



33 84 75

P A T E N T E D E I N V E N C I O N

por VEINTE años

cuyo privilegio se solicita para España,
sus territorios y plazas de soberanía, a
favor de:

BUREAU DE RECHERCHES GEOLOGIQUES ET MINIERES

entidad estatal francesa, domiciliada en
8, Rue Léonard de Vinci, Paris, Francia,
relativa a:

"PROCEDIMIENTO DE EXTRACCION DE ELEMENTOS
CONTENIDOS EN TRAZAS EN CUERPOS DE ESTRUC
TURA CRISTALINA"

=====

Prioridad: Solicitud de patente en Francia
nº P.V. 52.445 de fecha 8 Marzo
1966.



338475

MEMORIA DESCRIPTIVA

5. La presente invención se refiere a un nuevo procedimiento de extracción de los metales contenidos con muy bajos títulos o contenidos en las rocas plutónicas, volcánicas, sedimentarias y metamórficas, o en los minerales pobres, pudiendo ser estos contenidos solamente de algunas gammas por gramo. - - - - -

10. Según la invención, la extracción de los elementos metálicos encerrados en las rocas que tengan unos contenidos de este orden, se efectúa con la ayuda de agentes complejantes o quelatantes. - - - - -

15. Se constata en efecto, cuando tiene lugar la aplicación del procedimiento objeto de la invención, que los mecanismos de absorción física no acompañados de los fenómenos de intercambio iónico, juegan un papel predominante y es posible, gracias a la invención, movilizar los elementos en trazas y en particular los metales sin destruir la red cristalina de los minerales "huéspedes". - -

20. Así, la invención se refiere a un nuevo procedimiento de extracción de los elementos, en particular de los metales, encerrados en muy bajos contenidos en las rocas o en los minerales pobres, según el cual la extracción

338475



se efectúa con la ayuda de agentes complejantes y preferen-
temente con la ayuda de agentes quelatantes orgánicos. - -

El fenómeno de quelación es en sí conocido. Un
compuesto quelatado deriva de la combinación de un metal
5. M con una substancia que contiene dos o más grupos que ce-
den electrones. Se obtiene entonces un tipo especial de
complejo interno de naturaleza cíclica. Estos complejos
quelatados difieren de los complejos no cíclicos ordinarios,
por el hecho de que en estos últimos solamente hay un gru-
10. po que cede electrones. - - - - -

Los complejos cíclicos o quelatados son particu-
larmente interesantes dado que presentan una estabilidad
remarcable. No obstante, tales complejos no han sido nunca
usados para extraer los elementos en trazas de las rocas
15. y de los minerales y por consiguiente para extraer los me-
tales sin destruir la red cristalina de los silicatos. - -

Según otro objeto de la invención, la nueva apli-
cación del fenómeno de quelación se efectúa por utilización
de una mezcla de dos agentes de quelación que forman con
20. el hierro y el aluminio así como con la casi totalidad de
elementos en trazas, sobre todo los metales, unos compues-
tos muy estables y solubles en el agua. - - - - -

A título de ejemplo, los dos agentes de quelación
simultánea escogidos son: el ácido oxálico y el ácido cítri-
25. co con una concentración decimolar. Se obtiene así, bajo la
acción combinada de estos dos ácidos, una solubilización de

338475



un cierto número de elementos en trazas revelando así la gran movilidad geoquímica de la mayor parte de estos elementos. - - - - -

5. Además, este nuevo procedimiento permite formular un balance cuantitativo entre los elementos en trazas movilizadas con respecto al total existente, estudiar el ataque de los silicatos en tal medio químico y seguir la variación del peso del residuo de extracción en función de la duración de los ensayos. - - - - -

10. Además de la nueva aplicación de los agentes de quelación a la extracción, la presente invención prevé igualmente los medios de utilización de estos agentes ya sea por agitación, o bien por percolación. - - - - -

15. A título de ejemplo, en el caso de una extracción de los elementos en trazas, a escala de laboratorio, se opera según el procedimiento siguiente: se colocan en un frasco de poliestireno de un agitador rotativo, 50 gramos de la roca a tratar, cuya granulometría está comprendida entre 0,1 y 0,3 mm. Se añaden 25 ml de cada una de

20. las soluciones M/10 de los ácidos oxálico y cítrico y se agita durante 4 horas. El frasco está animado de un movimiento circular que provoca una agitación bastante intensa en función de la velocidad y un contacto muy íntimo entre la roca y el reactivo. A fin de aumentar la turbulencia,

25. un dispositivo automático provoca, en unos momentos dados, una inversión del sentido de rotación. Esta inversión impide, por otra parte, que las partículas se peguen

338475



a las paredes. En el ejemplo indicado, el agitador que opera a temperatura ordinaria está animado de una velocidad de 80 vueltas/minuto. - - - - -

5. Después de agitación, se deja decantar y después se extrae la mayor parte del líquido. Se repite la operación un cierto número de veces, tres veces en el ejemplo considerado, preferentemente con un mismo volumen de reactivos que puede ser de 50 ml. - - - - -

10. De esta manera, la muestra tratada se pone en presencia de 200 ml de reactivo que después de decantación es centrifugado a 6.000 rpm hasta la obtención de un líquido límpido, que contiene la casi totalidad de los metales de la roca. - - - - -

15. Cuando se desea pasar de la escala de laboratorio a una escala industrial, se utiliza según la invención el mismo procedimiento, siendo modificados solamente el número y las dimensiones de los recipientes en vistas a hacer automático y continuo el tratamiento de las rocas o minerales.

20. Una estimación de los resultados obtenidos de la aplicación de este nuevo procedimiento de extracción viene dada por la tabla comparativa 1, que da para tres muestras de granito de características distintas, los porcentajes extraídos por una parte con la ayuda de ácidos minerales (HNO_3 N/100) y por otra parte con la ayuda de ácidos orgánicos (mezcla de ácido cítrico y de ácido oxálico M/10). - - - - -

25.

338475



T A B L A 1

Elementos	Muestra Nº 1		Muestra Nº 2		Muestra Nº 3	
	OXAL	HNO ₃	OXAL	HNO ₃	OXAL	HNO ₃
Pb	3,9	2,1	9,2	0,6	8,5	1,1
Ga	1,9	0,1	3,6	0,02	3,4	0,4
Mn	0,3	0,1	1,0	0,2	1,0	0,3
Be	5,0	1,7	17,3	1,1	12,4	5,0
Mo	7,5	4,7	31,1	0,1	6,2	0,3
Sn	8,4	1,7	12,5	0,1	3,5	0,04
V	4,2	0,9	11,5	1,6	3,6	1,1
Cu	11,9	2,5	20,0	3,5	19,2	1,1
Ni	6,5	1,8	35,4	6,9	3,7	0,6
Co	4,2	1,3	4,1	2,4	3,5	1,7
Cr	3,7	0,2	11,3	0,1	5,4	0,6

5. Ensayos efectuados sobre otras numerosas muestras, muestran que las extracciones que resultan de la aplicación del nuevo procedimiento, es decir por quelación orgánica, son, a igualdad de tiempo de agitación y de volúmenes de reactivos, cinco a seis veces superiores a las obtenidas con ácido nítrico. -----

En particular si se calcula el porcentaje de extrac-



338475

ción (E%) en función de los contenidos g/g del residuo y de la roca, sea: - - - - -

$$E \% = \frac{(g/g \text{ de residuo}) \cdot (\text{peso del residuo de extracción}) \cdot 100}{(g/g \text{ de la roca}) \cdot (\text{peso de la muestra tratada})}$$

5. Se pone en evidencia la importancia del porcentaje de extracción con respecto al contenido original como lo muestra la tabla II siguiente, dando respectivamente para el plomo, el cromo, el estaño, el níquel y el cobre los contenidos en g/g y los porcentajes de extracción E por que lación orgánica. - - - - -

T A B L A 2

Elementos	Muestra N° 1		Muestra N° 2		Muestra N° 3	
	g/g	E	g/g	E	g/g	E
Plomo	21	3,9	40	9,2	27	8,5
Cromo	54	3,7	< 7	11,3	45	5,4
Estaño	15	8,4	19	12,5	59	3,5
Níquel	24	6,5	< 7	35,4	42	3,7
Cobre	20	11,9	16	20	22	19,2

10. El estudio comparativo de los pesos de los residuos orgánicos y los que provienen de lixiviación nítrica muestra que para la misma muestra, con la misma granulome-



338475

tría, los pesos de los residuos obtenidos son sistemática-
mente más elevados con los ácidos orgánicos. Los conteni-
dos en la casi totalidad de las extracciones orgánicas son
siempre más elevadas que los de los residuos obtenidos por
ataque nítrico. - - - - -

5.

El nuevo procedimiento ha puesto en evidencia el
hecho de que la mayor parte de los metales presentes en la
roca son muy móviles, por consiguiente fácilmente arrastra-
bles por reactivos débiles, y que ciertos elementos: hie-
rro, aluminio y silicio se encuentran casi siempre conteni-
dos en el residuo de extracción. Estos elementos principa-
les provienen en parte del efecto de turbulencia por agita-
ción que provoca necesariamente una dispersión de muy fi-
nas partículas en estado coloidal, pero sobre todo de la
lixiviación de las microfisuras. - - - - -

10.

15.

Las experiencias realizadas muestran que no hay
además ninguna medida común entre la solubilización de los
elementos en trazas, medida por el porcentaje de extracción,
y la solubilización de los silicatos, considerando asimis-
mo que todo el sílice, el aluminio y el hierro provienen
del ataque de los minerales constitutivos de la roca. - - -

20.

Estas experiencias de laboratorio han sido reali-
zadas según un segundo modo de realización del procedimien-
to objeto de la invención. - - - - -

25.

En este segundo modo, se eliminan todos los facto

338475



res que provocan turbulencias de manera que no se produzca ninguna variación granulométrica de la fracción utilizada, 0,24 mm por ejemplo, y se procede, por percolación por ejemplo, a la renovación continua del reactivo. Esto provoca necesariamente un incremento del fenómeno de disolución que es función, entre otras, del número de percolaciones fraccionadas efectuadas con un volumen total dado.-

5.

A título de ejemplo, un volumen inicial de 200 ml de reactivo es bombeado a una velocidad de 0,1 ml/s a través de 9 g de granito soportado por una tela de nylon de 0,1 mm. Cada 21 días se efectúa una extracción de 100 ml del licor que es seguidamente centrifugado, secado, calcinado a 1.000°C y analizado por espectrografía, la temperatura sobre el lecho de la roca es constante e igual a

10.

35°C. En la experiencia realizada en un largo período de tiempo, treinta semanas, cuatro reactivos han sido utilizados a fines de comparación: solución saturada de $Fe_2(SO_4)_3$ en H_2SO_4 normales solución saturada de $NaHCO_3$, mantenida en una corriente de CO_2 , solución de HNO_3 N/10, y finalmente la quelación cítrico-oxálica M/10. - - - - -

15.

20.

La variación del peso del residuo disminuye progresivamente después de un máximo para resultar asintótica en función del tiempo. - - - - -

La aplicación de este método conduce a unos resultados, que concuerdan con los obtenidos por el método de extracción acelerada por rotación de los frascos de reac

25.

338475



ción, descrito en primer lugar. - - - - -

5. Así las experiencias de agotamiento sucesivo permiten extraer un porcentaje muy elevado de diferentes metales y el estudio sistemático de numerosas muestras de granitos no alteradas o alteradas pone en evidencia las características y ventajas del procedimiento de extracción objeto de la invención. - - - - -

10. Así, el nuevo procedimiento permite mostrar que los elementos en trazas dan prueba de una gran movilidad geoquímica, de que no están ligados al soporte más que por una energía muy débil, de que son fácilmente arrastrables por lixiviación sobre todo con ácidos orgánicos: quelación, de que muy a menudo estos elementos no están en forma de minerales. - - - - -

15. En consecuencia, estos elementos no forman parte de las redes cristalinas de los minerales, y es posible gracias a la aplicación del procedimiento extraer directamente los metales contenidos en las rocas, principalmente plutónicas, con la ayuda de agentes orgánicos complejantes o quelatantes, sin intervención de cualquier otro procedimiento de ataque previo. Este procedimiento es particularmente interesante en lo que se refiere a las rocas plutónicas graníticas puesto que contienen inmensas reservas potenciales de uranio, cobre, plomo, zinc, estaño, molibdeno, vanadio, cobalto, lantánidos, etc. - - - - -

20.

25.

Se ve, pues, el interés que presenta la invención



338475

5. para la recuperación de los metales contenidos en las escombreras de mina o en los materiales extraídos en ocasión de grandes trabajos: túneles, canales, represas, etc. así como en las capas minerales de gran extensión pero de contenido demasiado bajo para poder ser tratadas por los procedimientos conocidos. - - - - -

10. Está claro que no se saldría del marco de la presente invención reemplazando el ácido cítrico y el ácido oxálico por otros agentes de quelación, por ejemplo por ácidos dicarboxílicos, aminas alifáticas, aminas aromáticas, aminoácidos, péptidos naturales o sintéticos, ácidos hidroxilados, fosfatos condensados, nitroácidos, el aldehído salicílico y sus derivados, dicetonas, compuestos fenólicos, complejantes (EDTA) etc., en fin, cualquier producto secuestrante. - - - - -

15.

Estos compuestos pueden ser adicionados directamente o algunos indirectamente, por ejemplo con la ayuda de bacterias que producen enzimas que conducen a estos productos. - - - - -

20. Asimismo, las concentraciones podrían ser modificadas así como los medios de realización del nuevo procedimiento sin por ello salir del marco de la presente invención. Es así que se pueden prever la utilización de temperaturas más elevadas, un molido más fino, un tiempo de contacto más largo entre la roca y los reactivos orgánicos, la utilización del principio de contracorriente entre el sólido y el reac-

25.

338475



tivo, una agitación más intensa o cualquier factor que aumente la velocidad y el rendimiento de la reacción. - - - -

N O T A

5. Se declaran de novedad y propiedad para España, sus territorios y plazas de soberanía, las siguientes: - - -

R E I V I N D I C A C I O N E S

10. 1.- Procedimiento de extracción de elementos contenidos en trazas en cuerpos de estructura cristalina, en particular extracción de metales contenidos en rocas o en minerales muy pobres, caracterizado porque las rocas o minerales se tratan con reactivos secuestrantes, complejantes o quelatantes, para movilizar y arrastrar los elementos en trazas sin destruir la red cristalina de los materiales de soporte. - - - - -

15. 2.- Procedimiento de extracción según la reivindicación 1, caracterizado porque los metales se movilizan por medio de dos agentes de quelación simultánea. - - - - -

20. 3.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque los elementos movilizables son arrastrados por los dos agentes de quelación simultánea: ácido cítrico y ácido oxálico. - - - - -

4.- Procedimiento según la reivindicación 3, caracterizado porque la concentración de ácido oxálico-ácido cí-



338475

trico es una concentración decimolar. - - - - -

5. 5.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque la roca se reduce a una granulometría dada para garantizar un contacto íntimo entre el reactivo y los elementos a extraer. - - - - -

6.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contacto íntimo entre el reactivo y los elementos a extraer se obtiene por percolación en una solución subsaturada a la temperatura óptima. - - - - -

10. 7.- Procedimiento según la reivindicación 1, caracterizado porque el contacto íntimo entre el reactivo y los elementos a extraer se obtiene por agitación con una solución subsaturada a la temperatura óptima. - - - - -

15. 8.- "PROCEDIMIENTO DE EXTRACCION DE ELEMENTOS CONTENIDOS EN TRAZAS EN CUERPOS DE ESTRUCTURA CRISTALINA". - -

Todo ello conforme se describe y reivindica en la presente memoria que consta de trece hojas foliadas y mecanografiadas por una sola de sus caras.

BARCELONA, 8 MAR. 1967
P. A. M. CURELL SUÑOL