. Además, se encontraron pequeñas áreas de hierro expuestas distribuidas sobre la superficie de la muestra. Este aspecto puede atribuirse tanto a un fenómeno de disolución localizada que expuso algunas áreas del sustrato metálico como a la presencia de discontinuidades superficiales ya existentes en la muestra antes del tratamiento.

[0098] La figura 11 y la tabla 12 muestran un ejemplo de análisis SEM de una muestra atacada con una solución a base de tiourea (L5).

Tabla 12 - Análisis SEM de la muestra L5

Elemento	C no n. (% en peso)	rror(% en peso)
Oxígeno	1,87	04
Carbón	7,38	45

Silicio	34	31
Paladio	1,18	54
Azufre	97	19
Magnesio	08	20
Calcio	02	14
Aluminio	39	05
Hierro	02	19
Plata	73	15
Titanio	42	07
Total	3,40	

[0099] Esta prueba de disolución se llevó a cabo con una solución a base de tiourea en un entorno ácido. Como muestran los resultados del análisis SEM, el paladio y la plata permanecieron uniformemente distribuidos sobre la muestra incluso después del tratamiento. Esta consideración, apoyada por los resultados del análisis de AAS, mostró que esta solución de lixiviación no resultó eficaz para el fin perseguido.

[0100] En la disolución de plata con reactivos no convencionales, como tiosulfato y tiourea, el análisis SEM confirmó la presencia de la membrana Pd/Ag en la muestra incluso después del tratamiento de lixiviación. Este análisis cualitativo sirve como una confirmación adicional del hecho de que las soluciones de lixiviación hasta ahora probadas disuelven una cantidad muy pequeña de plata.

[0101] La presencia de precipitados en las pruebas de disolución podría indicar un mayor desprendimiento del recubrimiento con respecto a lo que puede deducirse de los resultados del análisis de AAS. Sin embargo, este material desprendido permanece sólido sin lograr disolver más en el medio de lixiviación.

Lixiviación con ácido nítrico

[0102] Las pruebas realizadas con ácido nítrico como agente de lixiviación permitieron obtener los mejores rendimientos de disolución de los metales de interés, paladio y plata, y alcanzar el objetivo principal del procedimiento de lixiviación, a saber, la minimización de la disolución de hierro, un índice de daño insignificante al sustrato metálico.

[0103] En la tabla 13 a continuación se muestran los resultados de algunas pruebas de lixiviación realizadas utilizando ácido nítrico como agente de lixiviación.

Tabla 13 - Pruebas experimentales con ácido nítrico

Prueba	Reactivos	Cantidad (ml)	Muestra (g)	Volumen (ml)	Temperatura (°C)	Tiempo (h)
L6	HNO ₃ (65 % en peso)	20,8	6,35	150	60	3,5
	H ₂ O ₂ (30 % en vol)	1,5				
L7	HNO ₃ (65 % en peso)	33	9,42	160	60	3,5
	H ₂ O ₂ (30 % en vol)	1,6				
L8	HNO ₃ (65 % en peso)	41,5	5,70	150	60	2
	H ₂ O ₂ (30 % en vol)	1,5				

[0104] La tabla 14 a continuación muestra los resultados de AAS de los experimentos L6, L7, L8 (realizados, respectivamente, con soluciones 2 M, 3 M y 4 M de HNO₃).

Tabla 14 - Resultados de AAS para pruebas con ácido nítrico

L6 (HNO₃ 2 M)			
Tiempo	Pd mg/l	Ag mg/l	Fe mg/l
30 min	0,0752	-	83,89
1 h	0,2312	-	133,1
2 h	0,9562	-	204,5
3 h	2,927	1,264	258,3
L7 (HNO₃ 3 M)			
Tiempo	Pd mg/l	Ag mg/l	Fe mg/l
30 min	4,33	0	74,77
1 h	17,66	4,178	139

2 h	40,5	13,41	183,9
3 h	79,9	22,91	240,1
3,5 h	93,59	26,98	261,7
L8 (HNO₃ 4 M)			
Tiempo	Pd mg/l	Ag mg/l	Fe mg/l
30 min	10,83	3,92	102
1 h	32,02	10,96	151,3
2 h	44,59	14,77	222,1

[0105] Los rendimientos de disolución al final de las pruebas fueron:

- 5
- Lixiviación L6: disolución de paladio 1,9 % y disolución de plata 4,7 %;
 - Lixiviación L7: disolución de paladio 42,6 % y disolución de plata 72,5 %;
 - Lixiviación L8: disolución de paladio 31,4 % y disolución de plata 61,5 %.

Lixiviación L6: HNO₃ 2M

10

[0106] Las figuras 12 y 13 muestran, respectivamente, la superficie de la muestra después de la lixiviación L6 y el análisis SEM.

[0107] El análisis SEM de esta muestra reveló la presencia de áreas distintas (como puede observarse en la figura 13). En primer lugar, en la figura 14 y en la tabla 15 a continuación se muestra la composición del área más superficial.

Tabla 15 - Composición de la sección más superficial de la muestra de lixiviación L6

Elemento	C no n. (% en peso)	Error (% en peso)
Oxígeno	26,08	6,54
Carbón	13,14	3,39
Nitrógeno	1,85	0,85
Paladio	34,98	2,34
Silicio	3,10	0,32
Magnesio	1,68	0,24
Azufre	1,81	0,19
Calcio	0,60	0,11
Titanio	0,38	0,10
Aluminio	0,03	0,06
Níquel	0,30	0,14
Plata	7,36	0,55
Total	92,44	

20 **[0108]** Este análisis mostró la presencia bastante homogénea, en una parte de la superficie de la muestra, de la membrana Pd/Ag. Sin embargo, se encontró un espesor de la membrana más pequeño que el valor inicial, lo que sugiere una disolución parcial de esta capa en la solución de lixiviación.

25 **[0109]** Durante esta prueba, no hubo evidencia de desprendimiento del recubrimiento superficial constituido (como en los otros análisis en los que se utilizó HNO₃, que se describirá en breve) por la membrana Pd/Ag y por la capa TiN. También el análisis de AAS indicó concentraciones más bajas de los metales de interés en solución.

[0110] En la figura 15 y en la tabla 16 a continuación se muestran los resultados del análisis SEM en el área menos superficial de la muestra analizada.

30

Tabla 16 - Composición de la sección menos superficial de la muestra de lixiviación L6

Elemento	C no n. (% en peso)	Error (% en peso)
Oxígeno	15,45	3,94
Hierro	51,75	3,68
Carbón	6,49	2,11

Cromo	13,83	0,99
Silicio	6,10	0,56
Níquel	7,51	0,80
Azufre	1,02	0,13
Paladio	2,46	0,23
Titanio	1,17	0,15
Calcio	0,68	0,11
Total	106,45	

[0111] El análisis SEM de esta zona mostró la presencia del sustrato de acero con un pequeño porcentaje de paladio, evidentemente aún no lixiviado. En esta sección también se encontró la presencia de la barrera intermetal de titanio. Esto puede sugerir que este elemento se mantiene adherido al sustrato de acero, probablemente en virtud de las condiciones menos agresivas con las que se llevó a cabo esta prueba de lixiviación. Esto muestra, de hecho, una diferencia en comparación con la lixiviación con HNO₃ en condiciones más agresivas (3-4 M) descritas a continuación, donde se observó desprendimiento del recubrimiento constituido tanto por la capa de Pd-Ag como por la capa de Ti (destacando una mejor afinidad de la barrera intermetal para la capa selectiva en lugar de para el sustrato metálico).

10 Lixiviación L7: HNO₃ 3M- Solución óptima

[0112] La experimentación de laboratorio se realizó para la identificación de un medio de lixiviación que permitiera la máxima disolución de paladio y plata (cuantificada a través de la medición de la concentración de los dos metales en la solución al final del ensayo y validada por análisis SEM) y que, sobre todo, no dañara el sustrato metálico (aspecto cuantificado por minimización del hierro disuelto).

[0113] El análisis morfológico preliminar de las muestras del módulo de membrana reveló la presencia de discontinuidades en la capa selectiva de paladio y plata, que expuso en algunos puntos la barrera intermetal de titanio y el sustrato metálico al entorno externo. Este hecho reveló que inevitablemente podrían crearse áreas de contacto entre el acero y el medio de lixiviación.

[0114] La mezcla de reactivos que mejor permitió alcanzar el objetivo preestablecido fue la constituida por una solución acuosa 3 M de HNO₃, añadiendo 1 % en vol de una solución al 30 % en vol de H₂O₂.

25 **[0115]** El tiempo de contacto entre el sólido y el medio de lixiviación fue de 3 h 30 min a una temperatura de 60 °C y con una velocidad de agitación del imán de 300 rpm.

[0116] El peso de la muestra sometida a esta prueba fue de 9,4 g, y el volumen de solución utilizado fue de 160 ml. En estas condiciones, los rendimientos de disolución de paladio y plata fueron, respectivamente, 42,6 % y 72,5 %, mientras que el hierro y titanio en el medio de lixiviación fueron, respectivamente, aproximadamente 0,7 % y 89,8 % de la cantidad total inicialmente presente.

[0117] En la tabla 17 a continuación se muestran las condiciones del procedimiento de la prueba que permitieron minimizar el hierro en solución y maximizar el paladio y la plata disueltos.

Tabla 17 - Prueba óptima

Mezcla reactiva		Disolución	Muestra	Temperatura	Tiempo de	Velocidad del
		volumen (ml)	peso	(°C)	contacto (h)	agitador
			(g)			(rpm)
Mezcla	Reactivos	Cantidad	160	9,4	60	3,5
óptima		(ml)				300
	HNO ₃ *		33			
	H ₂ O ₂ **		1,6			
	H ₂ O dest.		125,4			

* solución de HNO₃ al 65 % en peso

** solución de H₂O₂ al 30 % en volumen

[0118] La figura 16 y las figuras 17-20 muestran, respectivamente, la superficie de la muestra después de la lixiviación L7 y dos mapeos de la superficie de la muestra después de la prueba de lixiviación obtenida del análisis SEM.

[0119] Como se puede observar a partir de los resultados del análisis SEM y las observaciones de la superficie de la muestra después de la prueba de disolución, se produjeron desprendimientos sólidos que exfoliaron la membrana. Este fenómeno expuso en algunas zonas el sustrato metálico y en otras la barrera de titanio. La baja concentración de hierro en solución (tabla 14), como se muestra a partir de los resultados del análisis AAS, destaca

cómo la solución a base de ácido nítrico ataca en una medida claramente menor al sustrato de acero en comparación con una solución con la misma concentración de ácido clorhídrico (tabla 7, lixiviación L1).

5 **[0120]** El desprendimiento del recubrimiento superficial se sometió a investigación SEM. Los resultados se proporcionan en las figuras 21 y 22. Los fragmentos analizados bajo el SEM, procedentes de la prueba de lixiviación 11, estaban constituidos sobre todo por la membrana Pd/Ag.

Lixiviación L8: HNO₃ 4M

10 **[0121]** La figura 23 y las figuras 24 y 25 muestran, respectivamente, la superficie de la muestra después de la lixiviación L8 y los resultados del análisis SEM de la muestra después de la prueba.

15 **[0122]** En esta prueba, realizada a una mayor concentración de ácido nítrico (4 M) que en la prueba anterior, se observó un fenómeno más notorio de desprendimiento del recubrimiento y un menor rendimiento de disolución de paladio y plata inicialmente presentes en la muestra. Esto puede sugerir que los fragmentos, una vez separados del sólido, se disuelven con menos facilidad.

20 **[0123]** Estos fragmentos se sometieron a análisis SEM. Los resultados de la investigación se proporcionan en las figuras 26-27.

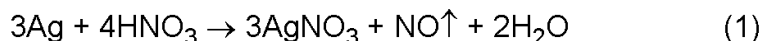
[0124] El residuo sólido está constituido por paladio, plata y titanio: esto destaca cómo la capa de TiN se adhiere con mayor continuidad a la membrana en lugar de al sustrato de acero, en virtud del propio procedimiento de deposición, que, para las muestras tratadas en la presente investigación, consiste en deposición física de vapor (PVD).

25 Absorción de Ag y Pd

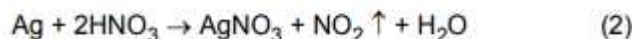
[0125] Entre los diversos metales presentes en las membranas, Ag y Pd son los más reactivos en contacto con el ácido nítrico HNO₃. Durante el procedimiento de lixiviación, los metales reaccionan para formar nitratos metálicos solubles según las reacciones descritas a continuación.

30 **[0126]** La disolución de Ag depende de la concentración de ácido nítrico.

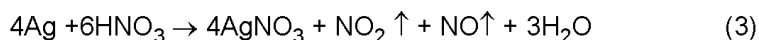
[0127] Para las soluciones de ácido diluido, se obtiene la reacción (1):



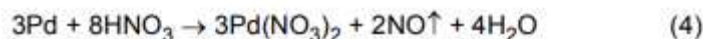
35 **[0128]** En su lugar, para las soluciones concentradas se produce la reacción (2):



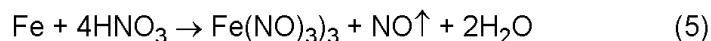
40 **[0129]** But the reaction (3), which is the sum of the two previous reactions, is considered:



45 **[0130]** Palladium Pd, instead, follows the dissolution reaction:



[0131] Instead, for iron (Fe), the following reaction is considered:



50 **[0132]** El titanio es resistente a los ácidos oxidantes en un amplio intervalo de concentraciones y temperaturas. A altas temperaturas es necesario tener en cuenta la corrosión del titanio en función de la pureza del ácido nítrico. Varias especies de metales tales como Si, Cr, Fe o varios iones de metales preciosos (es decir, Pt, Ru), en pequeñas cantidades, tienden a inhibir la corrosión, a altas temperaturas, del titanio en solución de ácido nítrico.

[Resistencia a la corrosión del titanio, www.timet.com]

[0133] El esquema de procedimiento presentado anteriormente contempla el tratamiento con CaCO_3 y Ca(OH)_2 hasta alcanzar un valor de pH de 7. Este, a partir de las diversas pruebas, ha demostrado ser el mejor esquema en 5 términos de rendimiento de $\text{Ca(NO}_3)_2$ obtenido como se muestra en la tabla 18 a continuación.

Tabla 18 - Resultados de los experimentos a diferentes valores de pH

Número	pH	Fe, mg/l	Ag, mg/l	Pd, mg/l	g de $\text{Ca(NO}_3)_2$ por 1 l de LL
LL	0,1	205	17,91	25,62	-
1	0,2	162	2,35	25,62	24
2	4,1	0,218	0,83	25,60	185
3	6,1	0,11	0,44	25,60	169
4	7,1	0,085	0,13	25,59	206
5	10,6	170	0	25,59	188

[0134] El valor óptimo del pH se encuentra en 7, como se muestra también en la figura 30, que destaca la 10 resistencia de Pd al tratamiento.

[0135] Se introdujo en un reactor por lotes una cantidad (25 ml) de LL a tratar, procedente de la etapa de adsorción. La solución se llevó a una temperatura de 50 °C y se mantuvo allí, bajo agitación. Se añadió CaCO_3 sólido, hasta alcanzar una conversión del 100 % (ya no se producía CO_2): cantidad añadida = 3,9 g. A continuación, se añadió 15 Ca(OH)_2 al 10 % a esta solución para alcanzar un pH de 7.

[0136] Para eliminar el Pd del LL antes de la neutralización, se estudió una etapa de adsorción en carbono. La absorción se caracteriza por una alta eficiencia y selectividad. Sin embargo, la implementación industrial requiere sorbentes que tienen un bajo coste y están fácilmente disponibles y se pueden regenerar fácilmente: esta es la razón 20 por la que el carbono natural se estudia como sorbente.

[0137] Es importante determinar la posible formación de complejos en función de la concentración de ácido nítrico HNO_3 :

25 - $\text{C}_{\text{HNO}_3} > 1 \text{ mol/l}$: están presentes complejos $[\text{PdNO}_3]^+$ (monocomplejos)
 - $\text{C}_{\text{HNO}_3} < 1 \text{ mol/l}$: están presentes complejos con fórmula $[\text{Pd(OH)}_n]^{(2-n)+}_{\text{ac}}$ (hidro-oxo-complejos) [P.I. Antyukhin, Sibirskiy Khimicheskiy Zhurnal 1, 21 (1993)]

[0138] Dado que la concentración de ácido nítrico en el LL es de 2,6 mol/l (la concentración inicial de ácido 30 nítrico se calcula mediante titulación con NaOH (0,1 M)), puede concluirse que están ausentes los hidro-oxo-complejos (formas poliméricas) de paladio.

[0139] La concentración de Pd en el LL antes y después de la absorción se determina con el procedimiento de absorción atómica (AA). 35

[0140] Las condiciones estudiadas son:

- reactor por lotes
- 1 g de carbono
- 40 - 50 ml de solución LL
- un agitador magnético termostataado a 20 °C
- equilibrio determinado con la prueba: 2 h

[0141] Los resultados demuestran la eficacia de la eliminación y se dan a continuación (figura 31). 45

Producción de $\text{Ca(NO}_3)_2$

[0142] A continuación, se lleva a cabo la filtración para separar el líquido que contiene el fertilizante $\text{Ca(NO}_3)_2$ del sólido. Se lleva a cabo utilizando papel simple. 50

[0143] El filtrado se lleva a 100 °C para permitir la evaporación del agua y así obtener sólo el fertilizante (líquido), que a continuación se fija en los moldes y se hace solidificar.

[0144] El precipitado que se obtiene después de los tratamientos se representa a continuación (figura 32).

[0145] El valor teórico de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ que se obtiene es de 216,2 g a partir de 1 l de LL. A partir de un análisis de fluorescencia (XRF) se encontró que el compuesto final tiene un contenido de Ca de calcio igual a 98,56 % (p/p) aproximadamente.

Conclusiones

10 **[0146]** Con el fin de identificar las condiciones más adecuadas para la recuperación del sustrato de las membranas metálicas, la primera etapa fue determinar los reactivos y sus composiciones óptimas para la lixiviación de paladio y plata. La planificación de las pruebas de lixiviación fue apoyada por la búsqueda bibliográfica y condujo a la identificación de las siguientes alternativas con respecto a los reactivos que se utilizarán en la lixiviación de los metales:

- 15
- disolución de paladio: $\text{HCl} + \text{H}_2\text{O}_2$ en H_2O destilada;
 - disolución no convencional de plata: $(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$, CuSO_4 , $(\text{NH}_4)_2\text{SO}_4$, NH_4OH , H_2O destilada; $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$, Fe_2SO_4 , H_2SO_4 , H_2O destilada o bien HNO_3 en H_2O destilada;
 - disolución tradicional de plata: $\text{HNO}_3 + \text{H}_2\text{O}_2$ en H_2O destilada; se decidió realizar pruebas con un disolvente más
- 20 tradicional, después de obtener resultados insatisfactorios con las otras soluciones de lixiviación analizadas.

[0147] La elección dirigida a reactivos como el tiosulfato y la tiourea está motivada por la tendencia de los últimos estudios, según la cual los reactivos contaminantes como los cianuros, utilizados habitualmente para la disolución de Au y Ag, se sustituyen por sustancias más respetuosas con el medio ambiente. En el transcurso de las pruebas con dichos disolventes no convencionales, sin embargo, se obtuvieron rendimientos de disolución bastante

25 bajos. Esto ha motivado la elección de utilizar, en la experimentación, disolventes más tradicionales para la lixiviación de plata, como HNO_3 , y a continuación probar su eficacia también para la lixiviación de paladio.

[0148] A partir de los resultados de rendimiento de extracción de paladio y plata, estimados mediante análisis AA y análisis SEM de las muestras sometidas a lixiviación (que son estrictamente cualitativas ya que se refieren a una pequeña porción de muestra), se realizaron las evaluaciones que se enumeran a continuación.

30

- Las pruebas de extracción de paladio con las soluciones con concentraciones más altas de ácido clorhídrico mostraron desprendimiento del recubrimiento Pd/Ag y de la capa TiN de la superficie de la muestra. En particular, se observó cómo la capa de nitruro de titanio permanecía adherida a la membrana en lugar del sustrato de acero, en virtud del procedimiento de deposición de estas capas sobre el propio sustrato. Esta exfoliación "expuso" el sustrato, sometiéndolo al ataque de la solución de lixiviación a base de cloruro de manera preferencial, como lo atestigua la baja concentración de paladio en solución y la alta cantidad de hierro disuelto.
 - En cuanto a la extracción de plata con reactivos como tiosulfato y tiourea, el análisis SEM confirmó la presencia de la membrana Pd/Ag en la muestra incluso después del tratamiento. Este análisis cualitativo funciona como confirmación del hecho de que las soluciones de lixiviación hasta ahora probadas disolvieron cantidades muy pequeñas de plata. Además se observó la presencia de precipitados en las pruebas de extracción de este metal, lo que podría indicar una eliminación del mismo de la membrana mayor de lo que se deduciría de los resultados obtenidos por análisis AAS. También en este caso la plata se desprende de la membrana sin disolverse.
 - La solución que actualmente proporciona los mejores rendimientos de lixiviación de los metales es la que contempla el uso de un disolvente tradicional, HNO_3 , que se tuvo en cuenta después de que se encontraron valores extremadamente bajos de concentración de Pd y Ag en solución en el caso en que se utilizaron soluciones con una base de ácido clorhídrico, tiourea y tiosulfato. A partir de los análisis AAS y SEM se encontró que, con el aumento en la concentración del ácido, hubo un aumento en el desprendimiento del recubrimiento de la superficie de la muestra, a medida que avanzaba la prueba. Analizando dicho residuo sólido se encontró que estaba constituido tanto por la capa de paladio y plata como por nitruro de titanio, mostrando por lo tanto una mayor afinidad de la barrera intermetal por la membrana en lugar del sustrato al que se adhiere. A pesar de la exposición progresiva del sustrato a la solución de lixiviación causada tanto por la lixiviación de la membrana Pd/Ag y de Ti como por el desprendimiento progresivo de material sólido de la superficie, se obtuvieron valores bastante limitados de hierro en solución.
 - El LL se trata finalmente con carbono, CaCO_3 y $\text{Ca}(\text{OH})_2$ para neutralizar HNO_3 y eliminar Ag, Pd y Fe para obtener un fertilizante comercializable, a saber, nitrato de calcio de alta pureza $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$.
- 35
- 40
- 45
- 50
- 55

REIVINDICACIONES

1. Un procedimiento de recuperación y reciclaje de materiales que constituyen membranas para la separación de hidrógeno, **caracterizado porque** comprende:
- 5 una etapa de lixiviación (LA), donde, para obtener la disolución máxima de plata y paladio, minimizando la disolución de hierro, que es un índice de deterioro del sustrato metálico, el módulo de membrana se lixivia en un disolvente ácido para obtener una muestra de membrana tratada en la que el daño al sustrato metálico es insignificante; y
- 10 una segunda etapa, donde el licor de lixiviación se trata para obtener nitrato de calcio $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ después de la eliminación tanto de Pd como de las sales de Ag y Fe presentes, donde el disolvente ácido en la primera etapa es una solución acuosa: 1-6 M de HNO_3 + 0,5-4 % en vol de H_2O_2 (solución al 30 % en vol), preferentemente 3 M de HNO_3 + 1 % en vol de H_2O_2 (solución al 30 % en vol).
- 15 2. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el reactor de lixiviación es un reactor discontinuo, en el que la temperatura está regulada por un termostato entre 30 °C y 80 °C, preferentemente a 60 °C.
3. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el tiempo de contacto entre el sólido y el medio de lixiviación está comprendido entre 1 h y 6 h, preferentemente 3 h 30 min.
- 20 4. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el reactor de lixiviación se **caracteriza por** un rendimiento de lixiviación optimizado obtenido mediante la introducción de un sistema adecuado capaz de otorgar al medio de lixiviación una velocidad tal que entra en movimiento turbulento.
- 25 5. El procedimiento según la reivindicación 1, donde el tratamiento del licor de lixiviación contempla las siguientes etapas:
- a) tratamiento con carbón activado a 20-25 °C para la eliminación del Pd presente en el licor de lixiviación mediante la introducción en un reactor por lotes de la cantidad necesaria de carbón y el licor de lixiviación a tratar, mantenidos
- 30 bajo agitación por medio de un agitador a la temperatura constante de 20-25 °C;
- b) neutralización de la solución restante obtenida después del filtrado del carbón activado con CaCO_3 a 50 °C necesaria para la eliminación de nitratos de Fe y Ag mediante precipitación de los carbonatos respectivos en un intervalo de pH comprendido entre 0,1 y 6, y filtración de la suspensión;
- 35 c) regulación del pH con $\text{Ca}(\text{OH})_2$ al 10 % de la solución filtrada en la etapa b) para llevar el pH a valores cercanos a 7 para permitir la precipitación adicional de los compuestos a base de Fe y a base de Ag y neutralizar la solución, produciendo así nitrato de calcio en solución;
- d) filtración para la separación del lodo, que está formado principalmente por los precipitados metálicos, del líquido y
- 40 e) evaporación a 100 °C del filtrado procedente de la etapa d) para obtener el compuesto de $\text{Ca}(\text{NO}_3)_2$ deseado final en forma sólida (deseccación).



FIG.1



FIG.2

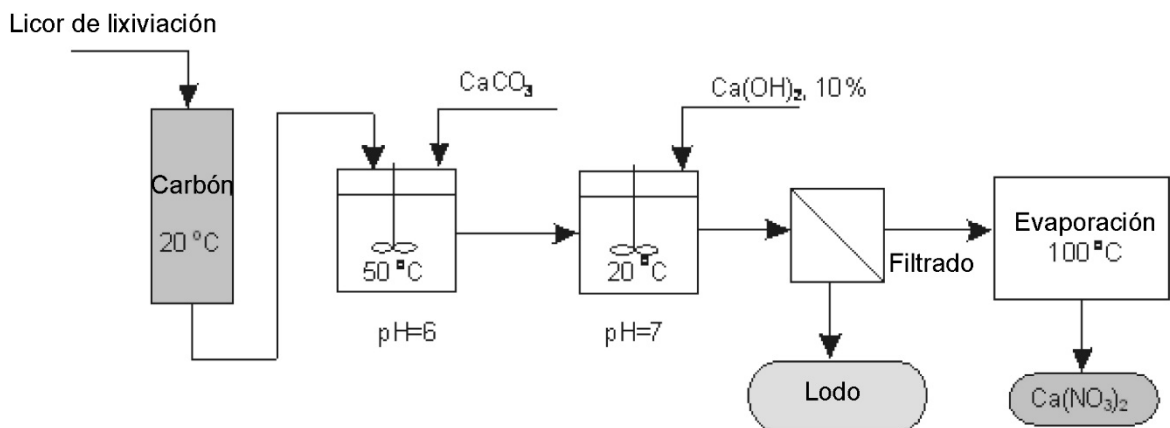


FIG.3

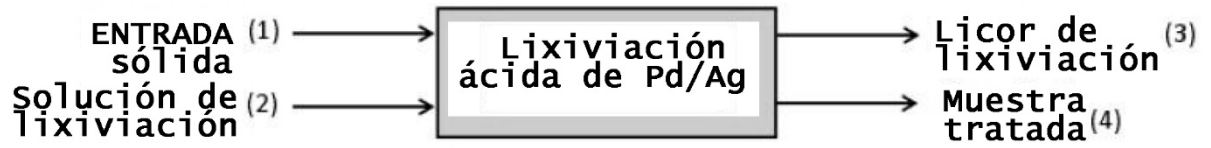


FIG.4

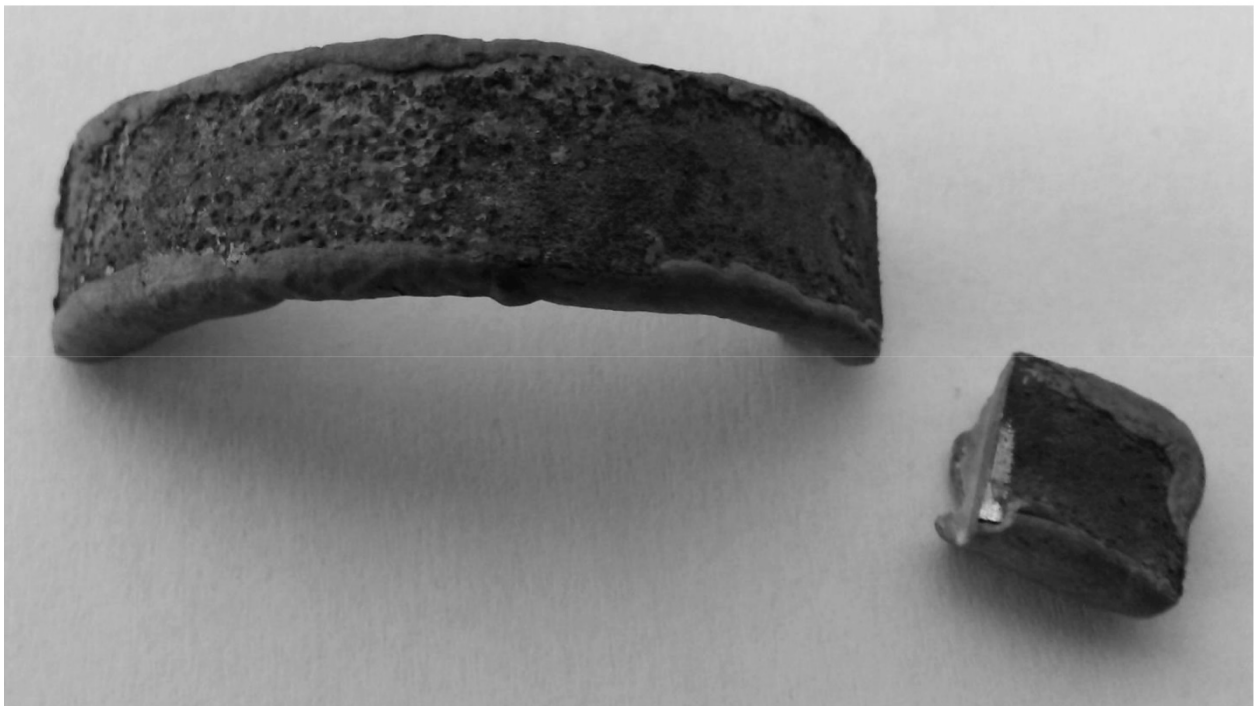


FIG.5



FIG.6

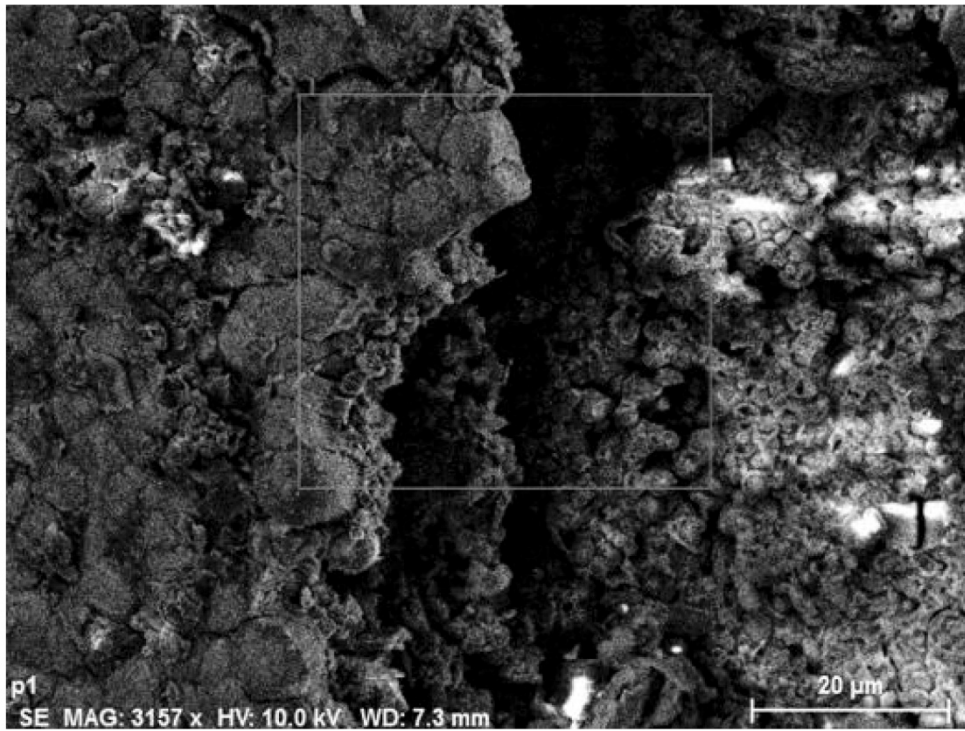


FIG.7

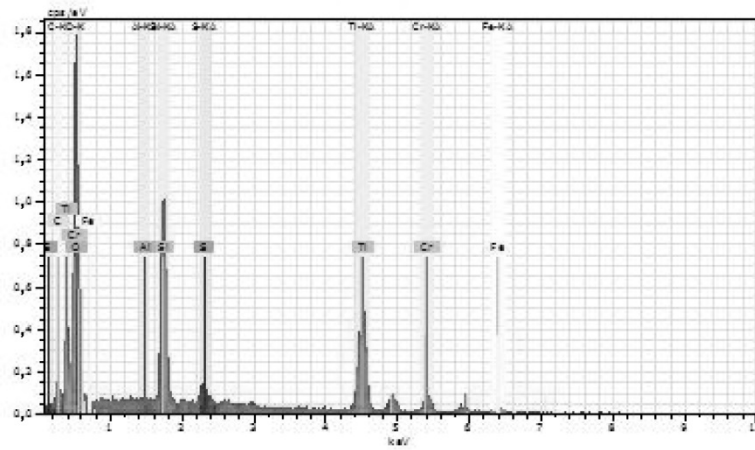


FIG.8

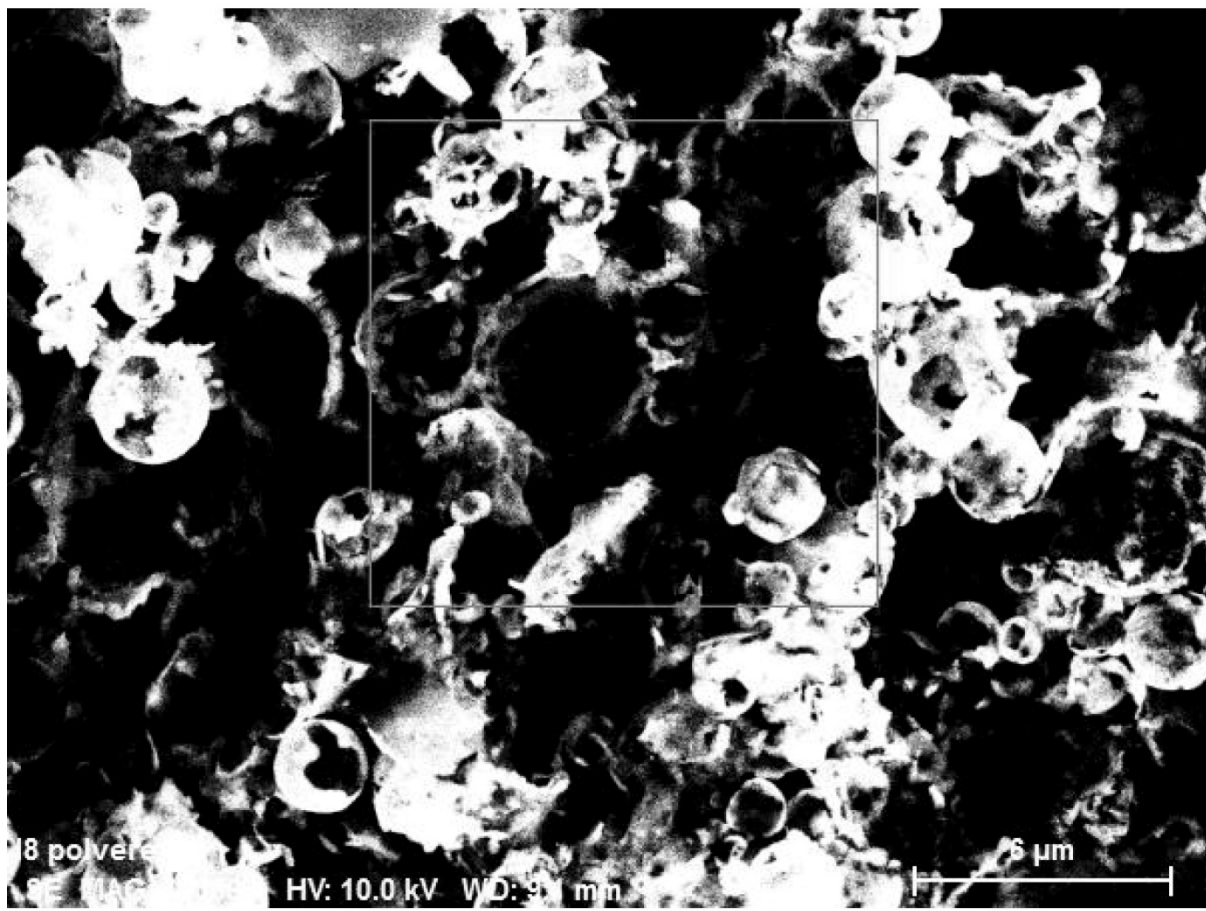


FIG.9



FIG.10



FIG.11



FIG.12

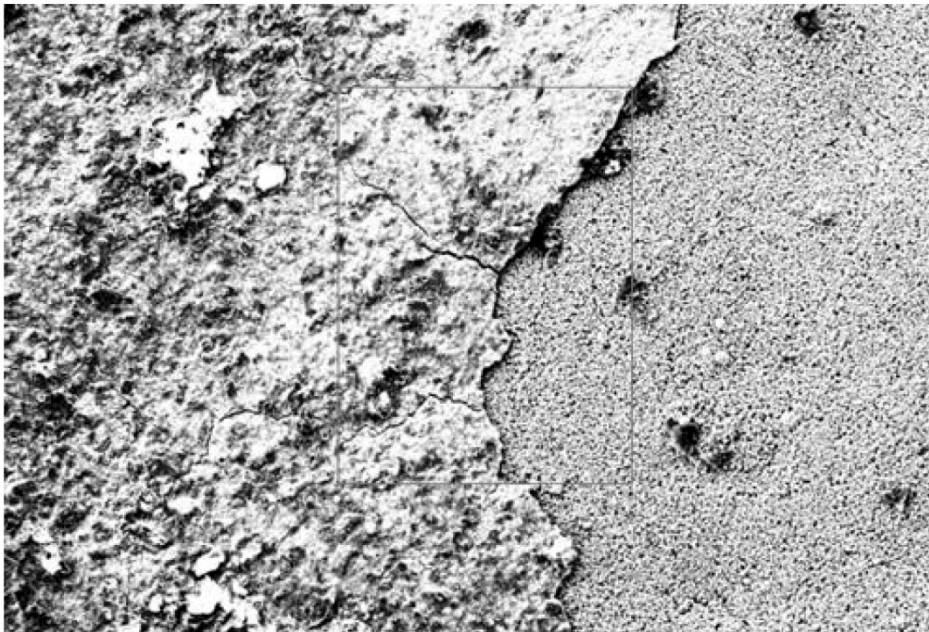


FIG.13

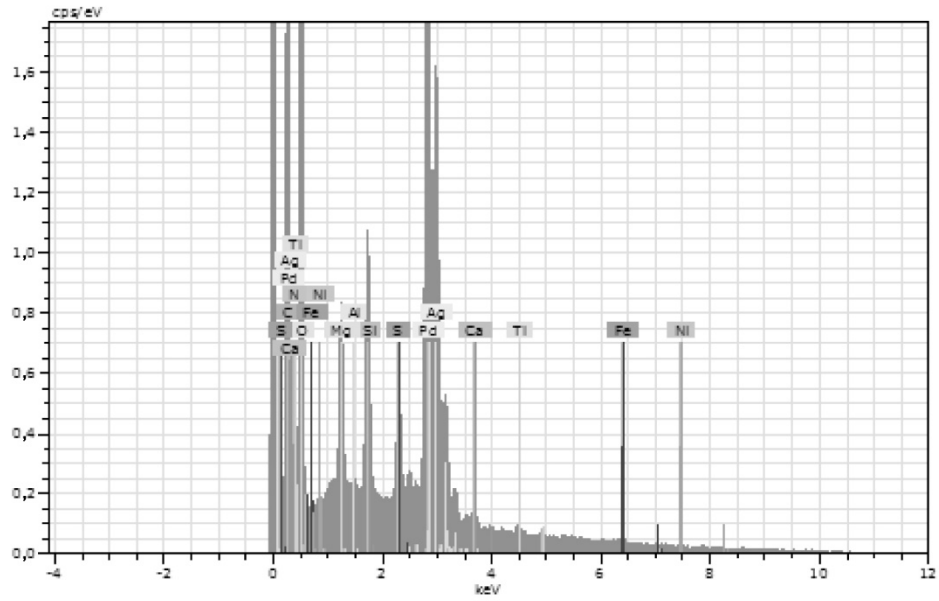


FIG.14

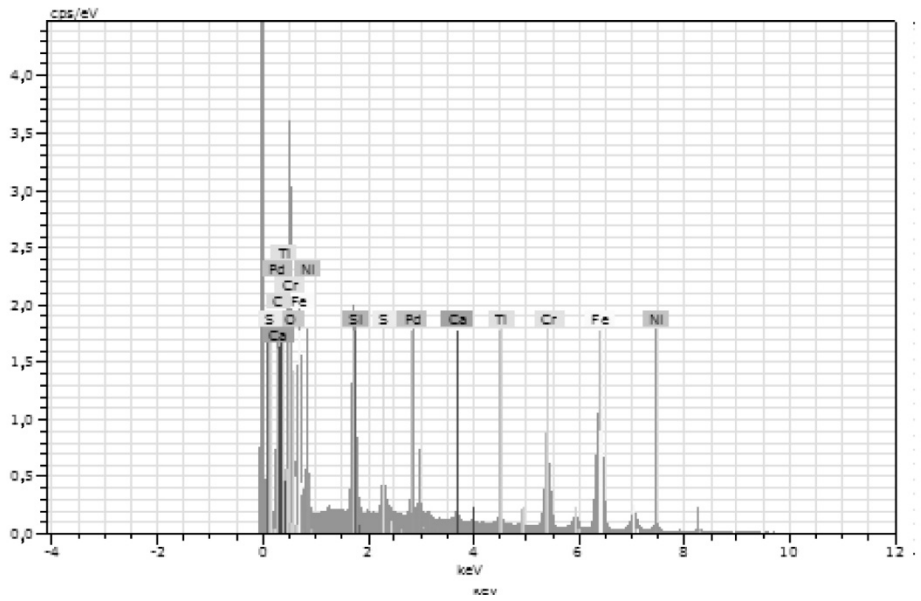


FIG.15



FIG.16

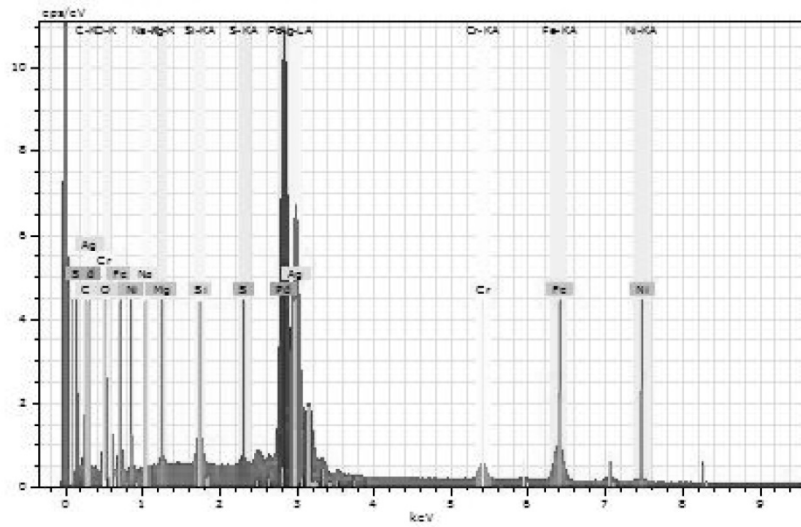


FIG.17

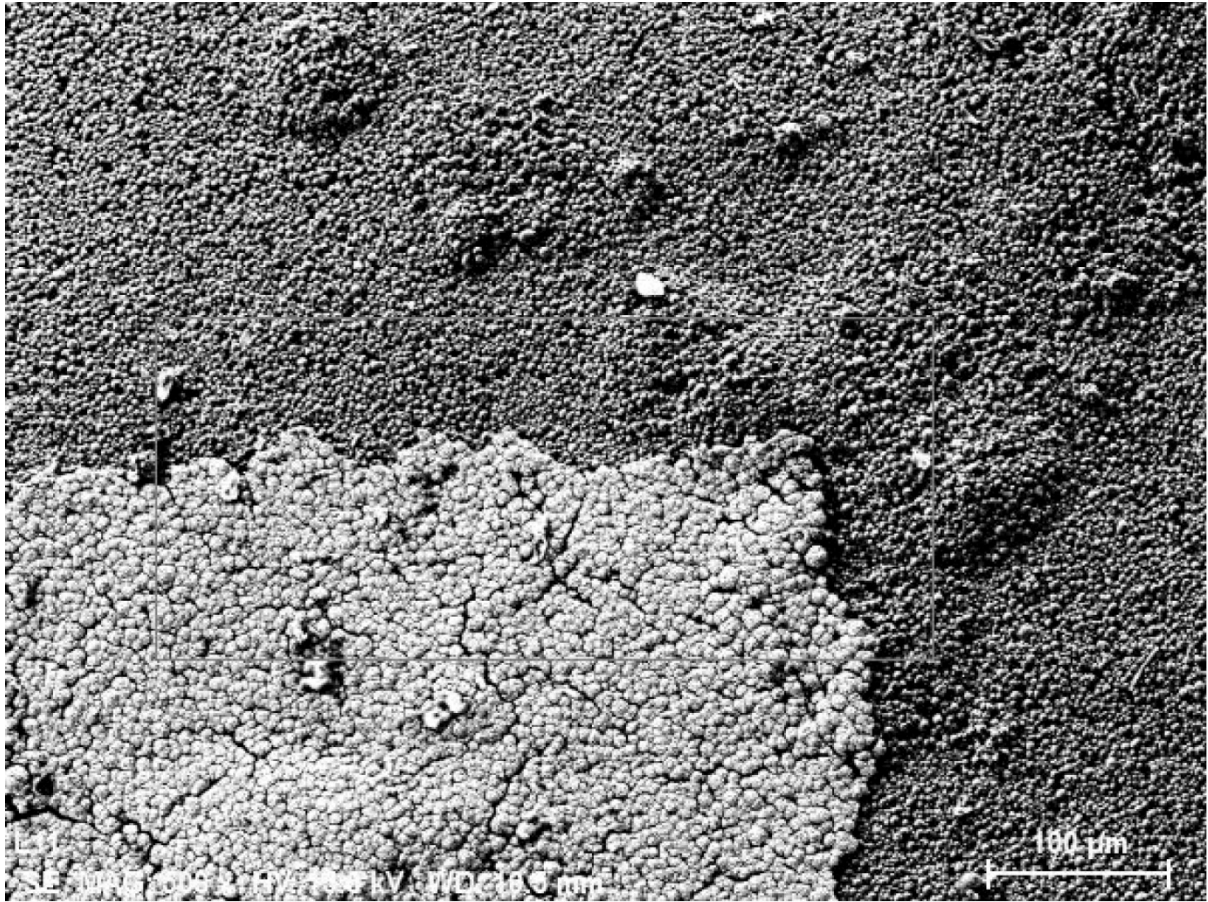


FIG.20

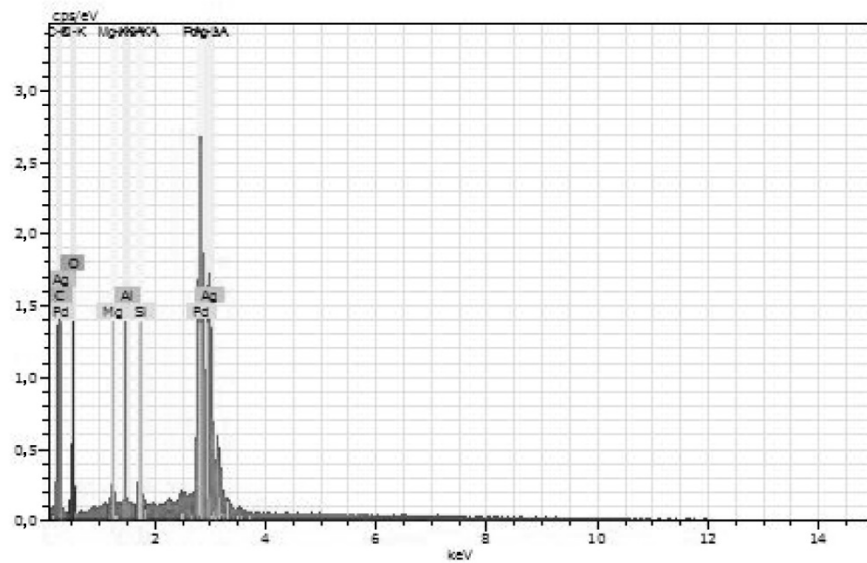


FIG.21

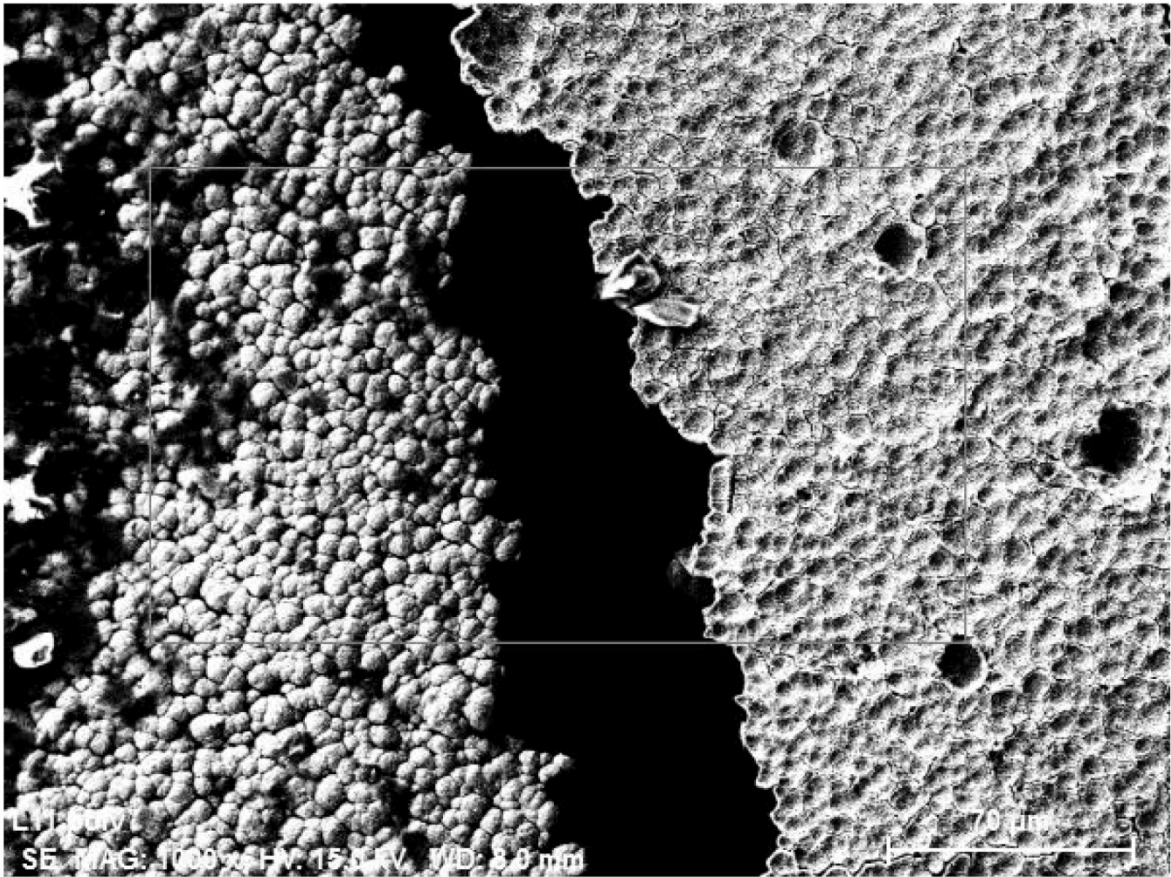


FIG.22

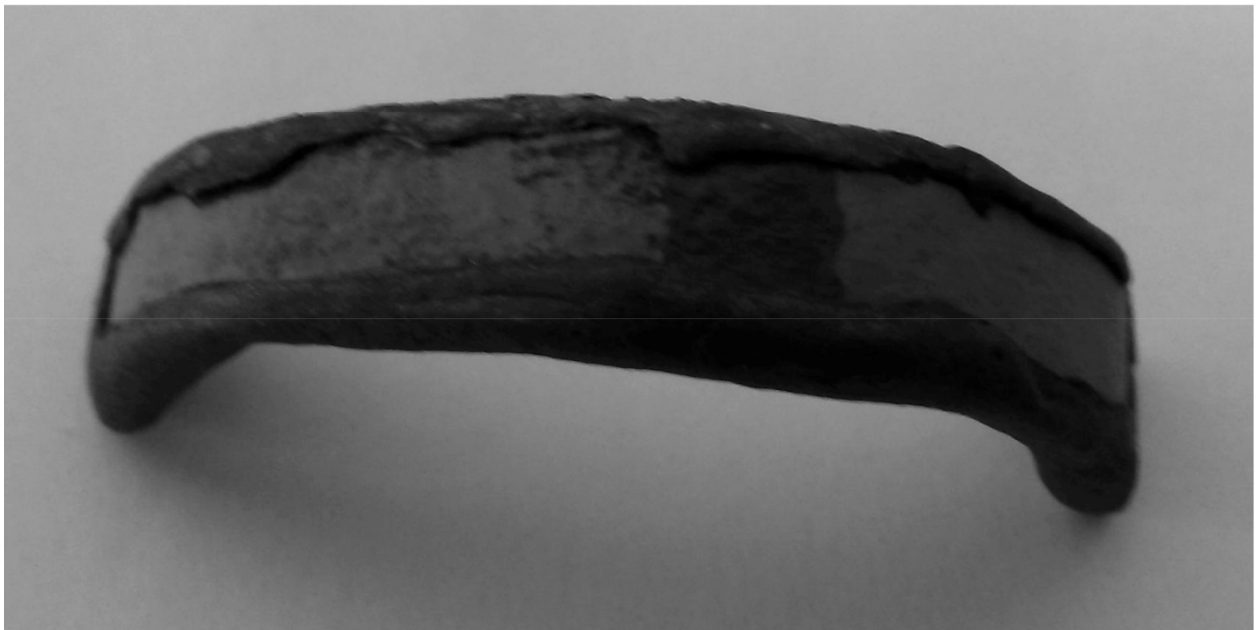


FIG.23

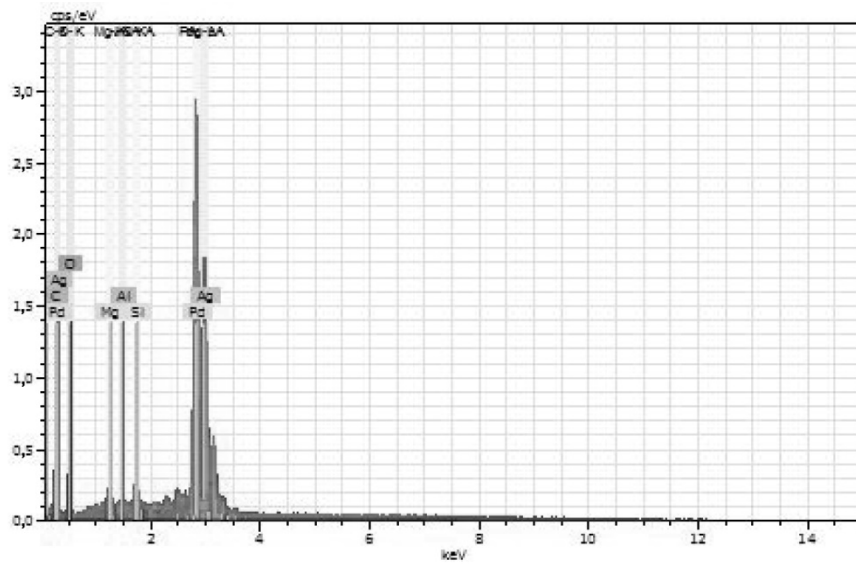


FIG.24

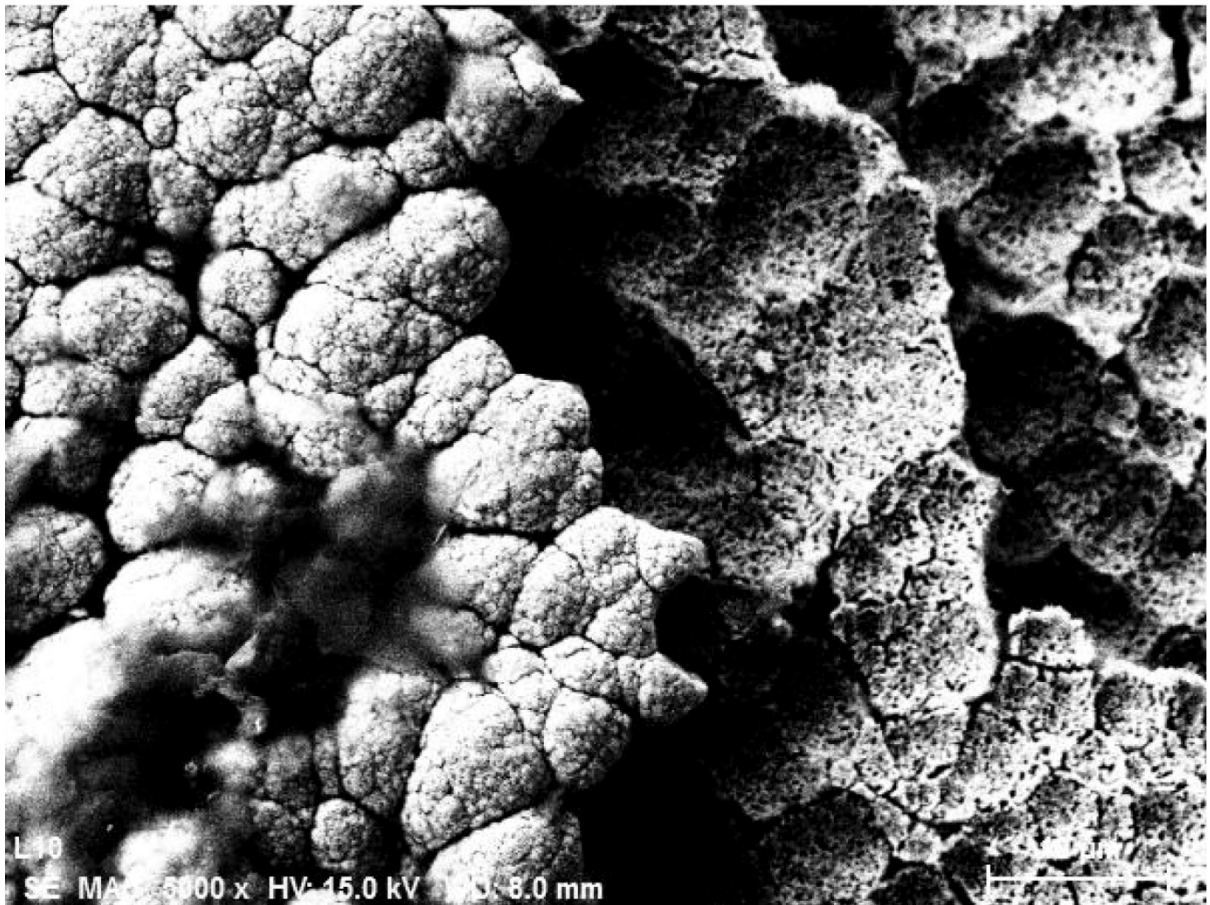


FIG.25

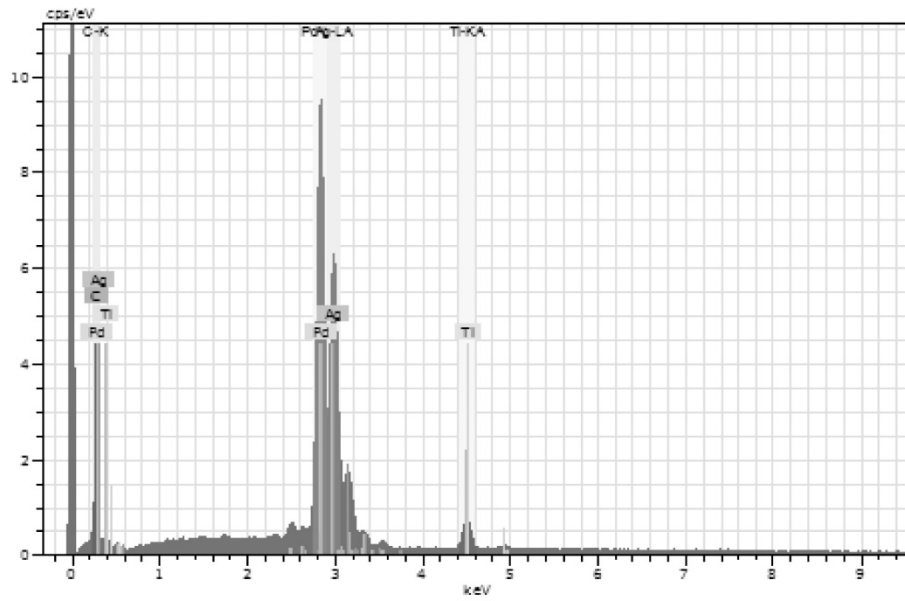


FIG.26

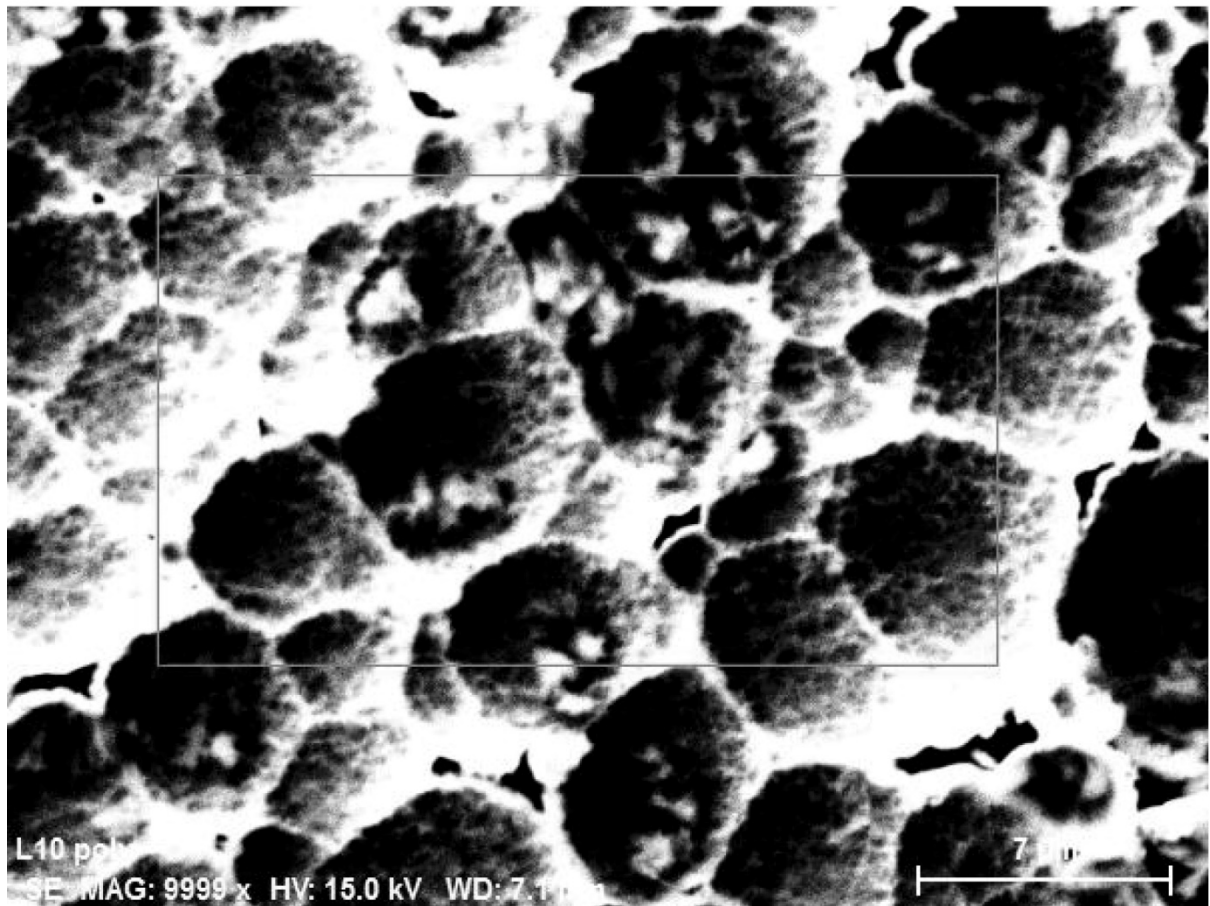


FIG.27

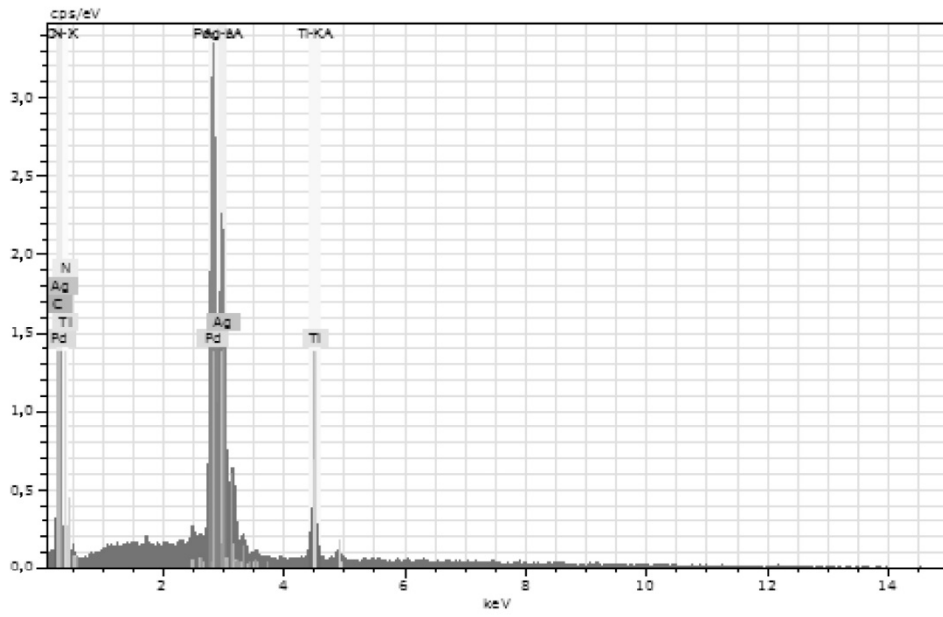


FIG.28

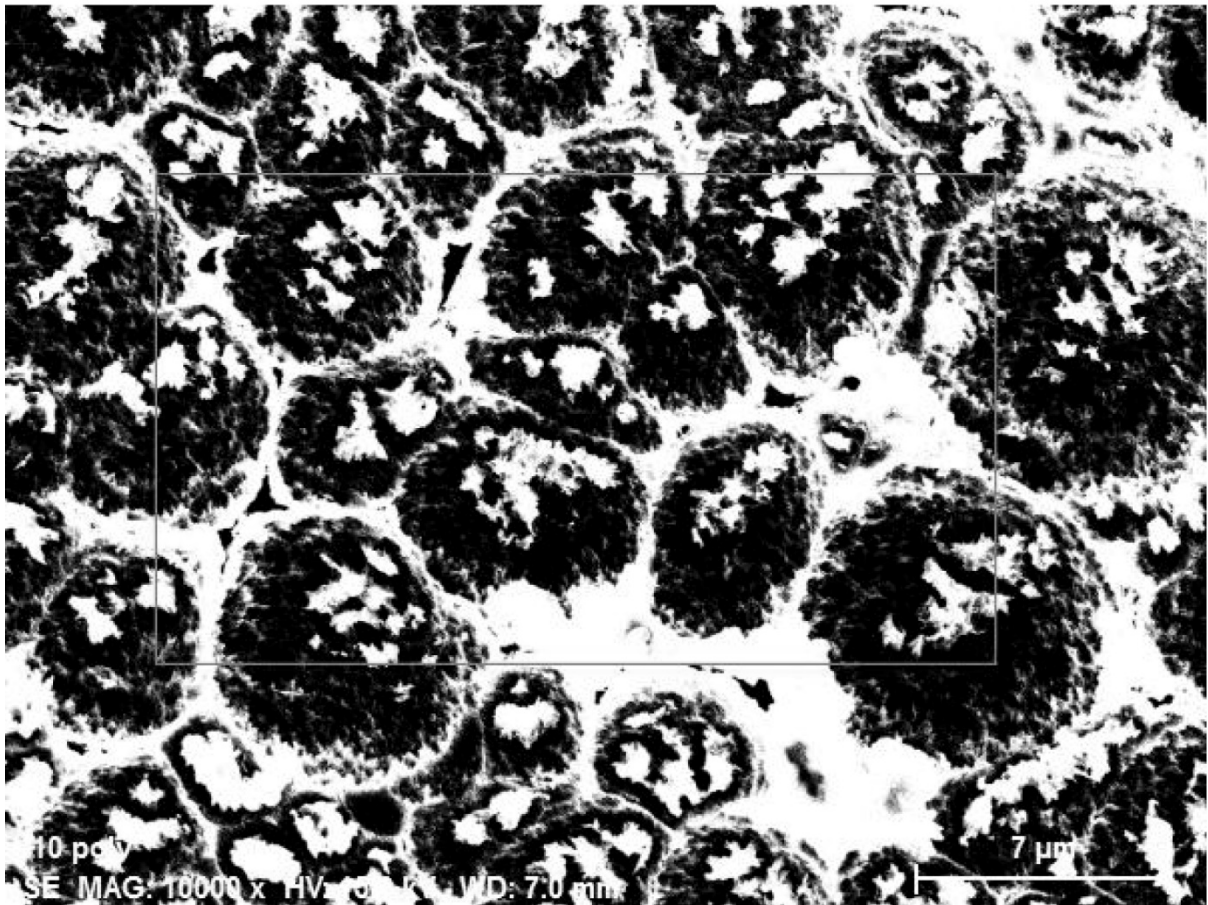


FIG.29

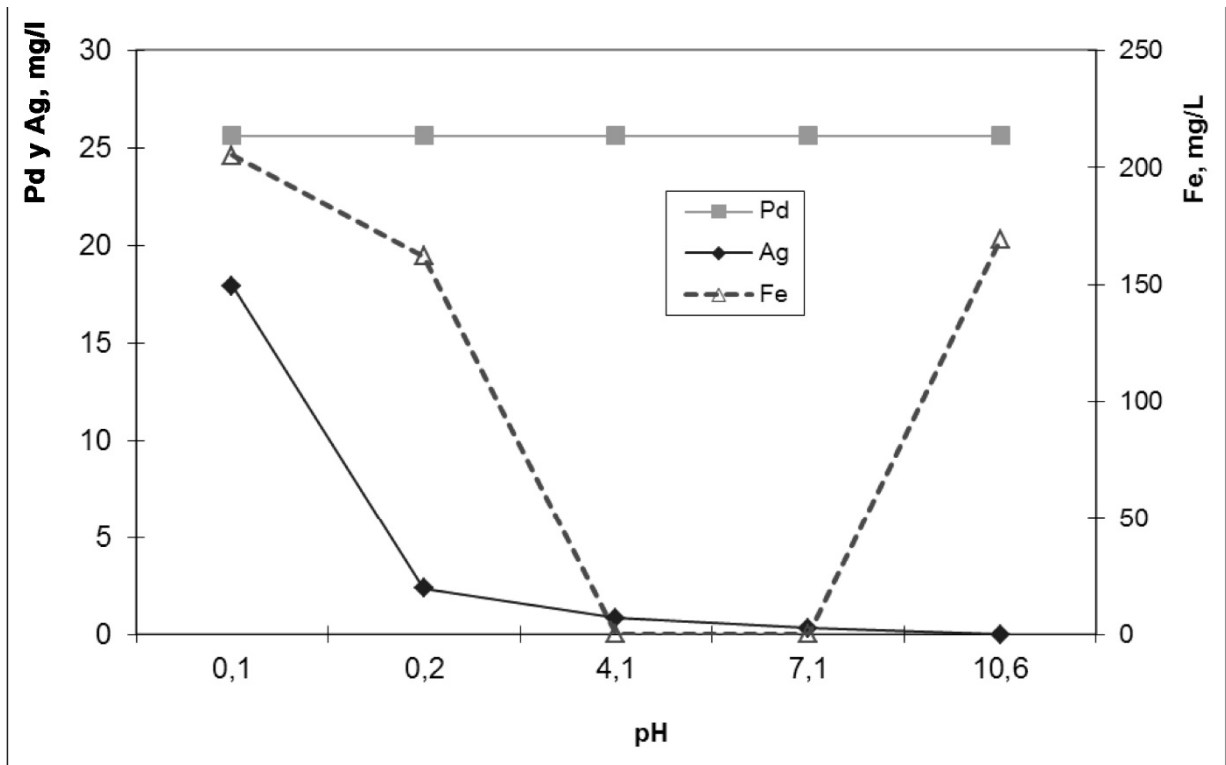


FIG.30

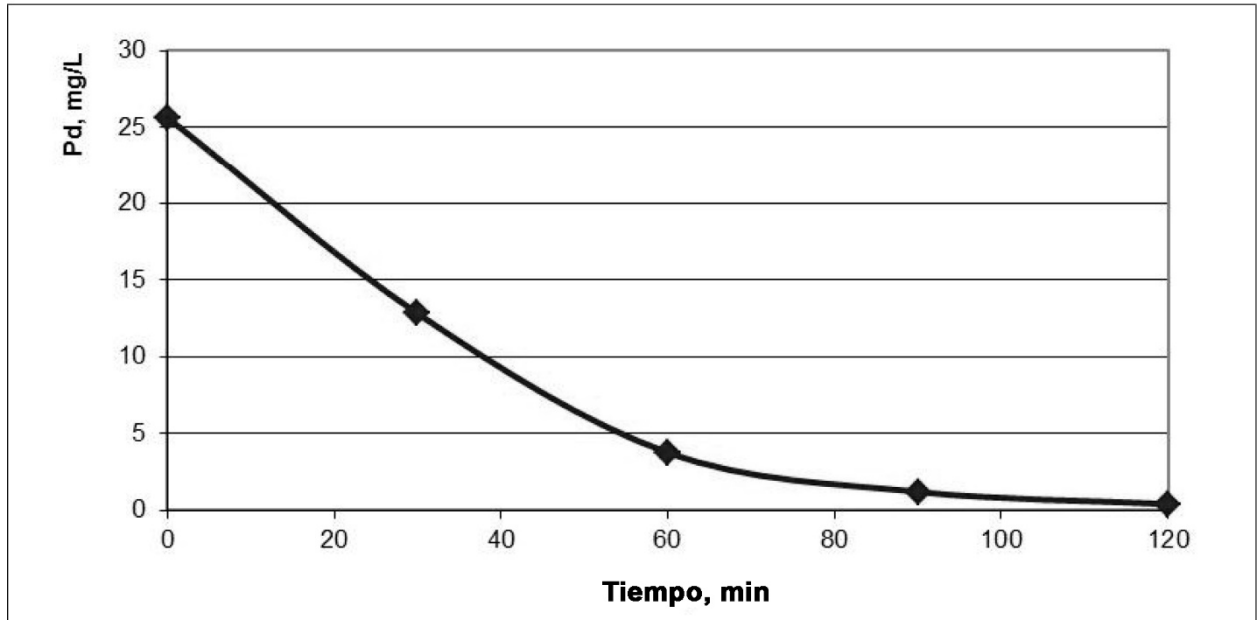


FIG.31



FIG.32