

Memoria Descriptiva  
de la  
Patente de invención.

**Sobre:**

**“UN PROCEDIMIENTO DE RECUPERACIÓN DE AU<sub>0</sub> A PARTIR DE SOLUCIONES ÁCIDAS PROVENIENTES DE TRATAMIENTOS HIDROMETALÚRGICOS DE MATERIALES RAEE QUE CONTIENEN AU<sub>0</sub> METÁLICO”**

**Solicitada por:**

Consejo Nacional de Investigaciones Científicas y Técnicas. (CONICET),  
CNEA Y U de san martin

**Inventores:**

**GALO SOLER ILLIA /  
CAROLINA SOLEDAD GARCIA /  
VICTOR SANTIAGO OESTREICHER /  
PAULA CECILIA ANGELOME**

**Domicilio:**

Godoy cruz 2290, Piso 10 (C.P.: 1425), Dirección de Vinculación Tecnológica;

Por el plazo de: **20** años.

IF-2019-79540211-APN-ANP#INPI

UN PROCEDIMIENTO DE RECUPERACIÓN DE Au<sup>0</sup> A PARTIR DE SOLUCIONES ÁCIDAS PROVENIENTES DE TRATAMIENTOS HIDROMETALÚRGICOS DE MATERIALES RAEE QUE CONTIENEN Au<sup>0</sup> METÁLICO

### **CAMPO TÉCNICO DE LA INVENCION**

La invención se refiere a un procedimiento de recuperación de Au metálico (Au<sup>0</sup>) a partir de soluciones ácidas que contienen Au en solución acuosa.

### **RESUMEN DEL INVENTO**

La presente invención se relaciona con métodos para la recuperación de metales preciosos o de alto valor presentes en soluciones ácidas que contienen múltiples metales.

Particularmente, la presente invención se refiere a un procedimiento de separación selectiva de Au<sup>0</sup> de una mezcla de metales en solución. El procedimiento utiliza como paso intermedio la preparación de micropartículas de oro, que son posteriormente separadas para obtener un sólido particulado de Au<sup>0</sup> puro. El procedimiento de la presente invención permite la separación selectiva del Au<sup>0</sup> y su recuperación, de forma cuantitativa y selectiva/específica, a partir de mezclas en las que el Au<sup>0</sup> no es el componente mayoritario (<25% en moles, respecto del resto de los metales).

Más particularmente, la invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de Au<sup>0</sup> a partir de soluciones ácidas provenientes de tratamientos hidrometalúrgicos de materiales como ser colas de minería, Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE), joyería, residuos de síntesis de nanomateriales, soluciones y estándares con reactivos vencidos, productos de síntesis, mermas de producción, entre otros que contienen Au en solución entre otros componentes.

El método es simple, económico, y permite la recuperación de Au<sup>0</sup> a partir de soluciones ácidas donde el mismo se encuentra en bajas concentraciones, tanto nominal como porcentualmente.

El Au<sup>0</sup> puede ser recuperado en forma de partículas micrométricas, ya sea en forma de sólido (por procedimiento físicos) o en forma de solución (por procedimiento químicos) para su subsecuente utilización en síntesis de materiales. En este último caso, el sólido particulado obtenido podría utilizarse para obtener soluciones de Au(III), que son, a su vez, materia prima para la obtención de gran cantidad de productos por una amplia diversidad de técnicas, reemplazando a las soluciones comerciales que actualmente se utilizan para el mismo fin.

## ANTECEDENTES DE LA INVENCION

Existen pocos métodos reportados para la obtención de Au<sup>0</sup> a partir de soluciones que contienen mezclas de metales. Guo *et al.* (J. Mater. Chem. A, 2014, 2, 19594) demostraron que es posible obtener Au<sup>0</sup> por fotorreducción. El producto final obtenido es Au<sup>0</sup>, pero se lo obtiene depositado sobre nitruro de carbono, por lo que se requiere un paso extra de separación del metal para su posterior aprovechamiento.

También se revela en el arte previo un método que permite obtener NP de Au depositadas en un gel de 1,3:2,4-dibenzylidenesorbitol (Okesola *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 183) y un método en el que se obtuvieron *clusters* de Au incluidos dentro de MOF (Wu *et al.*, Ind. Eng. Chem. Res., 2017, 56, 13975).

En otro ejemplo, Okesola *et al.* (Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 183) obtuvieron NP de Au<sup>0</sup> a partir de mezclas metálicas simuladas adsorbidas en un gel de 1,3:2,4-dibenzylidenesorbitol.

Finalmente, Wu *et al.* (Ind. Eng. Chem. Res., 2017, 56, 13975) reportaron un método de adsorción selectiva de Au(III) basado en MOF, en el que es posible obtener *clusters* de Au incluidos dentro de estos MOF. En estos dos últimos casos se requiere también un paso extra para la separación del Au obtenido.

Cabe aclarar que los métodos precedentes implican la intervención de otra fase, ya sea un polímero o un material poroso para adsorber, confinar y/o separar las especies de Au.

Por otro lado, el método propuesto presenta claras ventajas por sobre métodos que han sido desarrollados específicamente para RAEE (Alzate *et al.*, Waste Management, 2016, 57, 113; Syed, Hydrometallurgy, 2006, 82, 48; Yue *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 9331) o específicamente para residuos de síntesis de nanomateriales conteniendo exclusivamente Au (Pati *et al.*, Environmental Science Nano, 2016, 3, 1133), ya que presenta la posibilidad de ser utilizado con diversas soluciones de partida.

Además, el método permite obtener Au<sup>0</sup> sólido y fácilmente separable, a diferencia de los métodos selectivos en los que se obtiene Au<sup>0</sup> u Au(III) en solución acuosa, siempre formando complejos solubles (Horiuchi *et al.*, Hydrometallurgy, 2018, 178, 176; Birich *et al.*, Journal of Sustainable Metallurgy, 2018, 4, 265; Akita *et al.*, Hydrometallurgy 1996, 43, 37; Hasegawa *et al.*, Microchemical Journal, 2018, 139, 174; Chung *et al.*, Talanta, 2002, 58, 927; Doidge *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 12436; Gui *et al.*, RSC Advances, 2016, 6, 62336; Lu *et al.*, Journal of Hazardous Materials,

2011, 186, 2166; Kim *et al.*, Journal of Hazardous Materials 2011, 198, 206; y trabajos recopilados en las publicaciones de revisión de Akcil *et al.*, Waste Management, 2015, 45, 258 y Syed, Hydrometallurgy, 2012, 115-116, 30).

El método de síntesis de las micropartículas está basado en métodos tradicionales de obtención de nanopartículas metálicas (Turkevich, J. *et al.*, Discussions of the Faraday Society 1951, 11, 55; Kettemann, F. *et al.*, Chem. Mater. 2016, 28, 4072; Piella, J. *et al.*, Chem. Mater. 2016, 28, 1066), que han sido adaptados a las características propias de la solución de partida.

Por otro lado, el arte previo describe la obtención de Au<sup>0</sup> a partir de un único tipo de material de partida sólido, por ejemplo, en las referencias Alzate *et al.*, Waste Management, 2016, 57, 113 (a partir de RAEE); Syed, Hydrometallurgy, 2006, 82, 48 (a partir de RAEE) ; Yue *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. 2017, 56, 9331 (a partir de RAEE) ; y Pati *et al.*, Environmental Science Nano, 2016, 3, 1133 (a partir de NP de Au).

Otros autores han demostrado la posibilidad de recuperar específicamente Au(III) u Au<sup>0</sup> solubilizado como complejo a partir de soluciones ácidas que contienen otros metales y/o RAEE, como por ejemplo en Horiuchi *et al.*, Hydrometallurgy, 2018, 178, 176; Birich *et al.*, Journal of Sustainable Metallurgy, 2018, 4, 265; Akita *et al.*, Hydrometallurgy 1996, 43, 37; Hasegawa *et al.*, Microchemical Journal, 2018, 139, 174; Chung *et al.*, Talanta, 2002, 58, 927; Doidge *et al.*, Angew. Chem. Int. Ed. 2016, 55, 12436; Gui *et al.*, RSC Advances, 2016, 6, 62336; Lu *et al.*, Journal of Hazardous Materials, 2011, 186, 2166; Kim *et al.*, Journal of Hazardous Materials 2011, 198, 206; y en varias de las publicaciones recopiladas en el trabajo de revisión de Akcil *et al.*, Waste Management, 2015, 45, 258; y Syed, Hydrometallurgy, 2012, 115-116, 30.

El documento WO2012024603 revela un método para recuperar Au<sup>0</sup> a partir de RAEE. Dicho método para separar un primer metal de al menos un segundo metal, comprende: (a) poner en contacto un material que contiene el primer y segundo metal con una composición en condiciones para extraer un primer ion metálico de dicho material en una composición de extracción; (b) separar la composición de extracción que comprende el primer ion metálico del material; y (c) obtener un primer metal sólido a partir del primer ion metálico, en el que dicha composición comprende, consiste en, o consiste esencialmente en al menos un agente oxidante, al menos un agente complejante y al menos un catalizador. En una realización, la composición comprende, consiste en, o consiste esencialmente en ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno y un glicol o glicol éter. En otra realización, la composición comprende, consiste en, o consiste esencialmente en ácido clorhídrico, peróxido de hidrógeno y

dietilenglicol monobutil éter. El primer metal sólido se puede obtener reduciendo el primer ion metálico en la composición de extracción (por ejemplo, con un agente reductor adecuado para tal fin).

En el Ejemplo 1 de dicho documento se realizó la primera extracción de desechos electrónicos utilizando variaciones de la primera composición de digestión de metales descrita en el presente documento. Los residuos electrónicos fueron molidos hasta reducirlos a un polvo. Las digestiones únicas y múltiples de dicho polvo se realizaron por duplicado y las primeras composiciones de extracción y los primeros sólidos de extracción se analizaron utilizando espectrometría de masas con plasma de acoplamiento inductivo (ICP-MS). Todas las digestiones se realizaron utilizando 500 mg - 10 g de polvo en 10 ml - 200 ml de la primera composición de digestión de metales. La agitación se produjo a lo largo de las digestiones. Los tiempos de digestión oscilaron entre aproximadamente 30 minutos y aproximadamente 135 minutos a temperaturas en un intervalo desde aproximadamente la temperatura ambiente hasta aproximadamente 50 °C.

El Ejemplo 3 de la patente mencionada revela que una vez separados, por ejemplo, los iones metálicos se reducen preferiblemente a un sólido metálico. Preferiblemente, el agente reductor es un compuesto químico amigable con el medio ambiente. Además, preferiblemente la reducción se produce rápidamente con requisitos mínimos de calentamiento.

Para medir la efectividad de los agentes reductores, se lleva a cabo la reducción de las soluciones estándar de Au(III) (ICP gold standard en HCl diluido (aproximadamente 0.05 M)), Ag(I) (1M, AgNO<sub>3</sub>) y Cu(II) (1 M, CuSO<sub>4</sub>). Se agregaron agentes reductores, de preferencia amigables con el medio ambiente, a las soluciones estándar y se controlaron el tiempo, la temperatura y el pH. El pH se ajustó mediante la adición de HCl, NaHCO<sub>3</sub> o NaOH antes o después de la adición del agente reductor ecológico. El pH de las soluciones influye en la especiación del ion metálico y, por lo tanto, en el potencial de reducción de dicha especie. La cantidad inicial de ion metálico en la solución y la cantidad final de sólido recolectado después de la reducción, se compararon para determinar el porcentaje de recuperación.

Se ensayaron seis agentes reductores químicos amigables con el medio ambiente: ácido ascórbico, malonato de dietilo, metabisulfito de sodio, polifenón 60 (P60, extracto de té verde), D-glucosa y citrato de sodio.

En particular, se añadió ácido ascórbico (AA) a cada una de las soluciones de Au(III), Ag(I) y Cu(II) en las condiciones de pH descritas en la Tabla 6 de dicha patente a temperatura ambiente, durante menos de 1 hora. Los sólidos

recuperados se analizaron utilizando ICP-MS para comprobar la pureza. Los resultados se muestran en la Tabla 6 de dicha patente.

En estos ensayos se mencionan al ácido ascórbico y el citrato de sodio ambos agentes reductores como preferidos para la recuperación de oro. En el caso del ácido ascórbico, se logra una recuperación de Au de 98 %.

Aunque en la patente se indica el uso de ácido cítrico como agente reductor a ensayar, no se aportan datos experimentales.

De acuerdo con la divulgación de este documento se puede utilizar ácido ascórbico y citrato de sodio como agentes reductores, pero este documento no revela ni sugiere el uso combinado de ambos agentes reductores en una misma composición o en composiciones separadas ni la manera en que se aplican a la solución concentrada de Au.

En este antecedente, no se indican el uso de mezclas de estos agentes reductores en proporciones específicas, ni que deba determinarse previamente la proporción entre ambos para obtener micropartículas de Au<sup>0</sup> en función de la concentración de la solución de Au(III) en las soluciones ácidas iniciales.

El documento "Seeded Growth Synthesis of Uniform Gold Nanoparticles with Diameters of 15–300 nm", de Ziegler *et al.* J. Phys. Chem. C, 2011, 115 (11),4502; revela el uso conjunto de ácido ascórbico y citrato de sodio para la obtención de partículas de oro.

En este trabajo, se revela un enfoque simple de crecimiento heterogéneo a partir de semillas previamente sintetizadas para obtener nanopartículas de oro de una amplia gama de tamaños. El método produce partículas con forma esférica uniforme y distribuciones de tamaño estrecho. Se usa ácido ascórbico como reductor y citrato de sodio como estabilizador. Sin embargo, este documento no revela el paso previo de determinar la proporción de agentes reductores en función de la concentración de Au(III) en la solución ácida inicial ni la formación de micropartículas de Au<sup>0</sup> cuya separación puede realizarse por un método rápido y sencillo de precipitación.

Adicionalmente, el arte previo revela gran cantidad de publicaciones en las que se presentan métodos para extraer Au(III) a partir de soluciones acuosas, en los que no se realizan ensayos en mezclas de metales que demuestren la selectividad de las metodologías propuestas. En ese sentido, el presente método ha probado tener ventajas cuantitativamente demostradas, así como ha demostrado su validez en mezclas provenientes del tratamiento de RAEE reales.

BREVE DESCRIPCION DE LAS FIGURAS

**Figura 1.** Esquema del método de separación propuesto.

**Figura 2** Izquierda: Fotografía de una solución de lixiviado conteniendo Au(III), proveniente de RAEE. Derecha: Espectro de absorción UV-visible de la solución. *Inset*: curva de calibrado en el rango 10 - 250  $\mu\text{M}$ .

**Figura 3** Fotografía de las suspensiones obtenidas en el paso preliminar en función de las concentraciones de los reactivos utilizados.

**Figura 4** Diagrama de fases obtenido en función de las concentraciones de ácido ascórbico y citrato de sodio. Este diagrama es paramétrico para  $[\text{Au(III)}] = 0,25 \text{ mM}$  pero puede extenderse a otras concentraciones de oro, tanto mayores como menores a la presentada.

**Figura 5** Difracción de Electrones (izquierda) y espectro EDS (derecha) para una muestra de NP obtenidas a partir de soluciones de RAEE.

**Figura 6** Concentraciones de Au en las distintas fases obtenidas por ICP-OES. Determinación de la recuperación de Au por el presente método.

## DESCRIPCION DETALLADA DEL INVENTO

La invención se refiere a un procedimiento de recuperación de  $\text{Au}^0$  a partir de soluciones ácidas provenientes de tratamientos hidrometalúrgicos de materiales que contienen Au metálico, donde dicho procedimiento comprende esencialmente las etapas de:

1-Un procedimiento de recuperación de  $\text{Au}^0$  a partir de soluciones ácidas provenientes de tratamientos hidrometalúrgicos de materiales RAEE que contienen Au metálico, caracterizado porque comprende las etapas de:

i-determinar la concentración de Au(III) de una muestra de partida de dicha solución ácida,

ii-hacer reaccionar dicha muestra de partida de dicha solución ácida cuya concentración de Au(III) ha sido determinada con diferentes concentraciones de dos agentes reductores,

iii- correlacionar las concentraciones de ambos agentes reductores para determinar las condiciones de reacción en las cuales tiene lugar la formación de micropartículas de  $\text{Au}^0$ ,

iv-llevar a cabo la reacción a escala preparativa de una solución ácida, cuya concentración de Au(III) ha sido determinada, con una combinación de dichos

dos agentes de reducción en las proporciones determinadas en la etapa ii), para las cuales se obtiene una fase sólida de micropartículas de Au<sup>0</sup> y

v-separar la fase sólida de micropartículas de Au<sup>0</sup> de la mezcla de reacción del paso iv).

Dichos agentes reductores se seleccionan del grupo formado por ácido ascórbico/citrato de sodio, aunque también podrían utilizarse borohidruro de sodio, ácido tánico, glucosa u otros azúcares reductores, sulfitos, fosfitos o compuestos nitrogenados como hidracina o hidroxilamina, dependiendo de la presencia de otras especies en solución.

Dichos dos agentes de reducción, preferentemente, son ácido ascórbico y citrato de sodio.

Dichas soluciones ácidas se obtienen a partir de, por ejemplo, un procedimiento hidrometalúrgico, en el cual los residuos RAEE se someten a un tratamiento oxidante con una mezcla de agentes ácidos y oxidantes, por ejemplo, HCl y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

Las soluciones obtenidas son soluciones concentradas conteniendo el metal de interés de concentración y acidez variable. Por ejemplo, [HCl] = 0,01 - 10 M, [Au(III)] = 0,010 - 10,0 mM, otros metales, [M] = 0,010 - 50 mM.

Luego la solución concentrada se somete a un procedimiento de reducción que utiliza una combinación de al menos dos agentes de reducción, preferentemente, ácido ascórbico y citrato de sodio, en proporciones preestablecidas en función de la concentración de Au(III) y la acidez de la solución, lo que permite obtener micropartículas de Au<sup>0</sup> que decantan espontáneamente.

Dichos pasos se realizan a temperatura ambiente, utilizando ácido ascórbico y citrato de sodio en agua como únicos reactivos. Todos los reactivos son económicos, accesibles, estables en fase sólida, no tóxicos y de bajo impacto ambiental.

El método es adaptable, además, a un rango muy amplio de concentraciones de Au(III) en la mezcla inicial ([Au(III)] = 0,01 - 10,0 mM), y a una gran variedad de mezclas metálicas iniciales (soluciones conteniendo iones tales como Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Sn (II), Ag(I), en concentraciones de 0.01 - 50 mM), siempre que estas sean acuosas, en un amplio rango de pH (por lo general menores a pH=5). Finalmente, se obtiene Au sólido, fácilmente separable del medio de reacción, sin necesidad de pasos posteriores.

Las modificaciones realizadas (elección específica de los agentes reductores y relación molar entre agentes reductores y Au(III)) ( $[Au(III)] = 0.01 - 10 \text{ mM}$ ,  $[Na_3Cit] = 0 - 1000 \text{ mM}$ ,  $[H_2Asc] = 0 - 500 \text{ mM}$ ) permiten obtener micropartículas (en lugar de nanopartículas) que decantan fácilmente y permiten la separación selectiva y cuantitativa de  $Au^0$ .

Esta combinación permite, además, utilizar de manera directa la solución proveniente de residuos o lixiviados y obtener únicamente  $Au^0$  puro, sólido, fácilmente separable del medio de reacción, con los consiguientes beneficios respecto de los métodos previamente reportados, como se ha comentado en el apartado anterior.

Además, la reacción ocurre a temperatura ambiente, sin requerir control de la misma y en tiempos de reacción del orden de los minutos (en el intervalo 1 - 10 minutos).

Dada la versatilidad composicional de las soluciones de lixiviado, en términos de concentraciones, tipo de metales y acidez, es necesario conocer la concentración de Au(III) para poder realizar el proceso propuesto. De todas maneras, es importante destacar que esta concentración no debe conocerse con exactitud, siendo posible estimar la misma utilizando distintas metodologías, tales como espectrofotometría para seguir la banda de absorción en el rango UV-visible del complejo  $AuCl_4^-$ . También es posible utilizar técnicas de cuantificación más avanzadas como espectroscopía de plasma de acoplamiento inductivo (ICP-OES) o fluorescencia de Rayos X, entre otras.

Por otro lado, debido a la variabilidad de las posibles soluciones de partida, antes de realizar el procedimiento que permite la obtención de  $Au^0$  sólido a escala preparativa, es necesario realizar un ensayo previo que permite la identificación de la zona de concentraciones de reductores adecuada para dicho fin. Si bien esto agrega un paso al proceso, se requiere muy poco volumen de muestra (<10 mL) y poco tiempo para la realización de este estudio (<30 minutos). Este procedimiento para llegar a las condiciones óptimas de reacción debe destacarse, ya que permite trabajar sin necesidad de recurrir a equipamiento complejo, simplificando su aplicación, y permitiendo incluso trabajar en campo. El reemplazo de etapas de análisis instrumental previo a este abordaje empírico es de gran utilidad, sobre todo en el caso de procesar mezclas de metales, en el que resulta muy laborioso analizar y cuantificar el oro debido a las interferencias espectrales con otros iones de la matriz.

Finalmente, la decantación de las micropartículas de  $Au^0$  formadas, paso esencial para separar el sólido buscado de la mezcla de reacción, puede llevar algunas horas. Sin embargo, este proceso puede acelerarse considerablemente

filtrando (o centrifugando), lo que es factible especialmente cuando la cantidad de material a tratar es del orden de los litros.

El procedimiento previo de determinación de las condiciones de proceso comprende un ensayo cualitativo, donde la solución ácida de mezclas de metales se hace reaccionar con una combinación de dos agentes reductores: citrato de sodio y ácido ascórbico en diferentes proporciones, con lo cual se determinan las proporciones para las cuales ocurre la formación de nanopartículas, micropartículas o mezclas de ambas. A partir de esta determinación cualitativa se correlacionan las proporciones de ambos agentes reductores mediante una gráfica donde se puede apreciar la zona de formación de micropartículas de oro, tal como se observa en las figuras 1 y 4.

Este procedimiento ha sido ensayado en varias oportunidades, utilizando como mezcla de metales de partida soluciones de lixiviado provenientes de RAEE, lo que asegura su reproducibilidad en las condiciones reportadas.

En el punto siguiente, se presenta los resultados obtenidos utilizando la metodología propuesta.

## **Datos experimentales**

### ***Etapa 1: Determinación de las condiciones de reacción para la obtención de micropartículas.***

Como primer paso es necesario conocer aproximadamente la concentración de Au(III) en la solución. La misma puede ser determinada con un espectrofotómetro, siguiendo la banda de absorción a 313 nm correspondiente al complejo  $\text{AuCl}_4^-$ . La curva de calibrado permite cuantificar Au(III) en el rango 10  $\mu\text{M}$  - 250  $\mu\text{M}$ , con una precisión mayor a la requerida por el método propuesto de separación.

En la Figura 2 se presenta información de una típica solución de lixiviado conteniendo Au(III): a la izquierda se presenta la fotografía de una solución de lixiviado conteniendo Au(III), proveniente de RAEE. A la derecha, se presenta el espectro de absorción UV-visible de la solución y en el inserto, la curva de calibrado del método de detección por absorción UV-visible en el rango 10 - 250  $\mu\text{M}$ .

Una vez conocida la concentración de Au(III) en la solución, se realiza la identificación de la zona donde se obtienen micropartículas a partir de la reacción entre la solución de metales con mezclas de distintas proporciones de ácido ascórbico y ácido cítrico. Las condiciones específicas a ensayar dependen de la concentración de Au(III) obtenida y su acidez, propia de una solución de

lixiviado. Todas las reacciones se realizan a temperatura ambiente y preferentemente bajo agitación.

En la Figura 3 se presenta el aspecto de las soluciones obtenidas agregando diferentes concentraciones de ácido ascórbico y citrato de sodio, para el caso de una solución proveniente de RAEE con  $[Au(III)] = 0.25 \text{ mM}$ .

Se observan claramente cuatro posibles comportamientos:

- 1) no hay reacción
- 2) obtención de una suspensión de nanopartículas de Au de color violáceo (NP)
- 3) obtención de micropartículas que decantan fácil y rápidamente (MP)
- 4) una mezcla de los comportamientos 2 y 3 (NP + MP)

A partir de estas observaciones, es posible construir un diagrama de fases como el que se presenta en la Figura 4, con las zonas de concentraciones de ácido ascórbico y citrato de sodio que dan lugar a los distintos comportamientos descritos. Este diagrama es paramétrico para  $[Au(III)] = 0,25 \text{ mM}$  aunque puede extenderse a otras concentraciones de oro. Así, para cada solución de partida es posible construir un diagrama como el presentado en la Figura 4, utilizando típicamente menos de 10 mL de solución original. De todas las opciones encontradas, la que permite la separación más sencilla del  $Au^0$  es aquella en la que se obtienen micropartículas (MP).

### ***Etapa 2: Reacción a escala preparativa***

En base a lo determinado en los ensayos preliminares, se realiza la reacción en las condiciones más adecuadas para la obtención de micropartículas, minimizando la cantidad de reactivos a utilizar. Las micropartículas obtenidas se pueden separar del sobrenadante tanto por decantación simple como por filtración (o centrifugación), dependiendo de la cantidad de material y la disponibilidad de equipamiento (ver punto siguiente).

Diversos ensayos demuestran que la fase sólida formada se encuentra compuesta exclusivamente por  $Au^0$ , mientras que la fase acuosa contiene el resto de los metales originalmente disueltos en la mezcla.

En la Figura 5 se presentan los análisis mediante difracción de electrones y espectroscopía de Rayos X dispersiva en energía (EDS) que permitieron demostrar que las micropartículas son cristalinas y están compuestas únicamente por Au.

La Figura 6 presenta las concentraciones de Au en las distintas fases, obtenidas mediante ICP-OES sobre la solución original, las MP y el sobrenadante, que demuestran una recuperación mayor al 97% del Au presente originalmente en solución.

El resultado mostrado corresponde a un ejemplo, el rango de recuperación obtenido para otras muestras se encuentra siempre en el rango 97-99%.

### **Etapa 3: Separación de la fase sólida de Au puro de la mezcla de reacción**

Este paso consiste en la separación de las micropartículas de Au<sup>0</sup> de la mezcla de reacción. Para ello puede hacerse uso de la técnica de filtración (o centrifugación) dependiendo los volúmenes utilizados y la disponibilidad de equipamiento. En la primera etapa de separación se descartan las aguas madres. Luego se realizan lavados con agua con el objetivo de limpiar el sólido y eliminar impurezas de iones que puedan quedar adsorbidos. Se realizaron ensayos aumentando la concentración de Au(III) hasta 10 mM, obteniéndose resultados equivalentes.

A su vez, se realizó el mismo empleando el Na<sub>3</sub>Cit y H<sub>2</sub>Asc sólidos, buscando reducir el consumo de agua y disminuir los volúmenes de reacción. Se evaluó la posibilidad de utilizar otros reductores. Por ejemplo, NaBH<sub>4</sub>. Más allá de que es posible recuperar el Au<sup>0</sup> en forma de micropartículas, no se recomienda su uso ya que dada la acidez de las soluciones se libera hidrógeno (H<sub>2</sub>). Esta reacción en grandes volúmenes puede ser explosiva.

### **REIVINDICACIONES**

1-Un procedimiento de recuperación de Au<sup>0</sup> a partir de soluciones ácidas provenientes de tratamientos hidrometalúrgicos de materiales RAEE que contienen Au<sup>0</sup> metálico, caracterizado porque comprende las etapas de:

i-determinar la concentración de Au(III) de una muestra de partida de dicha solución ácida,

ii-hacer reaccionar dicha muestra de partida de dicha solución ácida cuya concentración de Au(III) ha sido determinada, con diferentes concentraciones de dos agentes de reductores,

iii-correlacionar las concentraciones de ambos agentes reductores para determinar las condiciones de reacción en las cuales tiene lugar la formación de micropartículas de Au<sup>0</sup>,

iv-llevar a cabo la reacción a escala preparativa de una solución ácida, cuya concentración de Au(III) ha sido determinada, con una combinación de dichos dos agentes de reducción en las proporciones determinadas en la etapa iii), para las cuales se obtiene una fase sólida compuesta de micropartículas de Au<sup>0</sup> y,

v-separar la fase sólida de micropartículas de Au<sup>0</sup> de la mezcla de reacción del paso iv).

2-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dichos agentes reductores se seleccionan del grupo formado por ácido ascórbico, citrato de sodio, borohidruro de sodio, ácido tánico, glucosa y azúcares reductores, sulfitos, fosfitos o compuestos nitrogenados como hidracina o hidroxilamina.

3-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque dichos agentes reductores son ácido ascórbico y citrato de sodio.

4-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dichas soluciones ácidas se obtienen a partir un procedimiento hidrometalúrgico en el cual los residuos RAEE se someten a un tratamiento de lixiviado con una mezcla de un ácido y un oxidante.

5-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque dichas soluciones ácidas se obtienen a partir un procedimiento hidrometalúrgico, en el cual los residuos RAEE se someten a un tratamiento oxidante con una mezcla de HCl y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

6-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque dichas soluciones ácidas son soluciones concentradas de metal donde la concentración de [Au(III)] oscila entre 0,010 – 10,0 mM, y la concentración de otros iones metálicos [M] oscila entre 0,010 – 50 mM.

7-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque dichos otros iones metálicos se seleccionan entre Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Sn (II), Ag(I), entre otros.

8-El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque todos los pasos de dicho procedimiento se realizan a temperatura ambiente.

9-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque concentraciones del ion Au(III) en la solución ácida de partida es de  $[Au(III)] = 0.01 - 10 \text{ mM}$ , la concentración citrato de sodio está en el rango de  $[Na_3Cit] = 0 - 1000 \text{ mM}$ , y la concentración de ácido ascórbico está en el rango de  $[H_2Asc] = 0 - 500 \text{ mM}$ .

10-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de Au(III) en la solución ácida de partida se determina por espectrofotometría para determinar la absorbancia de la banda de absorción del complejo  $AuCl_4^-$  en el espectro UV-visible, espectroscopía de plasma ICP-OES o fluorescencia de Rayos X.

11-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la separación de las micropartículas de  $Au^0$  formadas en la etapa iii), se realiza por filtración o centrifugado.

## REIVINDICACIONES

1-Un procedimiento de recuperación de Au<sup>0</sup> a partir de soluciones ácidas provenientes de tratamientos hidrometalúrgicos de materiales RAEE que contienen Au<sup>0</sup> metálico, caracterizado porque comprende las etapas de:

i-determinar la concentración de Au(III) de una muestra de partida de dicha solución ácida,

ii-hacer reaccionar dicha muestra de partida de dicha solución ácida cuya concentración de Au(III) ha sido determinada, con diferentes concentraciones de dos agentes de reductores,

iii-correlacionar las concentraciones de ambos agentes reductores para determinar las condiciones de reacción en las cuales tiene lugar la formación de micropartículas de Au<sup>0</sup>,

iv-llevar a cabo la reacción a escala preparativa de una solución ácida, cuya concentración de Au(III) ha sido determinada, con una combinación de dichos dos agentes de reducción en las proporciones determinadas en la etapa iii), para las cuales se obtiene una fase sólida compuesta de micropartículas de Au<sup>0</sup> y,

v-separar la fase sólida de micropartículas de Au<sup>0</sup> de la mezcla de reacción del paso iv).

2-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dichos agentes reductores se seleccionan del grupo formado por ácido ascórbico, citrato de sodio, borohidruro de sodio, ácido tánico, glucosa y azúcares reductores, sulfitos, fosfitos o compuestos nitrogenados como hidracina o hidroxilamina.

3-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 2, caracterizado porque dichos agentes reductores son ácido ascórbico y citrato de sodio.

4-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque dichas soluciones ácidas se obtienen a partir un procedimiento hidrometalúrgico en el cual los residuos RAEE se someten a un tratamiento de lixiviado con una mezcla de un ácido y un oxidante.

5-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 4, caracterizado porque dichas soluciones ácidas se obtienen a partir un procedimiento hidrometalúrgico, en el cual los residuos RAEE se someten a un tratamiento oxidante con una mezcla de HCl y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

6-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque dichas soluciones ácidas son soluciones concentradas de metal donde la concentración de [Au(III)] oscila entre 0,010 – 10,0 mM, y la concentración de otros iones metálicos [M] oscila entre 0,010 – 50 mM.

7-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 5, caracterizado porque dichos otros iones metálicos se seleccionan entre Fe(III), Cu(II), Co(II), Ni(II), Sn (II), Ag(I), entre otros.

8-El procedimiento de acuerdo con cualquiera de las reivindicaciones precedentes, caracterizado porque todos los pasos de dicho procedimiento se realizan a temperatura ambiente.

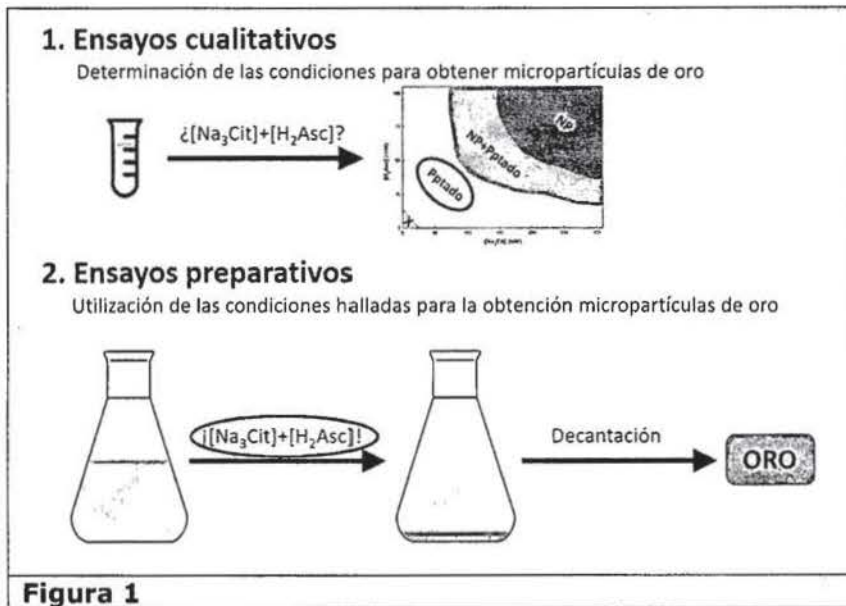
9-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 3, caracterizado porque concentraciones del ion Au(III) en la solución ácida de partida es de [Au(III)] = 0.01 – 10 mM, la concentración citrato de sodio está en el rango de [Na<sub>3</sub>Cit] = 0 – 1000 mM, y la concentración de ácido ascórbico está en el rango de [H<sub>2</sub>Asc] = 0 – 500 mM.

10-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la concentración de Au(III) en la solución ácida de partida se determina por espectrofotometría para determinar la absorbancia de la banda de absorción del complejo AuCl<sub>4</sub><sup>-</sup> en el espectro UV-visible, espectroscopía de plasma ICP-OES o fluorescencia de Rayos X.

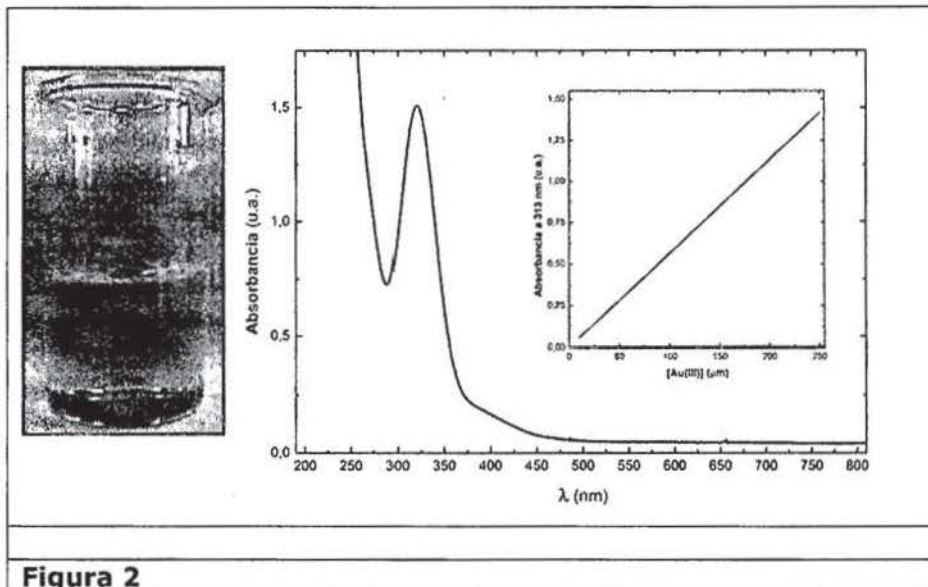
11-El procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado porque la separación de las micropartículas de Au<sup>0</sup> formadas en la etapa iii), se realiza por filtración o centrifugado.



Lic. VERONICA VACCALLUZZO  
COORDINADORA  
GVT - CONICET



**Figura 1**



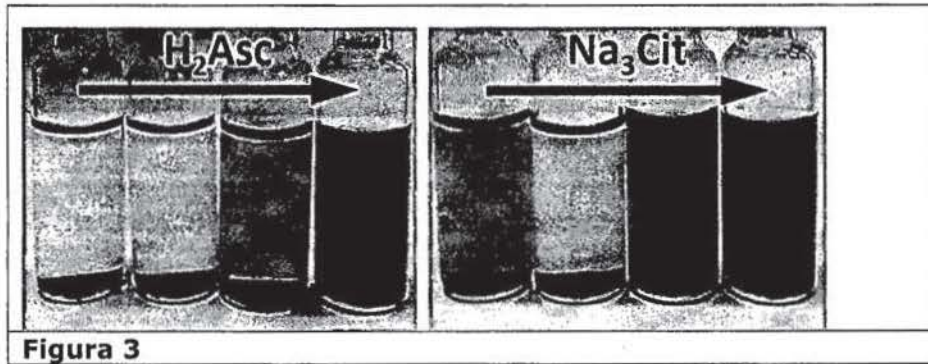


Figura 3

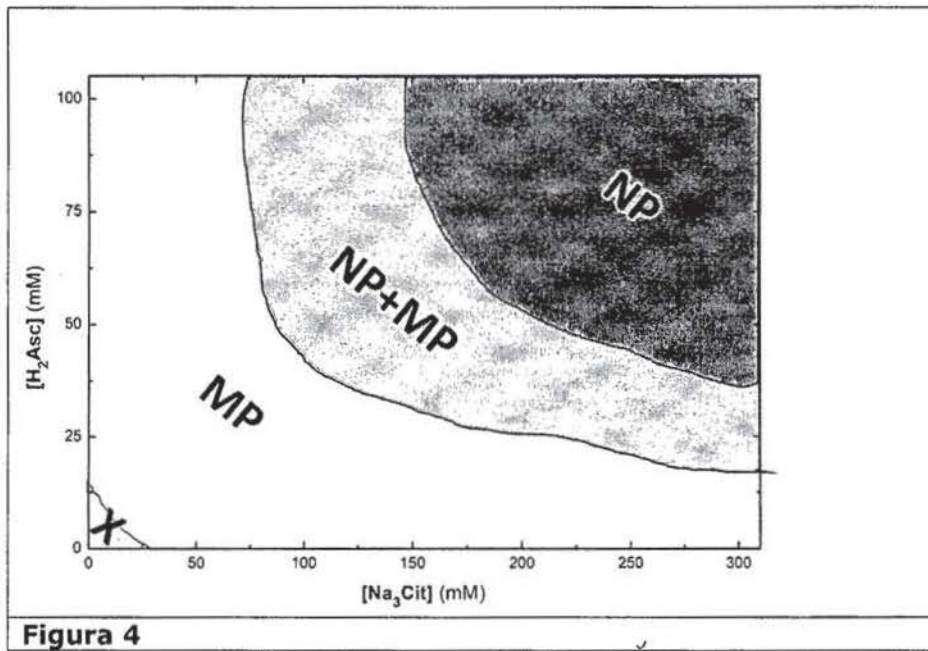
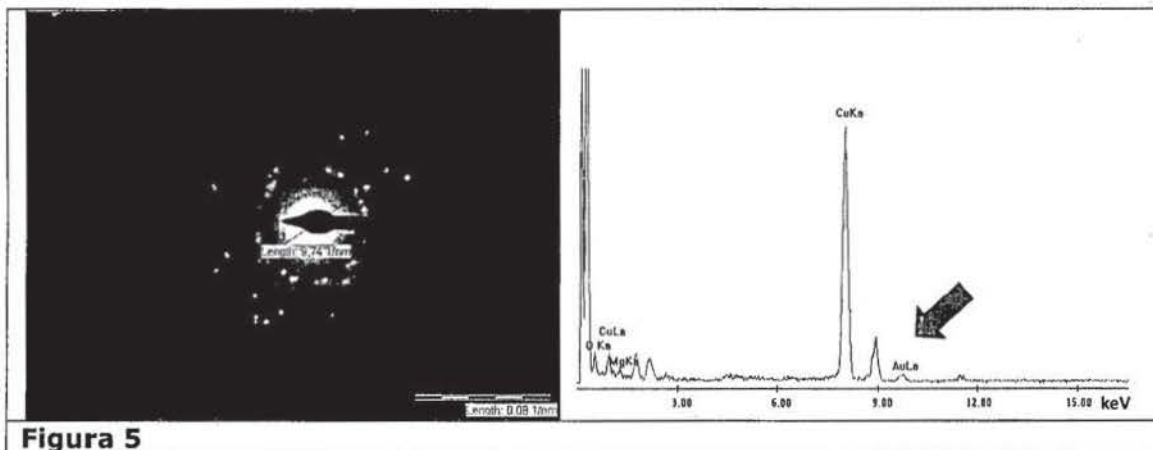
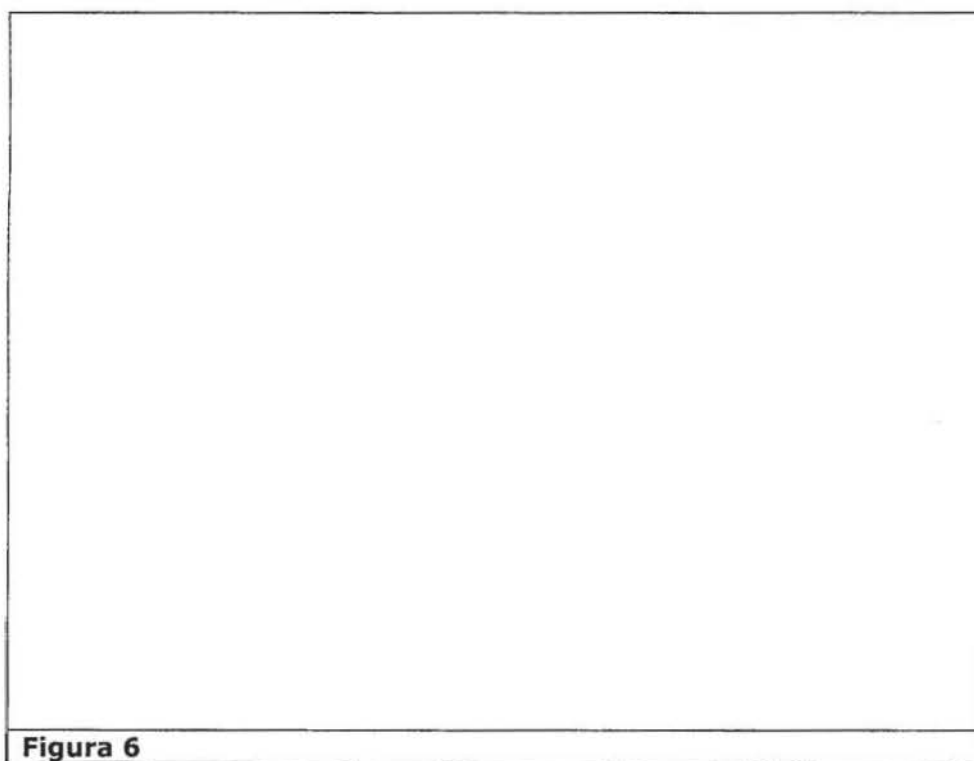


Figura 4



**Figura 5**



**Figura 6**

## RESUMEN

La presente invención se refiere a un procedimiento de recuperación de  $\text{Au}^0$  a partir de soluciones ácidas provenientes de tratamientos hidrometalúrgicos de materiales RAEE que contienen  $\text{Au}^0$  metálico, caracterizado porque comprende las etapas de:

i-determinar la concentración de  $\text{Au(III)}$  de una muestra de partida de dicha solución ácida,

ii-hacer reaccionar dicha muestra de partida de dicha solución ácida cuya concentración de  $\text{Au(III)}$  ha sido determinada con diferentes concentraciones dos agentes de reductores,

iii-correlacionar las concentraciones de ambos agentes reductores para determinar las condiciones de reacción en las cuales tiene lugar la formación de micropartículas de  $\text{Au}^0$ ,

iv-llevar a cabo la reacción a escala preparativa de una solución ácida, cuya concentración de  $\text{Au(III)}$  ha sido determinada, con una combinación de dichos dos agentes de reducción en las proporciones determinadas en la etapa iii), para las cuales se obtiene una fase sólida de compuesta de micropartículas de  $\text{Au}^0$  y,

v-separar la fase sólida de micropartículas de  $\text{Au}^0$  de la mezcla de reacción del paso iv).