

12  
2ej-



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

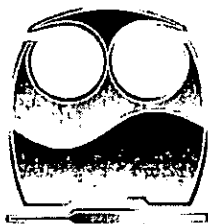
FACULTAD DE QUÍMICA



EXAMENES PROFESIONALES  
FAC. DE QUÍMICA

"PROPUESTA DE UNA COMBINACION DE  
REACTIVOS (ACOMPLEJANTE-OXIDANTE) EN UN  
METODO HIDROMETALURGICO, PARA LA  
EXTRACCION DE METALES NOBLES A PARTIR DE  
CONVERTIDORES CATALITICOS DE  
AUTOMOVILES"

TESIS DE LICENCIATURA  
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:  
INGENIERO QUÍMICO METALÚRGICO  
P R E S E N T A :  
MONTROYA LOPEZ RODRIGO



TESIS CON  
FALLA DE ORIGEN

MÉXICO, D.F. .

1998

268291



Universidad Nacional  
Autónoma de México



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

**JURADO ASIGNADO**

**Presidente:** Prof. Jorge Ornelas Tabares.

**Vocal:** Prof. Antonio Huerta Cerdán.

**Secretario:** Prof. Rosa Elva Rivera Santillán.

**1<sup>er</sup> sup.:** Prof. Carlos Rodríguez Rivera.

**2<sup>o</sup> sup.:** Prof. Faustino Juárez Sánchez.

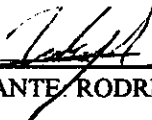
**Sitio donde se desarrolló el tema:**

Universidad Nacional Autónoma de México.  
Facultad de Ingeniería.  
Edificio principal.  
Laboratorio de Química.



---

ASESOR: M. en C. JORGE ORNELAS TABARES



---

SUSTENTANTE: RODRIGO MONTOYA LÓPEZ

## DEDICATORIAS

Quiero agradecer profundamente el tiempo, la dedicación y el esfuerzo que mis padres Francisco y Laura me han dedicado, pero sobre todo, la forma en que me han tratado y educado, así como todas las cosas que me dieron y me dejaron de dar, porque de no haber sido así, hoy no sería lo que soy, no sabría lo que sé y no pensaría lo que pienso; quizá no sea, piense, o sepa lo que Cuauhtémoc, Netzahualcóyotl o Tlalcaélel, pero al menos me siento orgulloso de tener objetivos y metas más importantes y valiosos que el dinero o los bienes materiales.

También quiero agradecer a la otra parte que me ha educado, que son mis amigos, sin los cuales hubiera sido quizá la mitad de lo que soy. De todos mis amigos aprendí y aprendo cosas maravillosas pero en especial de : VÍCTOR MORALES, HUMBERTO MARTÍNEZ, ANDRÉS JIMÉNEZ, ISRAEL OLIVERA, GERARDO VELASCO, ARTURO CARRILLO, LUIS PINEDA, MARIO FLORES, ALEJANDRO MONTES DE OCA, RUTH RAMÍREZ, MIGUEL TENORIO, HERIBERTO RAMÍREZ, RAÚL CONTRERAS, ARMANDO GARNICA, JUAN DE LA ROSA, ALFREDO RUIZ, DANIEL HIGA, JOSÉ URBINA, CARLOS ALVARADO, GERARDO MÉNDEZ, JUAN DE DIOS, CÉSAR DELGADO Y CARLOS ARISTA.

Por supuesto agradezco infinitamente todo el cariño, comprensión y apoyo que me ha brindado VERÓNICA AYALA ROMÁN.

Agradezco también a todos mis profesores, pero muy en especial a JORGE ORNELAS TABARES Y ÓSCAR RENDÓN GÓMEZ por todo lo que a mí me consta que hacen por su país.

Por último quiero agradecer sinceramente a GUADALUPE CONTRERAS, CIRO MÁRQUEZ Y AL SEÑOR SERGIO por todo el apoyo desinteresado que me brindaron para la elaboración de esta tesis.

## PRÓLOGO

Este trabajo se realizó con el objetivo de crear una base de partida para posteriores investigaciones dirigidas a la recuperación de platino, paladio y rodio de convertidores catalíticos por medio de una solución lixivante (acomplejante-oxidante) diferente a la utilizada tradicionalmente.

La solución lixivante seleccionada para este trabajo es resultado de una investigación bibliográfica-teórica, sin embargo, se sabe que los criterios teóricos pueden cambiar en una experimentación, por lo que fue necesario un estudio experimental del comportamiento general de la disolución de platino, paladio y rodio en el medio bajo estudio.

En la actualidad, la mayoría de los trabajos de investigación ingenieril se dirigen al estudio del efecto de una sola variable sobre algún proceso en particular, pero debido a que no se cuenta con información por trabajar con una diferente combinación de reactivos, se realizó un estudio para conocer de manera general el efecto de las variables más importantes (a presión atmosférica) en el proceso de lixiviación del material mencionado, manejadas en un intervalo de acuerdo a lo informado en la literatura para el caso de reactivos tradicionalmente utilizados.

La importancia de este trabajo no solo está en las grandes cantidades de materia prima disponible (tan solo, al finalizar la década de los ochentas, se disponía de 18,000 toneladas de convertidores catalíticos gastados, lo que representa: 300,000 onzas de platino, 125,000 de paladio y 22,000 de rodio tan solo en EUA. Lo que significó en ese año US\$ 200,000,000), sino a que en países como México no se cuenta con minerales de estos metales, además que en los convertidores catalíticos automotrices la concentración de dichos metales es mayor que en los minerales.

## CONTENIDO

<b>1.- Antecedentes teóricos</b>	<b>1</b>
<b>1.1.- Una visión general del reciclado</b>	<b>1</b>
1.1.1.- ¿Qué es el reciclado?	2
1.1.2.- ¿Por qué el reciclado?	3
1.1.3.- Obstáculos del reciclado	3
<b>1.2.- Reciclado de metales preciosos a partir de desperdicios</b>	<b>4</b>
1.2.1.- Procesos de beneficio	7
1.2.2.- Reacciones químicas en procesos de reciclado de metales preciosos	8
<b>1.3.- Demanda, usos y precios de los MGP</b>	<b>17</b>
1.3.1.- Demanda y usos de los MGP	17
1.3.2.- Fluctuaciones de precios	23
<b>1.4.- ¿Por qué el uso de los convertidores catalíticos?</b>	<b>24</b>
<b>1.5.- Descripción, contaminación, tipos y operación de un convertidor catalítico.</b>	<b>27</b>
1.5.1.- Descripción	27
1.5.2.- Contaminación de convertidores catalíticos	29
1.5.3.- Operación y tipos de convertidores catalíticos	30
1.5.4.- Métodos de incorporación de los MGP al sustrato de un convertidor	35
<b>1.6.- Métodos de extracción de los MGP a partir de convertidores catalíticos</b>	<b>38</b>
1.6.1.- Procesos hidrometalúrgicos	38
1.6.2.- Procesos de volatilización	47
1.6.3.- Procesos pirometalúrgicos	49
<b>OBJETIVO</b>	<b>58</b>
<b>2.- Justificación de la experimentación</b>	<b>59</b>
2.1.- Acomplejante	60
2.2.- Oxidante	64
<b>3.- Experimentación</b>	<b>66</b>
3.1.- Condiciones generales de la experimentación	66
3.2.- Determinación del contenido de Pt, Pd y Rh en la muestra	69
3.3.- Determinación de la cantidad estequiométrica	72
3.5.- Análisis químico	75
<b>4.- Resultados</b>	<b>77</b>
4.1.- Representación gráfica y discusión	78

**5.- Conclusiones**

**89**

**6.- Bibliografía**

**90**

## 1. ANTECEDENTES TEÓRICOS

### 1.1.-UNA VISIÓN GENERAL DEL RECICLADO

Al llevar a cabo una revisión general de lo que es el reciclado, se sabrá que éste representa una solución real a una gran variedad de problemas del medio ambiente.

El mensaje típico promulgado por los medios de comunicación, es que el reciclado consiste simplemente en coleccionar materiales del ámbito común como periódico, plástico, latas de aluminio, vidrio, etc. Realmente el reciclado es algo mucho más serio y complejo.

En países desarrollados como en los Estados Unidos donde el proyecto de cerrar la mayor parte de los terraplenes es ya un hecho (según la EPA\*), los ciudadanos tienen la necesidad de separar su basura, en orgánicos, vidrio, metal, papel, etc. para realizar el proceso de reciclado.

Por lo anterior, es de suma importancia para los consumidores, fabricantes y comerciantes entender el reciclado y su importancia en el ciclo de las materias primas.

En el caso en que la industria se tarde en responder al cambio, esos países enfrentarán los excesos de suministros de materiales reciclables, porque la industria obviamente no tiene la capacidad de convertirlos en productos ni de venderlos.

Si el consumidor no cambia la práctica de compra, los materiales ahora disponibles coleccionados a través de los programas de reciclado existentes, comenzarán a retroceder, causando que el costo de los programas existentes se eleven estratosféricamente.

Si estos programas se desmantelan debido a los altos costos, serán muy difíciles de restaurar cuando comience la crucial conserva de nuestros recursos naturales.

Esos problemas solo se resolverán a través del entendimiento real del proceso de reciclado. Afortunadamente la industria esta adicionando nueva capacidad de producción para utilizar más materiales reciclados, pero estos esfuerzos deben estimularse o el movimiento del reciclado comenzará a presentar un paro paulatino.

\* (Environmental Protection Agency)



Además, deben desarrollarse procesos de beneficio para proveer la correcta calidad de materias primas que alimenten estas nuevas capacidades de planta y los consumidores tienen que desarrollar un soporte de mercado en cualquier lugar que favorezca un incremento en la cantidad de productos elaborados con materiales reciclados.

#### 1.1.1.- ¿QUÉ ES EL RECICLADO?

El reciclado se conceptualiza de diferentes formas. Algunos grupos llaman reciclado a cualquier proceso para usar un material una y otra vez. Sin embargo esta definición es muy general ya que entre otras cosas, aquí se puede considerar la evaporación del agua y la formación de la lluvia como un proceso de reciclado.

Para el público en general, reciclado es sinónimo de colección de materiales reciclables, lo cual no es del todo cierto, sin embargo algo que es un hecho, es que la colección es justamente el inicio del proceso de reciclado.

Otra definición del reciclado, es la conversión de los materiales de presas de jales o desechos, en materiales de uso o productos. Esta definición queda justa para resolver la crisis de desechos, pero ignora completamente todos los materiales que se usan una y otra vez como parte del comercio ordinario.

Una definición más completa incluye cualquier proceso donde los materiales gastados se coleccionen y manufacturen en nuevos materiales y se usen o agoten nuevamente en la forma de productos o materia prima [1].

Las tres principales actividades del reciclado son:

COLECCIÓN

MANUFACTURA

CONSUMO

En cualquier área geográfica el suministro del material coleccionado, la capacidad de manufactura de las materias primas y el consumo de la sociedad deben igualarse o balancearse. Estos factores hacen al campo del reciclado una ocupación desafiante para miles de individuos, ya que la idea de un sistema totalmente balanceado no es real.

### **1.1.2.- ¿POR QUÉ EL RECICLADO?**

El reciclado es un proceso que resuelve muchos de los problemas creados por nuestro moderno tipo de vida. Los recursos no renovables se salvan fácilmente con materiales reciclables, sin embargo, es ingenuo pensar que el reciclado evitará que los bosques sigan talándose. A pesar de esto, produciendo y consumiendo materiales reciclables se ahorrará energía, y cuando esta reducción de energía esté en forma de combustible fósil entonces disminuirá la lluvia ácida.

Los recursos de materiales de desecho se encuentran dispersos y no se concentran en ciertas regiones como minas y bosques. Comparados con los materiales vírgenes, los materiales reciclados tienen que coleccionarse, escogerse, separarse y procesarse en pequeñas cantidades, lo cual requiere de una gran fuerza de trabajo.

Además de la creación de empleos, el reciclado genera materiales de alto grado de rentabilidad, debido a que se obtienen de materia prima barata, sin olvidar que el reciclado puede disminuir los costos de almacenaje de basura hasta en un 70%. Por lo que cada persona tiene la responsabilidad y la oportunidad de incorporar el reciclado en sus comunidades y estilo de vida.

El potencial de reciclaje para muchos artículos de consumo es de más del 50%, la Tabla 1.1 muestra la actividad de reciclado en E.U.A. durante 1990 [1].

### **1.1.3.- OBSTÁCULOS DEL RECICLADO**

La industria enfrenta muchas barreras sociales, legislativas y económicas, porque los procesos de reciclado deben coexistir en armonía tanto en la colección, la manufactura y el consumo de la materia prima y el producto, respectivamente.

El principal obstáculo que enfrenta el reciclado es el económico, ya que es caro, en comparación con los costos de depósito de desperdicio, los cuales son relativamente baratos en algunas partes del mundo.

La industria enfrenta la pregunta: ¿cómo comprar materiales secundarios, cuando los materiales vírgenes están disponibles a precios competentes?.

El gran desafío de la ingeniería en reciclado, es la educación del público. La gente carece de un verdadero entendimiento de lo que sucede en el planeta, especialmente con los recursos naturales.

Tabla 1.1

Cantidad de materiales reciclados y su porcentaje de recuperación en los Estados Unidos en 1990[1]

(toneladas cortas)

ARTÍCULO DE CONSUMO	CONSUMO APARENTE	DESPERDICIOS INDUSTRIALES	DESECHOS	RECICLADO TOTAL	%DE RECUPERACIÓN
acero	95900000	2237000	35363000	57500000	60.0
papel	86756500	N/R	N/R	28926900	33.3
Al	5291000	1102000	1102000	2204000	41.7
vidrio	11300000	N/R	1500000	1500000	13.3
Cu	2452000	837700	584200	1421900	58.6
Sb	45500	0	16500	16500	36.3
Cd	4080	0	0	0	0
Cr	466300	0	97900	7900	21.0
Co	8650	0	1270	1270	14.6
Au	253	73	48	121	47.8
Pb	1344800	0	782600	782600	58.1
Mg	163100	0	29800	29800	18.3
Hg	1320	0	239	239	18.1
Ni	170000	0	25000	25000	14.7
plástico	30740000	N/R	266500	266500	00.8
Pt	109	69	6	75	68.8
Ag	4740	1320	550	1870	39.5
textiles	N/R	N/R	1000000	1000000	N/R
Sn	53900	4400	12100	16500	30.6
llantas	3360000	N/R	604800	604800	18.0
Ti	1018500	22600	330	22930	23.0
W	9370	N/R	N/R	2204	23.5
Zn	1400000	253500	132300	385800	27.6
total				94806909*	

\* los datos no registrados (N/R) se tomaron como cero

**1.2.- RECICLADO DE METALES PRECIOSOS A PARTIR DE DESPERDICIOS.**

Los metales preciosos de pureza  $\geq 99.5\%$  se comercializan en lingotes o se transforman para aplicaciones industriales en componentes electrónicos, reactivos analíticos, catalizadores, etc., su reciclado es muy importante, considerando su poca abundancia y producción, así como su elevado precio.

Los materiales reciclados provienen de diferentes partes, algunos se colectan a partir de componentes microelectrónicos, de convertidores catalíticos automotrices (CCA) o de la industria del petróleo.

Estos materiales colectados son diferentes a los recursos naturales, con respecto a formas, tamaños, apariencia, etc., por lo que se requiere un particular y apropiado tratamiento de beneficio y proceso de refinación.

Debido a que se utilizan soluciones ácidas concentradas para procesos de recuperación, separación y refinación, los materiales de construcción de los reactores de éstos procesos deben ser resistentes a la corrosión y a temperaturas elevadas. Dependiendo de las cantidades procesadas, los reactores varían, así, para procesar pequeñas cantidades los reactores apropiados son: recipientes de vidrio y platos evaporadores hechos de materiales refractarios. Sin embargo para procesar grandes cantidades, se utilizan reactores de vinicloruro, fibras plásticas reforzadas, o acero inoxidable, dependiendo de las reacciones químicas.

Es difícil mencionar y cubrir todos los métodos de procesamiento de reciclado de materiales que contengan metales preciosos, sin embargo se mencionan dos ejemplos típicos: el reciclado de componentes que contienen oro y plata y el reciclado del grupo de metales del platino (MGP) a partir de convertidores catalíticos de la petroquímica y la industria automotriz.

Para el primer ejemplo se muestra un diagrama de flujo simplificado en la Figura 2.1 y para el segundo se dedica la sección 1.6 (específicamente para CCA).

La Figura 2.1 muestra de manera general el proceso típico de recuperación y refinación de oro y plata de productos plásticos y materiales cerámicos empaquetados (de la industria electrónica) que contienen oro y aleación oro-plata.

Desechos de metales preciosos de joyería, aleaciones dentales, relojes, piezas de fontanería, o porcelanas se procesan con un concepto similar al mostrado en dicha figura. Debido a su mínimo contenido en esos productos, el valor del contenido de metal precioso es extremadamente marginal y en muchas ocasiones comparable con los costos de procesamiento para la recuperación y refinación de esos desperdicios. Por lo tanto es muy importante entender la naturaleza y características de estos desperdicios reciclables y seleccionar el tratamiento de beneficio más apropiado, para que los subsecuentes procesos de refinación sean eficientes y económicos.

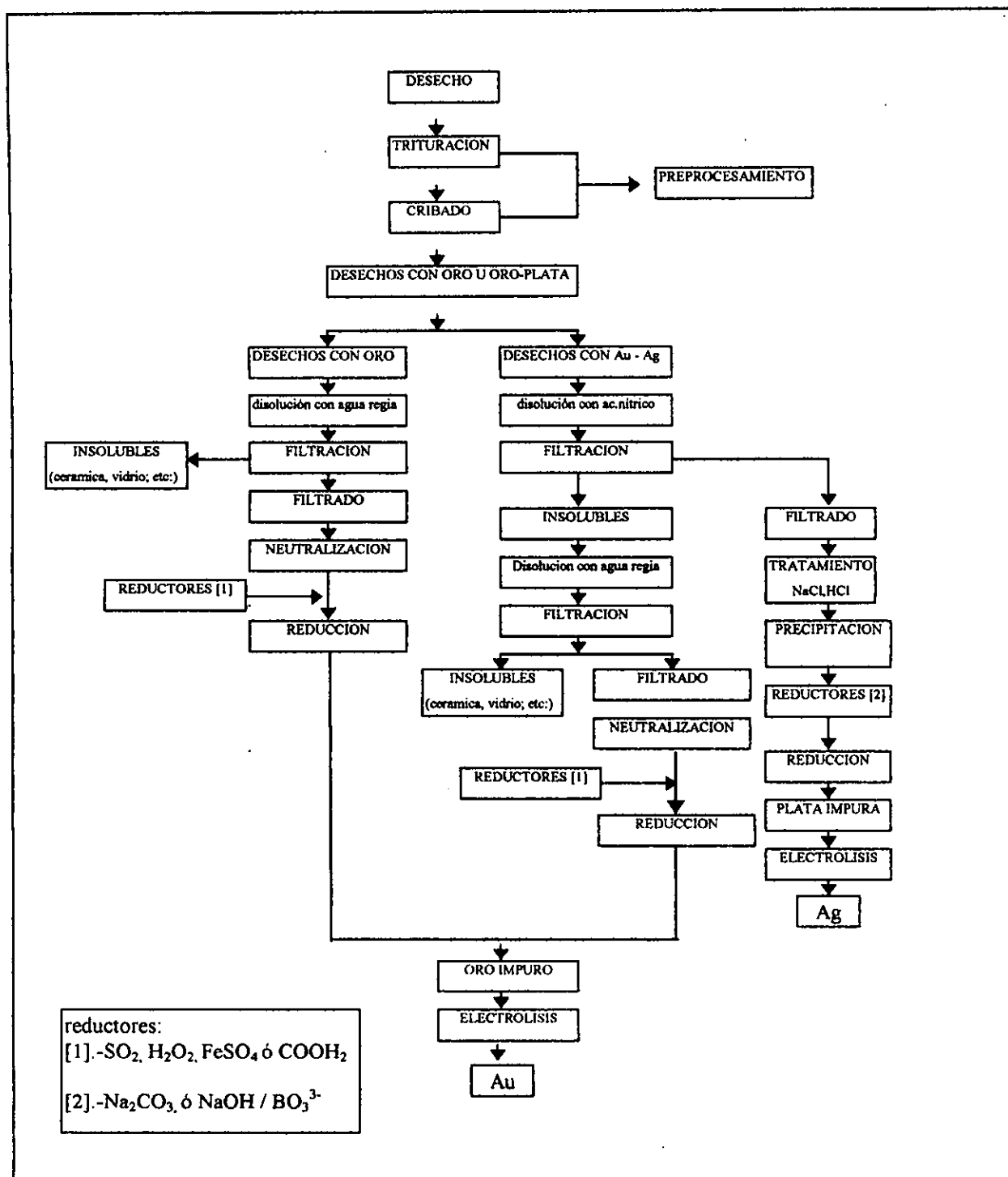


Figura 2.1. Diagrama de flujo de reciclado de Au y Ag de piezas electrónicas

### 1.2.1.- PROCESOS DE BENEFICIO

Los procesos de beneficio para desechos reciclables deben basarse en una minuciosa y cuidadosa consideración de los siguientes puntos:

- 1.- Los metales preciosos presentes en estos materiales.
- 2.- Otros materiales constituyentes y sus características.
- 3.- Estimación del contenido de los metales preciosos y de los otros materiales.
- 4.- Métodos de manufactura y forma de presentación de los materiales a reciclar.
- 5.- Si el material a reciclar se presenta en solución, es necesario considerar la composición, acidez y el comportamiento del metal precioso en ésta

La selección apropiada de un beneficio en reciclado de materiales brinda un alto porcentaje de recuperación, y una mejor y más eficiente separación y refinación en los subsecuentes procesos. Además, los tratamientos anticontaminantes y el tratamiento de los residuos son más fáciles y económicos cuando el beneficio se realiza adecuadamente. Dentro del procesamiento de estos materiales de desecho, también es de suma importancia el considerar la disponibilidad de recuperar y/o reciclar otros materiales aparte de los metales preciosos, desde el punto de vista del reciclado efectivo y provechoso.

Los procesos de reciclado concentran los metales preciosos, para que así, los materiales asociados con dichos metales (como aleaciones Be-Cu de materiales de contacto,  $Al_2O_3$ , etc.) se clasifiquen y comercialicen.

Dentro de los procesos de beneficio los más comunes, aplicables a este tipo de materiales son: tostación, trituración, clasificación, separación magnética, filtración, tratamiento químico, adsorción, etc. Estos se emplean individualmente o en combinación, dependiendo de la naturaleza y característica de los desechos. La Tabla 2.1 muestra varios ejemplos de beneficio y sus respectivas aplicaciones.

### **1.2.2.- REACCIONES QUÍMICAS EN PROCESOS DE RECICLADO DE METALES PRECIOSOS.**

Los materiales sin refinar que contienen concentrados de metales preciosos luego del tratamiento de beneficio se tratan para recuperar y refinar los respectivos elementos metálicos preciosos por métodos pirometalúrgicos y/o hidrometalúrgicos. Los procesos hidrometalúrgicos generalmente se emplean por industrias recicladoras de metales preciosos, ya que estas operaciones son flexibles y adecuadas con la cantidad de desecho, pueden procesar desechos con altos porcentajes de recuperación y suficientes niveles de pureza. Las reacciones químicas más conocidas y utilizadas en procesos de reciclado de metales preciosos se muestran en la Tabla 2.2.

Tabla 2.1

Tratamientos de beneficio en el reciclado de metales preciosos y ejemplos.

TRATAMIENTO DE BENEFICIO	CONTENIDO	EJEMPLOS PRÁCTICOS.
<p><b>1.- Calcinación</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Los objetivos de este tratamiento son: eliminar el agua, el dióxido de carbono, sustancias orgánicas y cuando se puede, hacer magnético el material para un posterior tratamiento en concentrador magnético.</li> <li>• Dentro de los hornos utilizados en esta operación se encuentran: horno de lecho fluidizado, horno rotatorio, horno de hogar múltiple, etc.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Catalizadores con carbón o sustratos orgánicos.</li> <li>• películas fotográficas y papel usado.</li> <li>• pastas electroconductoras.</li> <li>• Adsorbentes de metales preciosos como carbón activado y resinas intercambiadoras.</li> <li>• Otros, incluyendo componentes electrónicos, etc.</li> </ul>
<p><b>2.- Trituración y Molienda</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La trituración se realiza en materiales los cuales contengan metales preciosos encapsulados para obtener una mayor superficie expuesta al ambiente y realizar un mejor ataque de los metales preciosos con lo que se logra una evaluación exacta de sus contenidos.</li> <li>• La selección de métodos y máquinas de trituración se basan en la trituración necesaria y presentación de los materiales.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Catalizadores base aluminio.</li> <li>• Materiales sólidos similares a los concentrados de minas.</li> <li>• Otros: chips condensadores, resistores, dispositivos de plástico, dispositivos de vidrio, etc.</li> </ul>
<p><b>3.- Clasificación</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Cuando los materiales reciclados están mezclados con otros materiales que no contienen metales preciosos y son de diferentes tamaño, una clasificación por cribas o separación gravimétrica se realiza para concentrar los materiales que contengan a los metales preciosos.</li> <li>• El equipo utilizado es el de una simple clasificación : cribado con agitación manual, máquina vibratoria de clasificación por cribado, tabla de separación por vibración y lavado con agua, etc.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eliminación de acumulados positivos mezclados en materiales de reciclaje.</li> <li>• Separación de materiales reciclados de otros utilizando las diferencias en tamaño, forma o gravedad específica, después del tratamiento de calcinación o trituración.</li> </ul>
<p><b>4.- Separación magnética</b></p>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Separación basada en la diferencia de propiedades magnéticas de materiales.</li> <li>• Imanes ordinarios cumplen con el propósito de la separación; el uso de fuertes imanes de samario-cobalto o electroimanes pueden separar materiales como recubrimiento superficial de metal precioso con níquel electroplatinado como superficie.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eliminación de hierro metálico, polvos de hierro, aleaciones hierro-níquel, etc.</li> <li>• Separación y recuperación de depósitos de oro de materiales con recubrimientos de níquel sobre sustratos de cobre.</li> </ul>



**Tabla 2.1**

**Tratamientos de beneficio en el reciclado de metales preciosos y ejemplos.**

(continuación)

<b>TRATAMIENTO DE BENEFICIO</b>	<b>CONTENIDO</b>	<b>EJEMPLOS PRÁCTICOS</b>
<b>5.- Filtración</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• La separación por filtración se hace cuando uno de los materiales reciclados es sólido y el otro es líquido.</li> <li>• La filtración incluye: filtración por gravedad, filtración por vacío, filtración presurizada, filtración centrífuga, etc.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Eliminación de partículas mayores o sustancias extrañas en soluciones de revelado fotográfico o solución electrolítica.</li> <li>• Separación de residuos electrolíticos que contengan metales preciosos.</li> </ul>
<b>6.- Precipitación</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Este es un tratamiento químico preliminar antes de la refinación de los metales preciosos. Estos tratamientos a menudo se utilizan en los procesos de separación y refinación de metales preciosos a partir de desechos.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Catalizadores con metales preciosos sobre sustratos de alúmina.</li> <li>• Negativos de películas fotográficas, etc.</li> <li>• Electrodepositos o recubrimientos de metales preciosos.</li> </ul>
<b>7.- Electrólisis</b>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Electrólisis en beneficio se utiliza para depositar metales preciosos sobre un electrodo que funge como cátodo en una celda electrolítica y así separarlo de la solución.</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>• Tratamientos de soluciones gastadas en procesos de electrodeposito.</li> <li>• Tratamiento de fotoreveladores y soluciones reveladoras.</li> </ul>



**Tabla 2.2**  
**Reacciones básicas en el reciclado de metales preciosos**  
 (continuación)

ELEMENTO	OPERACIÓN	REACCIONES BÁSICAS
Plata	Disolución	(1) La plata se solubiliza en ácido nítrico. $3\text{Ag} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{AgNO}_3 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO}\uparrow$ (2) La plata se solubiliza en ácido sulfúrico caliente. $4\text{Ag} + 4\text{H}_2\text{SO}_4 \rightarrow 4\text{H}_2\text{O} + 2\text{SO}_2\uparrow + 2\text{Ag}_2\text{SO}_4$ (3) La plata es soluble en solución cianurada. $\text{Ag} + 2\text{CN}^- + \text{H}_2\text{O}_2 \rightarrow \text{Ag}(\text{CN})_2^- + \text{KCN} + 2\text{OH}^-$
	Reducción	(1) El nitrato de plata en solución se reduce por los siguientes métodos : a) reacción con polvo de cinc, aluminio o cobre. $2\text{AgNO}_3 + \text{Cu} \rightarrow \text{Cu}(\text{NO}_3)_2 + 2\text{Ag}$ b) reacción con formaldehído alcalino. $4\text{AgNO}_3 + \text{HCHO} + 4\text{NaOH} \rightarrow$ $4\text{NaNO}_3 + 3\text{H}_2\text{O} + \text{CO}_2\uparrow + 4\text{Ag}$ c) reacción electrolítica. $\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}$ d) reducción pirometalúrgica en presencia de polvo de zinc o carbonato de sodio, luego de la conversión a cloruro de plata. $\text{Ag}^+ + \text{Cl}^- \rightarrow \text{AgCl}$ $2\text{AgCl} + \text{Zn} \rightarrow \text{ZnCl}_2 + 2\text{Ag}$ e) la plata en solución cianurada se reduce fácilmente con polvo de cinc. $2\text{KAg}(\text{CN})_2 + \text{Zn} \rightarrow \text{K}_2\text{Zn}(\text{CN})_4 + 2\text{Ag}$ d) la plata se puede electrorefinar para alcanzar una pureza superior al 99.99% , ya que con los métodos antes mencionados generalmente alcanzan una pureza inferior al 99.99%.



**Tabla 2.2**  
**Reacciones básicas en el reciclado de metales preciosos**  
 (continuación)

ELEMENTO	OPERACIÓN	REACCIONES BÁSICAS
Paladio	Disolución	(1) El paladio se solubiliza en agua regia, ácido clorhídrico, ácido nítrico caliente y cloro. $\text{Pd} + 3\text{HCl} + \text{HNO}_3 \rightarrow \text{PdCl}_2 + \text{NOCl} + 2\text{H}_2\text{O}$ $\text{PdCl}_2 + 3\text{HCl} \rightarrow \text{H}_2\text{PdCl}_4$ $3\text{Pd} + 18\text{HCl} + 4\text{HNO}_3 \rightarrow 3\text{H}_2\text{PdCl}_6 + 4\text{NO}\uparrow + 8\text{H}_2\text{O}$ $\text{Pd} + \text{Cl} \rightarrow \text{PdCl}_2$
	Reducción	(1) El paladio, se reduce a partir del ácido hexacloropaládico por los siguientes métodos: a) reacción con polvo de cinc o cobre. $\text{H}_2\text{PdCl}_6 + 3\text{Zn} \rightarrow 3\text{ZnCl}_2 + \text{H}_2 + \text{Pd}$ (La reducción con polvos metálicos también se utiliza para nitrato de paladio o sulfato en solución ) b) reacción con ácido fórmico en una solución caliente. $\text{H}_2\text{PdCl}_6 + 2\text{HCOOH} \rightarrow 6\text{HCl} + 2\text{CO}_2\uparrow + \text{Pd}$ c) reacción con formaldehído alcalino. $\text{H}_2\text{PdCl}_6 + \text{HCHO} + 6\text{NaOH} \rightarrow$ $\text{CO}_2\uparrow + 6\text{NaCl} + 5\text{H}_2\text{O} + \text{Pd}$ (2) Otros procesos incluyen tratamientos de la solución con cloruro de amonio o amoniaco, donde aparece el característico precipitado rojo $[\text{PdCl}_6(\text{NH}_4)_2]$ o el amarillo común $[\text{PdCl}_2(\text{NH}_3)_2]$ . Estos precipitados se calcinan en una atmósfera reductora para producir paladio metálico. Esto se utiliza comúnmente para producir paladio de alta pureza.

**Tabla 2.2**  
**Reacciones básicas en el reciclado de metales preciosos**  
 (continuación)

ELEMENTO	OPERACIÓN	REACCIÓN
Rodio	Disolución	<p>La disolución del rodio es una tarea extremadamente difícil, y los métodos generales son los siguientes :</p> <p>(1) En el MGP, el rodio es el primero en fundir con bisulfato de potasio, produciendo sulfato de rodio soluble en agua</p> <p>(2) Después, la sal de sulfato con un exceso de aproximadamente 10 veces de polvo de cinc o plomo, se trata con ácido clorhídrico o nítrico, luego se separa la solución y el residuo se disuelve fácilmente en agua regia produciendo ácido hexaclororódico, <math>H_3RhCl_6</math>. (3) Alternativamente el rodio se mezcla con cloruro de</p>
	Reducción	<p>rodio y se clorina (con gas cloro) para formar sales solubles de clororodato de sodio <math>Na_3RhCl_6</math>.</p> <p>(1) Reacción de polvo de cinc con cloruro de rodio o sulfato de rodio.</p> $2H_3RhCl_6 + 6Zn \rightarrow 6ZnCl_2 + 3H_2 + 2Rh$ <p>(2) Reacción con ácido fórmico en presencia de acetato de amonio.</p> $2H_3RhCl_6 + 3HCOOH \rightarrow 12HCl + 3CO_2 \uparrow + 2Rh$ <p>(3) Para obtener rodio metálico de alta pureza, se prefiere llevar a cabo disoluciones y precipitaciones repetidas de sales de nitrato de rodio, <math>[(NH_4)_3Rh(NO_2)_6]</math>, antes de la reducción.</p>

**Tabla 2.2**

**Reacciones básicas en el reciclado de metales preciosos.**

(continuación)

ELEMENTO	OPERACIÓN	REACCIÓN
<b>Iridio</b> <b>Osmio</b> <b>Rutenio</b>		Estos metales no se disuelven directamente en ácidos, pero los siguientes procesos se utilizan para formar sus sales solubles en agua:  peróxido alcalino, fusión con NaOH, KNO <sub>3</sub> , o KCl; o  clorinación en presencia de gas cloro y cloruro de sodio  o una tostación oxidante de osmio para producir vapores los cuales se absorben en el ácido clorhídrico.

### 1.3.-DEMANDA, USOS y PRECIOS DE LOS MGP (Metales del grupo del platino)

#### 1.3.1.- DEMANDA Y USOS DE LOS MGP

La gama de aplicaciones para los metales del grupo del platino se observa en la Figura 3.2[3].

De la demanda de Pt en 1990 (114 t) más del 36% se utilizó para CCA, lo cual no fue un incremento significativo comparado con 1987 (aproximadamente el 35% de una producción de 105 t). Para el caso del rodio, de la demanda en 1990 (12 t), alrededor del 84% se utilizó en CCA, que comparado con el 75% de la demanda de 1987(9.7 t) utilizado para dicho fin, refleja un significativo incremento en la demanda de este metal por el sector automotriz. El paladio tuvo evidentemente menor aplicación en los CCA, menos del 7% de las 106 t. de demanda en 1990 se utilizaron para dicho fin.

La proporción de los MGP usada en la manufactura de CCA en 1990 se muestra en la Figura 3.1 [3].

En 1991 más de 340 t. de platino se utilizaron para CCA. El paladio sustituyó parcialmente a el platino pero sólo en los países donde la gasolina tiene un mínimo contenido de plomo y azufre.

En ese año los esfuerzos en las investigaciones mundiales de ese tema, se dirigieron a tratar de disminuir el contenido de rodio en los CCA debido a su alto costo, sin embargo las rigurosas leyes de emisiones contaminantes impidieron esta disminución.

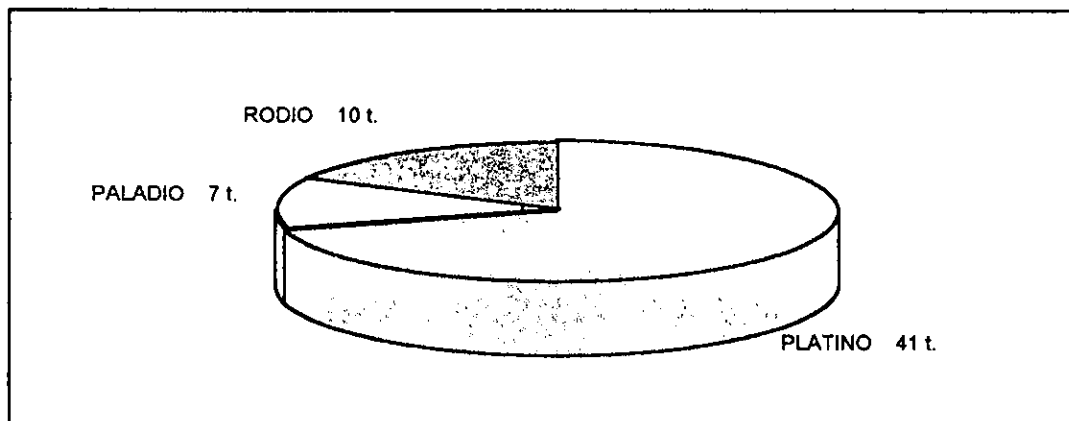
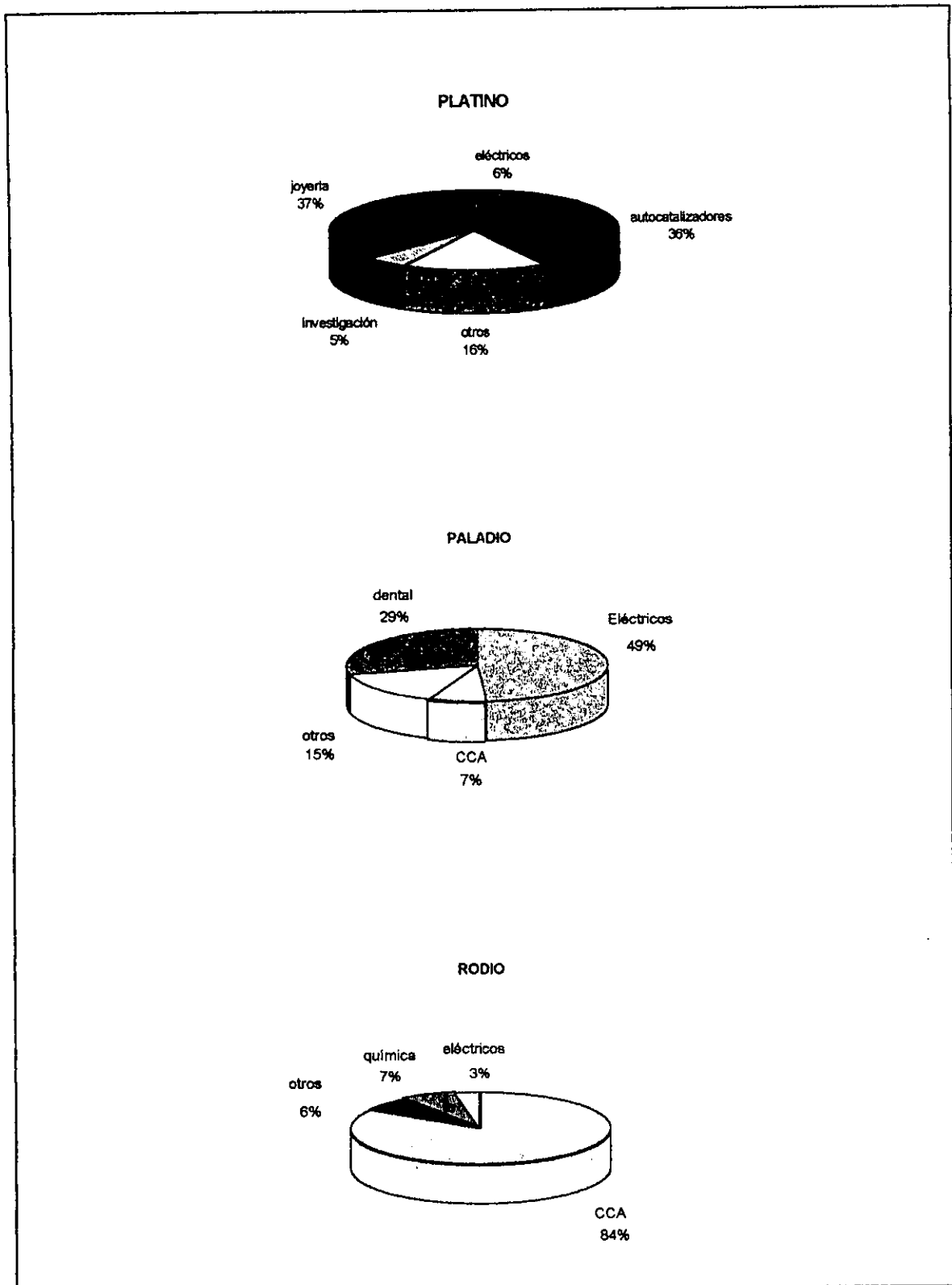


Figura 3.1 [3] Proporción de los MGP en CCA en 1990.

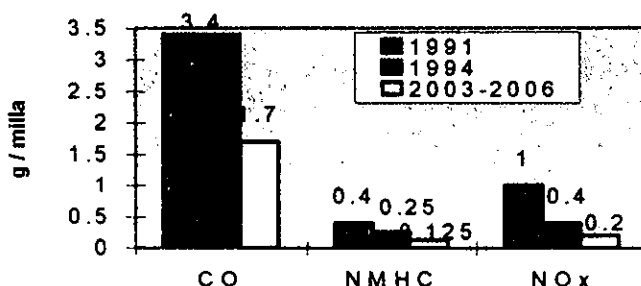




**Figura 3.2 [3] Aplicaciones y demanda de los MGP durante 1990.**

(para una demanda de 114 t. de Pt, 106 t. de Pd y 12 t. de Rh.).

## ESTÁNDARES DE EMISIONES DE GASES EN EUA



**Figura 3.3[3 en 3]. Estándares de Emisiones de gases en EUA durante 1993.**

En 1994 en E.U.A. las ventas de vehículos ligeros continuaron su incremento de demanda en 8.5% con respecto al año anterior, para un total de 15.1 millones de unidades, en el oeste de Europa las ventas de automóviles con 9.5 millones de unidades estuvieron alrededor del 6% arriba de las ventas de 1993, mientras que el mercado Japonés de automóviles aumentó en 0.3% lo que significó 4.21 millones de vehículos[4]. Por lo que ese año se alcanzó la tercera parte de la demanda total de los MGP en el sector automotriz.

Parte del incremento se debió a las rigurosas normas ambientales impuestas por los gobiernos. La Figura 3.3 muestra los estándares de emisiones gaseosas en E.U.A durante 1993.

En general la demanda de platino en el sector automotriz de 1994 aumentó en 150000 oz con respecto a 1993 para un total de 2 millones de onzas [4]. En ese año la industria automotriz tuvo un gran crecimiento en la aplicación del paladio, históricamente, las investigaciones del incremento del uso del paladio en la tecnología de CCA se manejó por las marcas de automóviles Norteamericanas. Sin embargo, mejoras en la calidad de los combustibles, se conjuntaron para una progresiva aparición de las gasolinas sin plomo, lo que hizo que en Europa también incrementara el uso del paladio en los CCA.

La demanda del rodio se incrementó principalmente por la industria automotriz. El consumo de rodio por este sector en 1994 se calcula en el 95% de la demanda total.

La demanda en otros sectores como joyería, electrónica, dental, etc. también favoreció al consumo de los MGP en ese año.

En 1995 el consumo del platino por la industria automotriz incrementó 50000 oz. respecto a 1994, para un total de 1.95 millones de onzas [5]. Esto fue menor que en años anteriores, lo que refleja el uso del paladio en la tecnología de CCA.

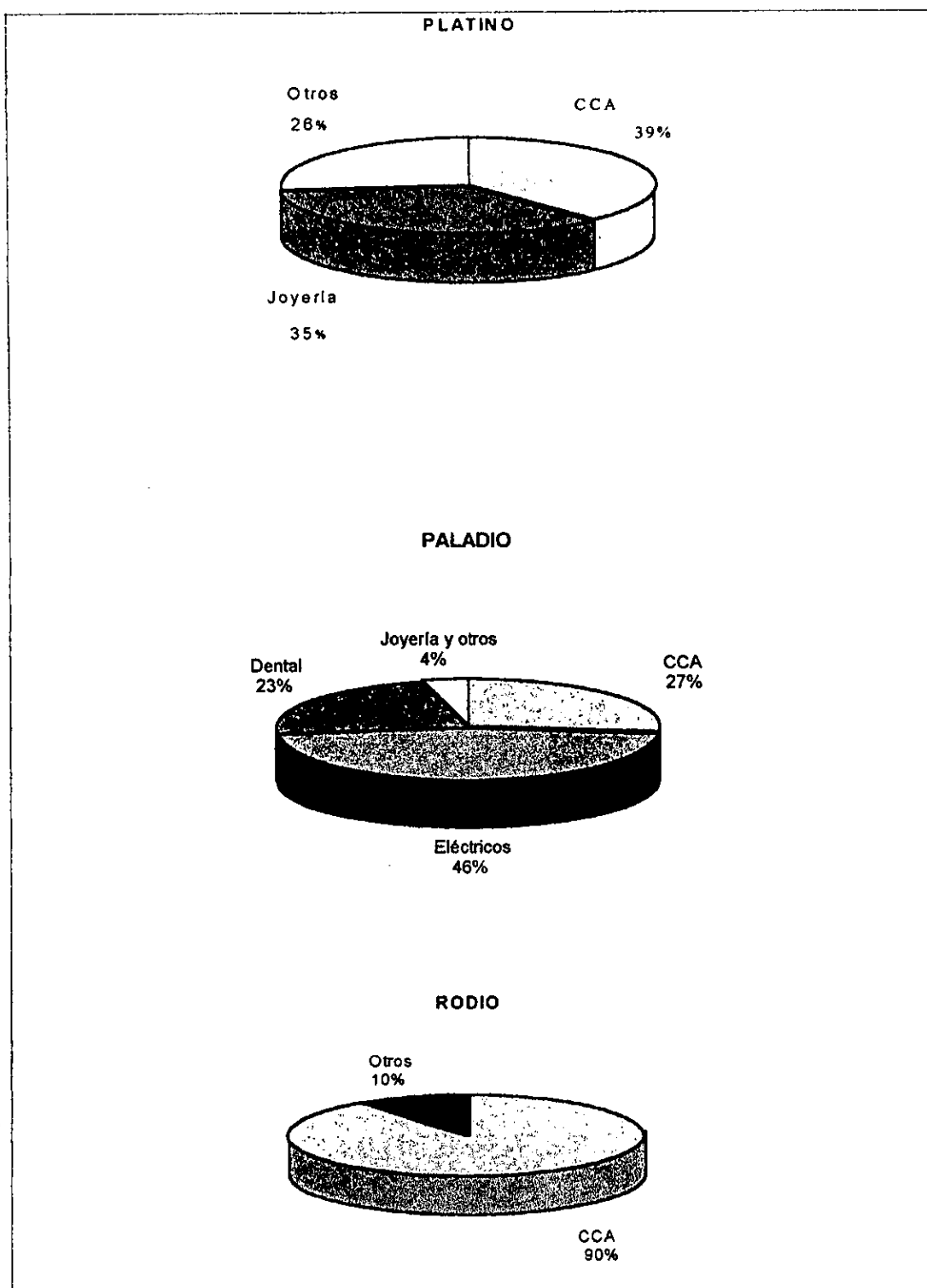
El giro del paladio en la industria automotriz fue muy significante en 1995, lo que hizo que su demanda incrementara más del 50% y significó un total de 1.55 millones de onzas para ese año [5]. El mayor incremento se registró en Europa, donde los fabricantes automotrices introdujeron la nueva tecnología de paladio. En ese año se observó que debido a la resistencia a las altas temperaturas y a la mejor capacidad de control de hidrocarburos el paladio fue el metal preferido en el desarrollo de CCA de tres vías (posteriormente se confirmó que no resistía ni al azufre ni al plomo).

La demanda del rodio llegó a los 430000 oz. en 1995 [5]. El avance de los CCA ricos en paladio no afectó a la demanda del rodio, debido a la mayor capacidad de éste en el tratamiento de las emisiones de óxidos nitrosos.

Las Figuras 3.4 y 3.5 ilustran las aplicaciones de los MGP y las cantidades de éste utilizadas en CCA 1995, respectivamente.

La Tabla 3.1 resume perfectamente los movimientos de oferta y demanda mundiales del platino\* de 1992 a 1995.

\* (únicamente de platino ya que no se cuenta con los datos oficiales del Rh. y el Pd.)



**Figura 3.4 Aplicaciones y demanda de los MGP en 1995\***

(de una cantidad total demandada de 144.56t. de Pt, 158.8 t. de Pd y 13.54 t. de Rh)

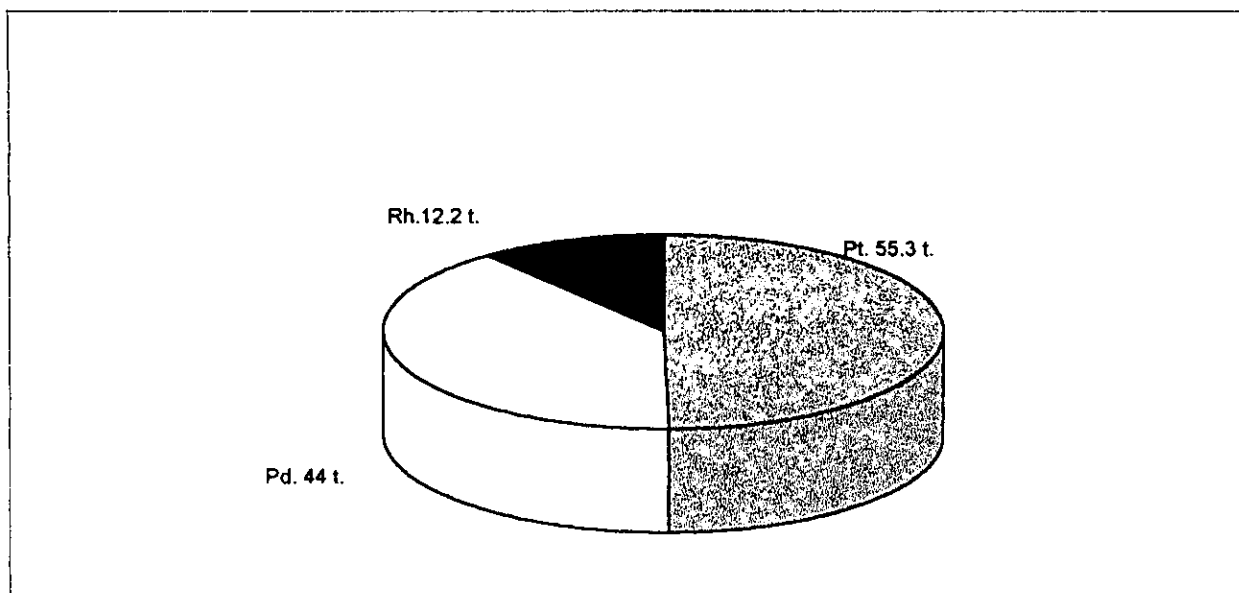


Figura 3.5 Proporción de los MGP en CCA durante 1995

Tabla 3.1[4 - 6]

**Demanda y suministro del platino**

(10<sup>3</sup> oz.)

<b>DEMANDA</b>	<b>1992</b>	<b>1993</b>	<b>1994</b>	<b>1995</b>
Automotriz	1650	1810	1900	1995
joyería	1500	1600	1730	1800
otro	1000	960	1180	1340
<b>Demanda total</b>	<b>4150</b>	<b>4370</b>	<b>4810</b>	<b>5090</b>
<b>OFERTA</b>	<b>1992</b>	<b>1993</b>	<b>1994</b>	<b>1995</b>
Sudáfrica África	300	350	350	330
Resto del mundo	770	700	1000	1250
Rusia	300	290	320	360
<b>Oferta total</b>	<b>4170</b>	<b>4710</b>	<b>4820</b>	<b>5290</b>

### 1.3.2.- FLUCTUACIONES DE PRECIOS

Las fluctuaciones de precios de los MGP se muestra en la Figura 3.5.

En agosto de 1987, la cotización del platino en el New York Stock Exchange fue de US\$ 640/oz.

El precio del rodio después de aumentar de US\$ 300/oz en 1983 a US\$ 1950/oz en 1989, dio un increíble salto a US\$ 7000/oz en julio de 1990. Esto se explica por la creciente demanda del rodio en los CCA además de problemas técnicos de algunas refinadoras de los MGP [3].

Dadas las condiciones generales económicas no sobresalientes y el adecuado suministro del metal, el precio del platino se comportó bien en 1993 con un precio promedio de 4% más que el año anterior. El precio de US\$ 374/ oz significó el fin de seis años continuos de decadencia. Algunas de las razones del comportamiento de los precios del metal en ese año fueron los problemas en el suministro de Sudáfrica y Rusia así como las fluctuaciones especulativas en el mercado de los otros metales preciosos, oro y plata.

A pesar de algunas bajas por correcciones, el precio promedio del paladio en 1993 se elevó a US\$ 112/oz, lo que significó un 40% más que en 1992. La principal razón fue la demanda en la industria de los CCA.

A principios de 1994 el rodio valía US\$ 1775/oz sin embargo para julio de ese año costaba US\$ 750/oz.

En 1994 hubo una fuerte demanda por las grandes industrias consumidoras, resultado de las buenas condiciones económicas en gran parte del mundo, lo que se reflejó en los altos precios del platino y del paladio. El precio promedio del platino en ese año fue de US\$ 405 /oz, un incremento del 8% en relación a 1993. En lo que respecta al paladio, su precio promedio en 1994 fue de US\$ 143 /oz.

A pesar de algunos movimientos a favor de la demanda del rodio, éste cerró el año con un precio promedio de US\$ 600 /oz.[4].

En 1995 empezó a crecer el interés en el platino como agente catalizador en el combate contra las emisiones de ozono, lo que provocó que a mediados de año el precio del metal fuera de US\$ 461.25/oz, sin embargo debido a los problemas de movimientos de precios de otros metales el platino cerró el año en US\$ 400/oz.

El precio del paladio siguió ininterrumpido su progreso desde 1994 hasta principios de 1995, donde alcanzó un precio en abril de US\$ 178.25 /oz. Mientras que el precio promedio del rodio en ese año fue de US\$ 445 /oz, pero cerró el año en US\$ 250 /oz.[5].

Durante 1996 el precio del platino fluctuó entre US\$ 433 y 370/oz pero su precio promedio se mantuvo casi sin variaciones con respecto al año anterior, US\$ 397/oz. El paladio perdió su fuerza, se devaluó durante todo el año para cerrar en diciembre con un precio US\$ 117/oz, teniendo un precio promedio de US\$ 128/oz. Los primeros nueve meses del año fueron un período de repunte del precio del rodio ya que tuvo un avance consecutivo hasta octubre, donde su precio fue de US\$ 325/oz, pero a partir de este mes, se desplomó hasta los US\$ 234/oz que alcanzó en diciembre. Su precio promedio en el año fue de US\$ 300/oz [6]. Para noviembre de 1998 los precios del platino, paladio y rodio fueron de US\$ 336.6/oz, US\$ 270/oz y US\$ 630/oz respectivamente.

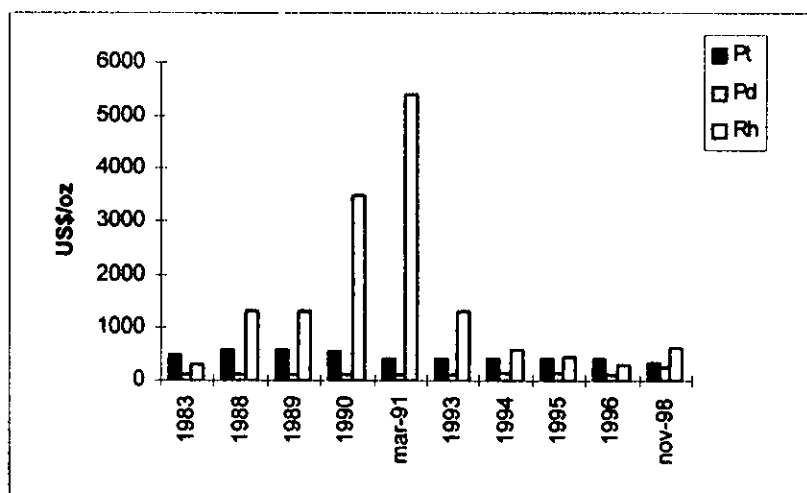


Figura 3.5 Precios promedio anuales de los MGP.

#### 1.4. ¿POR QUÉ EL USO DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS?

Las emisiones de automóviles liberan a la atmósfera un gran número de contaminantes nocivos para el ambiente debido a los productos de combustión. Por lo tanto, se han diseñado algunos métodos para reducir el consumo de combustible y para convertir las emisiones de monóxido de carbono, hidrocarburos (de una combustión incompleta) y óxidos de nitrógeno, en sustancias no tóxicas, (dióxido de carbono, agua y nitrógeno). La demanda industrial de los CCA se muestra en la Figura 4.1[1 en 3]. En 1990 aproximadamente

el 34% de los convertidores catalíticos se utilizaron para emisiones de automóviles y en 1995 cerca del 37% [3].

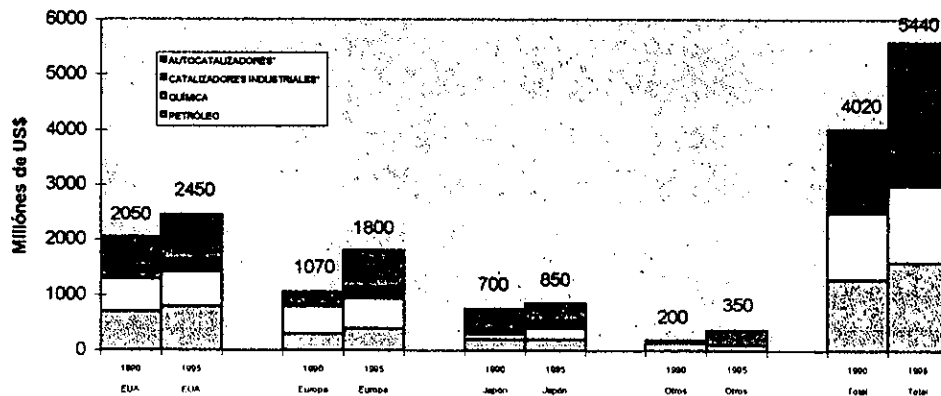
En 1990 más del 97% de los automóviles registrados en el oeste de Alemania se equiparon con sistemas de control de emisiones de gases, el 82% de estos con CCA de tres vías [2 en 3].

El platino se utiliza por su acción rápida de inicio de catálisis y para la conversión de hidrocarburos en agua y dióxido de carbono, en tanto que el rodio es el responsable de la conversión de los NO<sub>x</sub> en nitrógeno por la reacción con CO, H<sub>2</sub> e HC.

El paladio es menos resistente al plomo y al azufre de las gasolinas [3], y su uso disminuyó con la introducción de CCA de tres vías basados en Pt-Rh.

La reducción de emisiones en vehículos con CCA de tres vías se muestra en la Figura 4.2 [5 en 3].

### DEMANDA INDUSTRIAL DE CATALIZADORES



\* PARA PROTECCIÓN AMBIENTAL

Figura 4.1 [1 en 3] Demanda mundial de convertidores catalíticos en 1990 y 1995



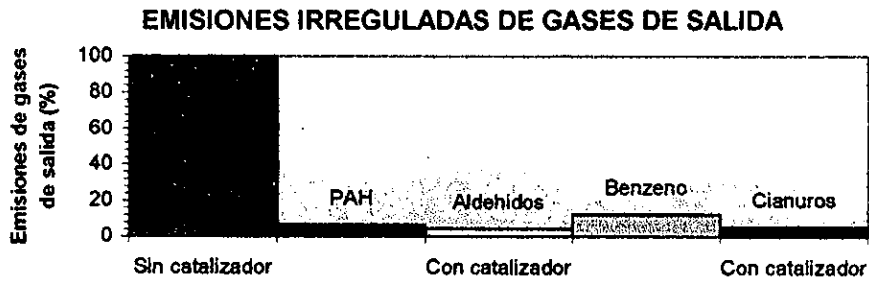
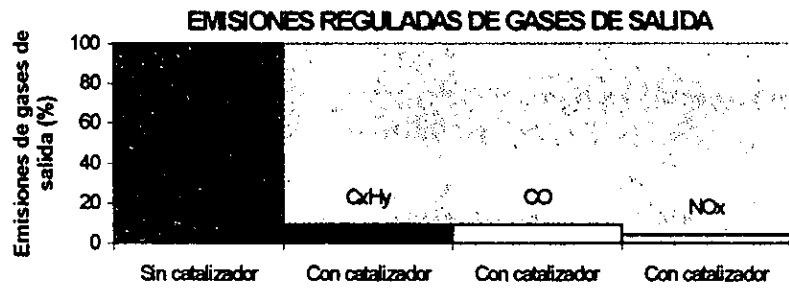


Figura 4.2 [5 en 3] Emisiones reguladas e irreguladas de gases de salida respectivamente.

### **1.5.- DESCRIPCIÓN, CONTAMINACIÓN, TIPOS Y OPERACIÓN DE UN CONVERTIDOR CATALÍTICO**

El desarrollo de CCA que satisfagan todas las demandas es extremadamente difícil. Sin embargo las investigaciones continúan y por ahora, los CCA deben cumplir con las siguientes características :

1. Ser resistentes a las vibraciones y al choque térmico.
2. Tener una buena actividad, incluso con bajas temperaturas de gases de salida.
3. Mostrar un desgaste ligero de la actividad, aún en lapsos prolongados de exposición a altas temperaturas.
4. Resistir las trazas de sus contaminantes que vienen en los gases de salida.
5. Tener alto punto de fusión, mostrar baja capacidad térmica, ser fáciles de instalar y ser ligeros.
6. Tener la capacidad de eliminar eficientemente al CO, H<sub>x</sub>C<sub>y</sub> y NO<sub>x</sub>.

#### **1.5.1 DESCRIPCIÓN**

Existen dos tipos generales de convertidores catalíticos para automóviles: tipo pelets y tipo monolito.

El de pelets se forma de esferas o cilindros, los diámetros de las esferas varían dependiendo del fabricante, entre 2 y 4 mm. [2,8 y 9]. Los de forma cilíndrica tienen 3.2mm. de diámetro por 6.3 mm. de longitud [9].

Los monolitos son estructuras que semejan un panal de abejas continuo, con una sección transversal elíptica o redonda donde su diámetro mayor varía de 10 a 15 cm (4 a 6 pulgadas ) y su longitud de 25.4 a 61 cm (10 a 24 pulgadas ) [8]. El convertidor se encuentra en una canasta de acero inoxidable 499 (10-12 % de cromo).

El recubrimiento del sustrato tipo panal donde se deposita el metal precioso, es de alúmina  $\gamma$ , en el caso de los pelets toda la estructura es de alúmina  $\gamma$ . Los convertidores monolíticos emplean un gel de alúmina  $\gamma$  para recubrir la parte externa de la estructura del panal. La estructura del panal se compone ya sea de corderita ferrosa,  $2\text{FeO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  o de corderita de magnesio,  $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$  [8]. Típicamente, una carga de pelets pesa aproximadamente 2.2 kg. (5 lb) [8] mientras que una estructura monolítica promedio pesa entre 0.9 y 1.4 Kg. (2 y 3 libras, de las cuales el 15% es de la cubierta de gel de alúmina  $\gamma$  [8]. A pesar de la diferencia en peso de las dos diferentes presentaciones, el contenido de los MGP es el mismo aproximadamente.

El método de manufactura, cantidades de materiales, aditivos, etc., de los CCA varían según el fabricante y cada información es registrada en patentes para seguridad del fabricante.

A pesar de lo anterior, se sabe que el tamaño de partícula de los MGP que se deposita sobre la alúmina se encuentra en el intervalo de 10 a 15 nm [9].

En general, el recubrimiento de alúmina es una sustancia porosa ideal para la dispersión de los MGP. Sin embargo cuando se expone a altas temperaturas se transforma a alúmina  $\alpha$ , llegando en ocasiones a la fractura del material por cambios de volumen. (como se verá más adelante, esta transformación de fase ocasiona problemas en la disolución de los MGP).

Por lo anterior, óxidos de metales alcalinos, alcalinotérreos y tierras raras se agregan para estabilizar y prevenir la transformación de fase y la reducción del área superficial.

En Europa se desarrollaron CCA con sustrato metálico, los cuales se caracterizan por tener:

- El canasto contenedor de acero.
- El soporte o sustrato metálico, formado por laminillas.
- El recubrimiento cerámico con los MGP embebido.

Las ventajas comparadas del metálico con el sistema monolítico de cerámica convencional son:

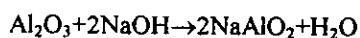
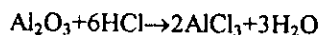
La menor pérdida de presión y el rápido calentamiento.

Sin embargo el reciclado de los MGP contenido en éste, presenta mayor número de problemas, aunque el contenido de MGP es casi el mismo [26].

- PELETS

La alúmina y en los pelets se prepara por hidrólisis y se produce una estructura tipo gel muy extensa. Esto es necesario para garantizar una gran superficie que asegure un eficiente funcionamiento del catalizador.

Sin embargo, esta alúmina reacciona fácilmente con ácidos y bases:



Por poner tan solo un ejemplo de la reactividad de la alúmina, se sabe que para disolver efectivamente los MGP se necesitarían 3200 g de HCl al 100 % para cada gramo de MGP [8] ya que primero se tendría que disolver

toda la alúmina. Además el cloruro de aluminio generado debe neutralizarse y precipitarse antes de la descarga del afluente, para lo que se requiere una cantidad equivalente de álcali.

Como ya se mencionó, la alúmina gama sufre una transformación de fase a aproximadamente 1200°C para formar alúmina alfa. La alúmina alfa es un compuesto refractario ligeramente soluble en ácidos y álcalis. Por lo que un simple calentamiento antes de la lixiviación evitaría la disolución de la alúmina y con eso se omitiría el gran consumo de reactivos, sin embargo, la transformación mencionada afecta la reactividad de los MGP haciéndolos más resistente al ataque de ácidos y álcalis perjudicando así los procesos de disolución.

- **MONOLITOS**

El sustrato de corderita parecido a una estructura de panal de abeja, que soporta el recubrimiento de gel de alúmina gama es una estructura formada a altas temperaturas. Es resistente al ataque de ácidos bajo las condiciones de disolución de los MGP.

El número de celdas del panal es de 46 a 62 por cada centímetro cuadrado (300 a 400 por cada pulgada cuadrada.)[2].

El análisis químico general de la corderita base magnesio es: 12.4% MgO, 41.3% Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> y 46.3% SiO<sub>2</sub>. Una información más detallada de los convertidores tipo monolito y tipo pelet se da en la sección 1.5.4.

### **1.5.2 CONTAMINACIÓN DE CCA**

De las emisiones contaminantes, el plomo es el que presenta el mayor efecto perjudicial en la durabilidad de los CCA. El tetraetilo y el tetrametilo de plomo adicionados para mejorar el número de octanaje del combustible, se expulsan como óxidos de plomo, sulfatos de plomo, haluros de plomo, etc., luego de la combustión y se adhieren en la superficie del catalizador [79 y 80 en 2] causando así una marcada disminución de la actividad catalítica. En particular, la decadencia es mayor en la actividad del rodio y el paladio, lo que complica el desarrollo de un catalizador de tres vías sin peligro de deterioración.

Por lo anterior, el uso de gasolinas sin plomo inició desde 1975 en países como EUA y Japón, y las normas de emisiones cada vez son más estrictas. Desde que la gasolina libre de plomo se emplea en automóviles

equipados con catalizador, se previene el problema de desgaste catalítico por plomo. Sin embargo es difícil que la tecnología y economía de todos los países se adecuen para el uso de dichas gasolinas. Además cuando lo anterior se resuelva, se seguirá necesitando el desarrollo de CCA resistentes al plomo, ya que los tanques y conductos de los automóviles seguirán teniendo trazas de plomo suficientes para deteriorar la actividad catalítica de los CCA actuales.

### **1.5.3 OPERACIÓN Y TIPOS DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS.**

Un convertidor catalítico se instala entre el múltiple de escape y el silenciador de un automóvil para que los gases de escape se forcen a pasar a través de él.

Como se observó con anterioridad, en un convertidor común se utiliza platino y paladio (o solamente platino) como catalizadores, para ayudar a la reacción química que convierte el HC y el CO en dióxido de carbono y agua.

Los sistemas que reducen las emisiones de NO<sub>x</sub> además del HC y el CO incluyen un convertidor que usa ya sea rodio o rodio y platino. Por su capacidad para reducir las tres emisiones, se conoce como catalizador de tres vías o TWC (three way catalyst).

Actualmente existen varios tipos de convertidores, entre los que se incluyen; el convencional, el TWC, el de dos etapas (una combinación de los dos primeros, dos en un solo cuerpo) y en algunos sistemas recientes, convertidores de calentamiento o de minioxidación.

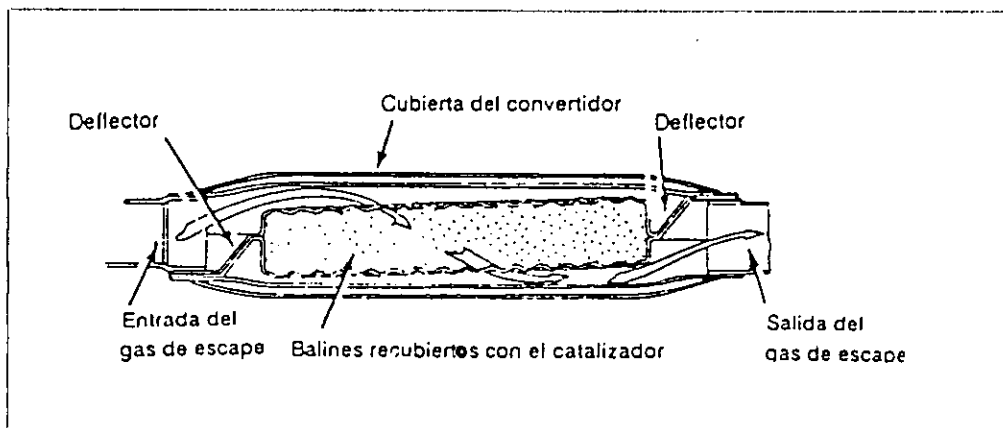
“Es importante recordar que, la función principal de cualquier convertidor sin importar el diseño, es reducir los niveles de emisiones de escape.”

- **CONVERTIDOR CONVENCIONAL**

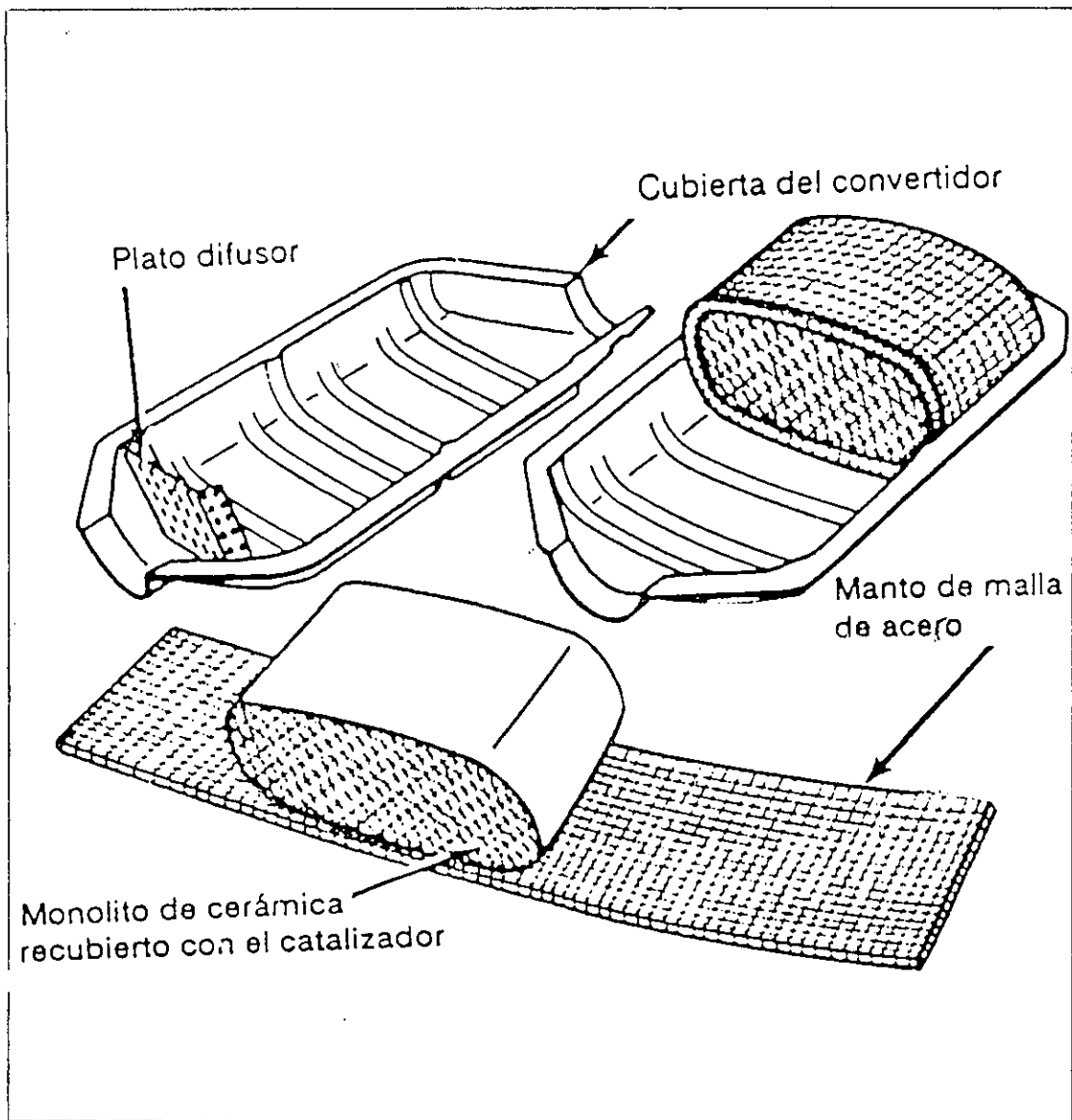
Es el tipo de convertidor más usual. Puede usar pelets o un medio de monolito, dependiendo de su aplicación. El platino y el paladio (o el platino solo) se usan como catalizador en este tipo de convertidor.

Los convertidores que utilizan pelets, tienen deflectores integrados que contienen a estos (los pelets ) dentro de él y forzan a los gases de escape a pasar a través de una capa de ellos. Esto asegura que se utilice toda la capacidad del convertidor y que se traten todos los gases de escape, como se muestra en la Figura 5.1.

Los convertidores que utilizan un monolito de cerámica contienen: al mismo monolito (recubierto con el catalizador), platos difusores y un manto de malla de acero. Como ya se mencionó con anterioridad, el monolito tiene una estructura similar a la de un panal de abejas con cientos de pequeños pasajes. Es superior al sistema de pelets porque provoca menos contrapresión en el sistema de escape, es más pequeño (con lo que el tiempo de calentamiento es menor), y generalmente tiene mayor duración y menos susceptibilidad a la vibración. Sin embargo, se requiere mayor cantidad de catalizador (mayor costo). Si el catalizador se daña, como ocurriría si se utilizara gasolina con plomo, la unidad entera deberá cambiarse debido a que no se puede reparar. Por otro lado, los pelets pueden sustituirse sin tener que cambiar todo el conjunto, además, la estructura de monolito puede dañarse por golpeteos o por cambios rápidos de temperatura (aunque el manto de acero rodea al monolito para protegerlo de éstos problemas, ya que actúa como amortiguador y aislante de cambios bruscos de temperatura). La Figura 5.2 esquematiza las partes que componen un convertidor tipo monolito.



**Figura 5.1** Esquematación de un sistema convertidor de gases tipo pelets



**Figura 5.2** Presentación de las partes de un sistema convertidor de gases tipo monolito

Cuando los gases de escape entran en este tipo de convertidor, encuentran un plato difusor perforado, que esparce el flujo, asegurando que el gas se distribuya más equitativamente en el monolito y evitando que se concentre en una pequeña sección de éste. Así al pasar los gases a través de los cientos de pasajes o celdas, estos se exponen al convertidor.

- **CONVERTIDOR TWC**

Este tipo de convertidor es casi idéntico al convertidor convencional con la excepción del metal utilizado como convertidor. Como se sabe, un convertidor convencional, usando platino y paladio como convertidor, reduce únicamente las emisiones de HC y CO. El convertidor TWC utiliza rodio (con o sin platino y paladio) como convertidor. Como ya se mencionó, el rodio reduce las emisiones de NOx, y ayuda a eliminar las de HC y CO, por esta razón, se conoce como convertidor de tres vías o TWC (del Inglés three way catalyst).

Cuando se usa este tipo de convertidor se incluye un convertidor convencional.

El convertidor TWC se presenta en una de las dos siguientes formas:

Como un convertidor separado, que se localiza en el tubo de escape adelante del convertidor convencional o como parte de un conjunto que tiene el TWC y el convertidor convencional en un mismo cuerpo común al que se le llama convertidor de doble etapa y se describe a continuación.

- **CONVERTIDOR DE DOBLE ETAPA**

Este tipo de convertidor contiene un TWC y un convencional en un cuerpo común, separados por un pequeño hueco ( a los dos convertidores se les conoce como camas de convertidor ).

Los gases de escape pasan primero a través del TWC. La cama TWC efectúa la misma función que un dispositivo separado, reduciendo así las tres emisiones. Cuando los gases de escape abandonan esta cama, pasan a través del hueco y luego se dirigen hacia la cama convencional.

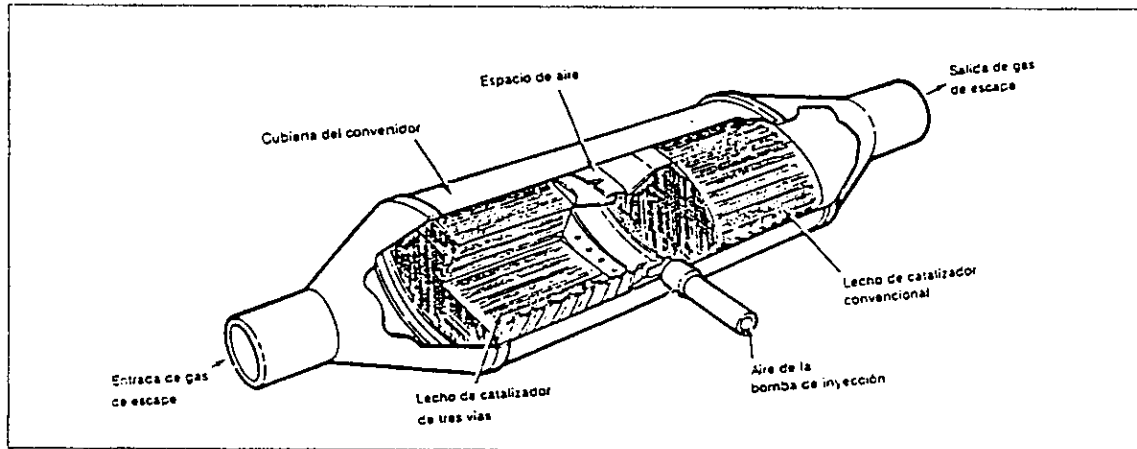
Los convertidores catalíticos reducen las emisiones contaminantes oxidando a los gases con oxígeno para formar compuestos inofensivos, por lo que la reacción requiere grandes cantidades de oxígeno. En un convertidor de doble etapa, la mayor parte del oxígeno se utiliza en la primera cama convertidora. Si la oxidación del HC y el CO va a continuar en la segunda cama, se requiere más oxígeno, por lo que la mayor



parte de los sistemas convertidores de doble etapa utilizan el sistema de inyección de aire como fuente de oxígeno.

El aire se inyecta entre las dos camas convertidoras y así se adquiere el oxígeno necesario.

La Figura 5.3 esquematiza este tipo de convertidor.



**Figura 5.3 Convertidor de doble etapa**

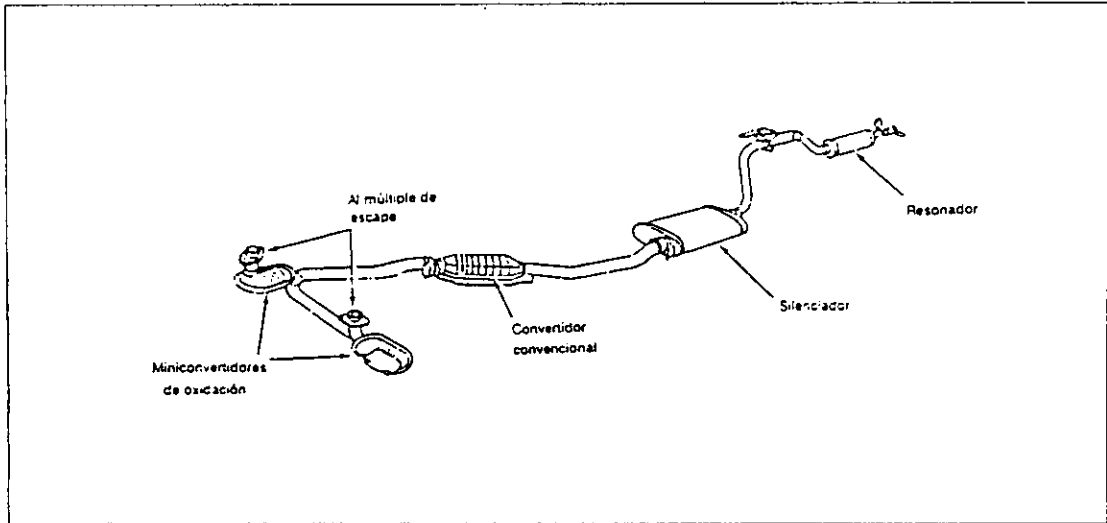
- **CONVERTIDOR DE CALENTAMIENTO**

Hace pocos años, algunos sistemas comenzaron a utilizar un pequeño convertidor adicional, localizado inmediatamente después del múltiple de escape y se le conoce como convertidor “mini” o “de calentamiento”.

Sus principales funciones son : iniciar la oxidación de las emisiones antes de que llegue al convertidor principal y proporcionar cierto control de las emisiones de escape antes de que el principal alcance la temperatura de trabajo.

Cualquier convertidor requiere temperaturas de escape de por lo menos 260 °C [7] para asegurar el calentamiento del convertidor a la temperatura de operación aproximada de 535 °C [7].

Debido a su localización cerca del múltiple de escape, a su tamaño considerablemente menor, el convertidor de calentamiento, alcanza las temperaturas requeridas mucho más rápido que el convertidor principal. Esto reduce el lapso durante el cual no actúa el convertidor. La Figura 5.4 muestra el sistema de un convertidor de calentamiento.



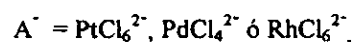
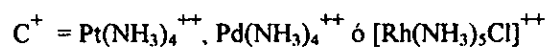
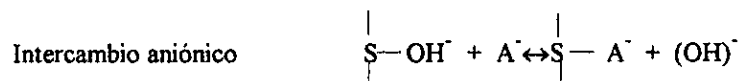
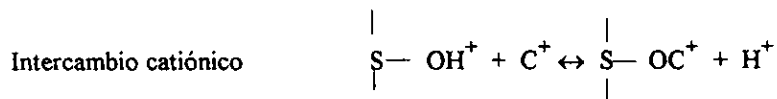
**Figura 5.4 Miniconversor o convertidor de calentamiento.**

#### **1.5.4 MÉTODOS DE INCORPORACIÓN DE LOS MGP AL SUSTRATO DE UN CONVERTIDOR.**

Antes de comenzar con los métodos de extracción de los MGP a partir de CCA es de suma importancia conocer los métodos de incorporación de los MGP al sustrato, ya que no solo se necesita para estudiar la actividad, durabilidad y costos efectivos, sino también, para la selección de un método de extracción.

Existen diferentes métodos para la deposición de los GMP en el material de soporte; estos incluyen impregnación, absorción, intercambio iónico, co-precipitación y deposición en fase vapor.

La deposición en fase vapor no es viable desde el punto de vista económico y la co-precipitación que a menudo se utiliza en la preparación de convertidores de base metal, no es común, por los problemas que éste representa en el reciclado y recuperación de los MGP (1.5.1). De donde usualmente se depositan por impregnación o por intercambio iónico de sales metálicas de los MGP sobre el material soporte. A continuación se presenta simplificada el proceso de intercambio iónico:



S = superficie del soporte

Un elevado pH promueve el intercambio del catión y un bajo pH promueve el intercambio del anión. Como el pH disminuye en un régimen de intercambio catiónico, la interacción entre el metal precioso y el soporte disminuye hasta que el proceso se considera una simple impregnación. Lo mismo sucede cuando el pH se encuentra bajo condiciones de intercambio aniónico, aunque en este caso el pH incrementa.

La impregnación se considera como un proceso de humectación de poro, la sal comienza a depositarse sobre el soporte conforme el solvente se quita por secado, esto tiene la ventaja de que la solución no se agota selectivamente en contenido de metal precioso para un proceso continuo. Si el proceso de intercambio iónico ocurre, conlleva al agotamiento selectivo y la solución requiere monitoreo continuo y reajuste de concentración de los MGP.

Después, dependiendo de la temperatura y la atmósfera, la sal se descompone en óxido o metal.

El efecto de esta temperatura en el tamaño de partícula formada se muestra en la Figura 5.5.

Dependiendo del tipo de sal seleccionada para la elaboración del catalizador, se tendrá una mayor o menor dispersión del metal en el sustrato, como lo muestra la Tabla 5.1, donde se utiliza la absorción del NO como una manera indirecta de encontrar dicho grado de dispersión, ya que una gran absorción de NO indica una gran dispersión de metal (para el caso del rodio).

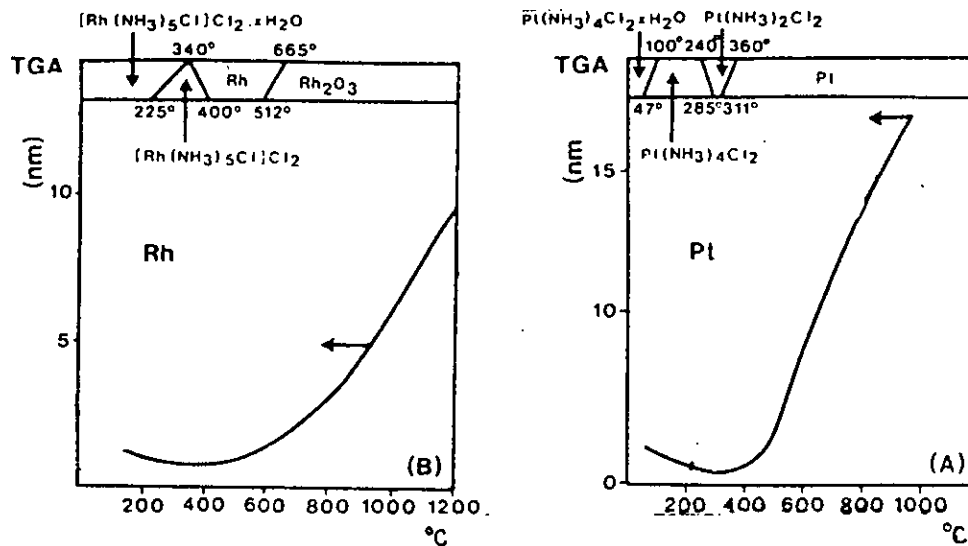


Figura 5.5 Efecto de la temperatura en el tamaño de partícula del cristal formado

Tabla 5.1

Efecto del tipo de sal sobre la dispersión del Rh

(1% de Rh en alúmina)

TIPO DE SAL	NO /Rh
$[\text{Rh}(\text{NH}_3)_5\text{Cl}]\text{Cl}_2$	0.81
$[\text{Rh}(\text{Cl})_6](\text{NH}_4)_3$	0.96
$\text{Rh}(\text{NO}_3)_3$	1.54
$\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3$	1.78

Un especial cuidado con la selección del sustrato se debe tener, debido a que es determinante en la actividad y selectividad de los MGP ya que son frecuentes las interacciones entre el metal precioso y el sustrato, (sin olvidar que existen aleaciones muy estables entre el rodio y el platino que son adversos a la actividad catalítica).

## 1.6.- MÉTODOS DE EXTRACCIÓN DE LOS MGP A PARTIR DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS.

La extracción del grupo del platino a partir de convertidores gastados, se lleva a cabo de manera general en tres procesos:

1. Procesos hidrometalúrgicos
2. Procesos de volatilización
3. Procesos pirometalúrgicos

(Algunos autores incluyen la clorinación en seco como un método alternativo, que bien puede incluirse en los procesos de volatilización).

Después de conocer la naturaleza de los sustratos de los dos diferentes tipos de convertidores, se analiza a detalle los procesos de extracción de los mismos.

### 1.6.1.- PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS.

#### a) SUSTRATO SOLUBLE

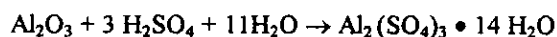
Como se mencionó en la sección 1.5.1., la disolución del sustrato conlleva a tratar convertidores tipo pelet. Existen varias modificaciones al proceso, sin embargo, a continuación se presentan los pasos básicos tradicionales de este proceso.

Este método de recuperación de los MGP comprende la disolución del soporte o sustrato de alúmina  $\gamma$ , con ácido sulfúrico o hidróxido de sodio, dejando los valores los MGP en los residuos sólidos. Los residuos se filtran y los MGP se recuperan por medio de una lixiviación con agua regia y/o con técnicas pirometalúrgicas.

#### DISOLUCIÓN CON ÁCIDO SULFÚRICO

La lixiviación con ácido sulfúrico de la alúmina  $\gamma$  en convertidores tipo pelets, se practica en la industria de los convertidores de petróleo desde hace muchos años. La lixiviación de la alúmina produce sulfato de aluminio (alumbre) como un subproducto, el cual se utiliza en plantas de tratamientos de agua como floculante. El ácido sulfúrico es barato y el proceso produce varios subproductos comerciales lo que lo hace muy atractivo.

La reacción de disolución principal de este proceso, se representa por la siguiente reacción.



El calor de lixiviación de la alúmina se proporciona en su mayor parte, por la reacción del ácido sulfúrico en agua y por la misma entalpía de reacción.

Este proceso de disolución de alúmina se puede realizar a presión elevada (en autoclave) o a presión atmosférica.

### LIXIVIACIÓN A PRESIÓN ATMOSFÉRICA

La lixiviación a presión atmosférica de convertidores tipo pelets se ha experimentado para diferentes tamaños de partículas, encontrándose entre los más comunes; -100 mallas [9] y-200 mallas [8,10] en una solución de ácido sulfúrico al 64% en peso en cantidades estequiométricas. Los residuos de la lixiviación se decantan, filtran y redissuelven en una solución al 60% en peso de ácido sulfúrico con un 40% en exceso sobre la cantidad estequiométrica y finalmente el licor se decanta y filtra (los residuos contienen a los MGP).

Mishra [24 en 9] examina los procesos de lixiviación en autoclave y a presión atmosférica, encontrando los primeros más adecuados para su posterior extracción.

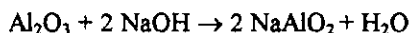
### LIXIVIACIÓN EN AUTOCLAVE

Mishra [24 en 9] realizó y analizó la lixiviación en autoclave en dos etapas, usando tamaños de partículas de -100 mallas con un 5% en exceso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  al 34% en peso, a una temperatura de 150 °C y una presión manométrica de 10.35 bar (150 psi). La segunda etapa de lixiviación se realizó en 90 min., mientras que a presión atmosférica dicha etapa se realiza en 420 min.

Mishra observó en la lixiviación atmosférica, que el tamaño de partícula no influye, mientras que en autoclave la rapidez aumenta con la disminución del tamaño de partícula. .

- **DISOLUCIÓN CON HIDRÓXIDO DE SODIO**

La disolución de pelets de alúmina con hidróxido de sodio se lleva a cabo a presión atmosférica [30 en 9] pero generalmente se realiza con temperaturas y presiones elevadas [31 en 9]. La disolución de alúmina en solución cáustica se basa en el viejo proceso Bayer para la purificación de la bauxita y está muy bien documentada en la literatura correspondiente. La reacción de disolución se expresa como :



Milleken [31 en 9] lixivia convertidores tipo pelets en una solución de sosa al 50% con una relación 3.8:1 NaOH : Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en solo 2 horas a una temperatura de 260°C y 13.8 bar (200 psig) de presión. Los MGP se encuentran en los residuos, al igual que en la lixiviación con ácido sulfúrico, sin embargo, la lixiviación con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> se prefiere sobre este método por el costo de reactivos, ya que el ácido sulfúrico es más barato que el hidróxido de sodio además de que no hay un gran mercado para las sales de aluminatos de sodio.

#### b) SUSTRATO INSOLUBLE

Como sabemos, al hablar de un sustrato insoluble en medios ácidos o básicos comunes, nos referimos a un monolito de corderita.

En este método de recuperación, el convertidor se lixivia con una solución 6N de HCl conteniendo uno o más agentes oxidantes tales como HNO<sub>3</sub> , NaOCl, OHCl, Cl<sub>2</sub> (gas), NaClO<sub>3</sub> , NaBrO<sub>3</sub> , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> ,etc.

(En la literatura [9,11] se maneja el hecho de que el platino, el paladio y el rodio se solubilizan como PtCl<sub>6</sub><sup>2-</sup> ,PdCl<sub>4</sub><sup>2-</sup>, RhCl<sub>6</sub><sup>3-</sup> respectivamente, en la solución. Sin embargo como se explicará más adelante esto no es del todo cierto).

#### QUÍMICA DE LA DISOLUCIÓN DE LOS MGP EN HCL

En general el grupo de metales del platino es muy resistente al ataque de ácidos y bases

Los potenciales estándares en medio clorurante acuoso, para la solubilización del platino, paladio y rodio se dan a continuación [12].

$\text{Pt} + 4\text{Cl}^- \rightarrow \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e}^-$	-0.73 V
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e}^-$	-0.74V
$\text{Pd} + 4\text{Cl}^- \rightarrow \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e}^-$	-0.62V
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^- \rightarrow \text{PdCl}_6^{2-} + 2\text{e}^-$	-1.29V
$\text{Rh} + 6\text{Cl}^- \rightarrow \text{RhCl}_6^{3-} + 3\text{e}^-$	-0.44V

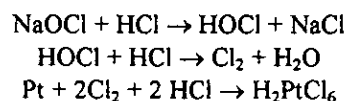
Como se observa, para una mezcla de platino, paladio y rodio se requiere generar un potencial superior a 1.29v para disolverla en un medio clorurante (aunque se debe aclarar que para la disolución del rodio y el platino con 0.74v bastan).

Los potenciales de reducción de los oxidantes comúnmente utilizados se dan a continuación [12].

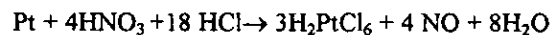
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.45V
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.49V
$\text{Cl}_2 + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.35V
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.77V
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6\text{e}^- \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.44V
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96V*

Si se observan las tablas anteriores, se concluye rápidamente que cualquiera de los agentes oxidantes antes citados, son capaces de solubilizar al platino, paladio y rodio, siempre que la cinética sea favorable.

La secuencia de reacciones en la solubilización de los MGP usando NaOCl puede representarse por :



Mientras que la lixiviación del platino con agua regia se representa por la siguiente reacción (el mecanismo exacto aún no se conoce y se piensa que similares reacciones ocurren con el paladio y rodio)



\*La disolución de los MGP en agua regia, en realidad no es tan simple como se representa, únicamente por el potencial de reducción del ion  $\text{NO}_3^-$ , sino que se presume que dicho potencial del agua regia se debe a la generación de cloro nascente y la formación intermedia de  $\text{NOCl}$ . [3 en 9].



Una vez lixiviados los MGP es probable encontrar problemas con la precipitación de algunos complejos de platino y paladio, sin embargo esto se evita con el control estricto del pH. También es común el hecho de la readsorción de algunos complejos solubles, lo cual se evita con una rápida y eficaz operación de decantado o por la adición de algún ion con una gran afinidad de adhesión a ese tipo de sustrato.

Antes de empezar con el proceso de lixiviación es prudente hacer la siguiente aclaración:

Hasta ahora se manejó y aceptó la formación de complejos solubles de los MGP ( $\text{PtCl}_6^{2-}$ ,  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{RhCl}_6^{3-}$ ) en soluciones de ácido clorhídrico con algún agente oxidante con un potencial de reducción  $>0.74\text{V}$  sin embargo existe literatura [13-16] que niega la favorable cinética de disolución del rodio en medios clorurantes. A continuación se muestra la Tabla 6.1 [13] donde se puede ver el comportamiento de los MGP en diferentes medios.

Tabla 6.1 (Velocidad de disolución de los MGP en diferentes medios)\*[13].

REACTIVO	CONDICIONES	TEMP (°C)	Pd	Pt	Rh	Ir	Ru	Os
HCl	36%	20	A	A	A	A	A	A
HCl	36%	100	B	A	A	A	A	C
HNO <sub>3</sub>	65%	20	D	A	A	A	A	C
HNO <sub>3</sub>	65%	100	D	A	A	A	A	D
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96%	20	A	A	A	A	A	A
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96%	100	C	A	B	A	A	A
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	96%	300		B	C			
HBr	60%	20	D	B	B	A	A	A
HBr	60%	100	D		C	A	A	C
HI	57%	20	D		A	A	A	B
HI	57%	100	D	D	A	A	A	C
HF	40%	20	A	A	A	A	A	A
H <sub>2</sub> PO <sub>4</sub>		100	B	B	A	A	A	D
ac. acético	99%	100	A	A	A	A	A	
HCl/Cl	20%/saturado	20	C	B				
HCl/Cl	20%/saturado	80	D	D				
HCl/Cl	20%/saturado	100	C	C	B	B		
HCl/Br		20	D	B	B			
HCl/Br		100	D	B				
AGUA		20	D	D	A	A		D
AGUA		100	D	D	A	A		D
AGUA		150	D	D		C		
HCl/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		20	D					
HCl/H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>		100	D					
HBr/Br	60%	100			D			
H <sub>2</sub> O/Br		20	B	A	A	A	A	A
ETHANOL/		20	B	A	B	A	A	
NaClO soln.		20	C	A	B		D	D
NaClO soln.		100	D	A	B	B	D	D
NaCN soln.		20	C	A				
NaCN soln.		100	D	C				
CuCl <sub>2</sub> soln.		100	B	A				
NaOH	+ aire	500	B	B	B		D	D
KOH fund.	+ aire	500	B	C	B		D	D
NaOH fund.	+ aire	800	C		B	-	D	D
KOH fund.	+ aire	800	C		C		D	D
KHSO <sub>4</sub>	+ aire	440	B	A	C	A		
NaCN fund.	+ aire	700	C	C	D	C	C	
KCN fund.	+ aire	700	D	D	C	C	C	
NaCN/KCN	+ aire	550	C	C	D	C	C	
Cl <sub>2</sub> ↑	en seco	20	C	B	A	A	A	A
Cl <sub>2</sub> ↑	húmedo	20	D	B	A	A	A	C
Br liq.	en seco	20	D	C	A	A	A	D
Br liq.	húmedo	20	D	C	A	A	A	C
I sólido	en seco	20	A	A	A	A	A	B
I sólido	húmedo	20	B	A	B	A	A	A
F <sub>2</sub> ↑		20		B				
H <sub>2</sub> S ↑	húmedo	20	A	A	A	A	A	A

### \*Complemento de la Tabla 6.1

A pérdida de peso < 0.01 mg/cm.cm.h; ideal como material de construcción, B pérdida de masa  $\cong$  0.1 mg/cm.cm.h ;uso limitado como material de construcción, C pérdida de masa  $\cong$  1 mg/cm.cm.h ;uso limitado para proceso de disolución, D pérdida de masa  $\cong$  10 mg/cm.cm.h ;apropiado para procesos de disolución

#### PROCESO DE LIXIVIACIÓN EN HCl

Para este proceso es común utilizar una solución lixivante de HCl 6N -debido a que en esta concentración se encuentra el máximo porcentaje de disolución de una mezcla Pt-Pd-Rh [13] - a una temperatura entre 75 y 95 °C en un periodo de 2 a 2.5 h [9]. El agente oxidante puede adicionarse paulatinamente durante todo el proceso de extracción, al principio de la operación o en lapsos de 15 ó 20 min.

Bonucci [7 en 9] disuelve el platino y el paladio a partir de convertidores triturados en un reactor agitado usando HNO<sub>3</sub> ó Cl<sub>2</sub> como oxidantes. Letosky [8 en 9] estudia recuperaciones de Pt y Pd a partir de convertidores de pelets en una columna de lixiviación con HNO<sub>3</sub> como oxidante, su trabajo muestra que arriba del 64 % de los iones cloruro del ácido clorhídrico se pueden sustituir con AlCl<sub>3</sub> sin sacrificar la extracción del paladio y el platino . Ezawa [9 en 9] sugiere la tostación del convertidor antes de la lixiviación del Pt y el Pd con agua regia. Maryvonne [17] recupera Ir y Pt de convertidores catalíticos previamente tostados, lixivándolos en una solución de agua regia seguido por el paso de una resina intercambiadora especial. Sargent [12 en 9] examina varias combinaciones de oxidantes como persulfato de sodio, ácido perclórico, peróxido de sodio, peróxido de hidrógeno, etc.

La lixiviación en HCl se realiza mediante un proceso discontinuo o continuo.

El proceso discontinuo consiste en una operación marginal debido a los gastos de reactivo y a las bajas recuperaciones y solo se utiliza cuando los convertidores se disponen en un sitio donde la recuperación de los MGP no sea la actividad principal. Este proceso se lleva a cabo con convertidores de tipo pelets y monolito al mismo tiempo en una canasta perforada en donde se colocan los convertidores sin triturar, clasificando las partes de los convertidores en gruesas y finas, según si son mayores o menores respectivamente a 14 mallas.

Los gruesos se lixivian en una canasta perforada que cuelga en el reactor, el licor se recircula sobre la superficie del convertidor. La lixiviación se lleva a cabo durante 2 ó 2.5 horas a una temperatura entre 75 y

95°C. La fracción de finos se lixivia en un reactor con agitación bajo las mismas condiciones de tiempo y temperatura.

Luego de la recuperación de los MGP la solución se lleva a una planta de tratamiento o dependiendo del tamaño de operación es posible contratar un servicio de tratamiento de desechos.

En el proceso continuo de lixiviación las condiciones son las mismas que en el proceso intermitente con la excepción del tamaño de partícula, el cual es de -30 mallas [9]. Este tamaño un poco grueso (comparado con el tamaño de liberación) se recomienda, debido a que tamaños más finos representan problemas de filtrado y por lo tanto pérdida de tiempo para separar los sólidos del líquido (cuya importancia de separarlos rápidamente ya se explicó con anterioridad).

En la mayor parte de los casos, el siguiente paso es separar los MGP de la solución por medio de una cementación con aluminio, lo que previene la introducción de un ion ajeno a la solución, luego de recuperados los MGP se pueden obtener subproductos de la solución como sales de aluminio.

Una planta piloto de este proceso se describe en [18 en 9].

Uno de los principales problemas en la extracción de los MGP con HCl es la inconsistencia en el porcentaje de extracción, una variación en la extracción de los MGP entre 10 y 15% no es raro en convertidores gastados, mientras que en un convertidor nuevo la extracción no varía en más de 1%. Este fenómeno se puede explicar por la transición de la alúmina. La alúmina  $\gamma$  se transforma a alúmina  $\delta$  a 850°C y ésta a su vez en alúmina  $\theta$  a 1040 °C para después aproximadamente a 2000°C convertirse en alúmina  $\alpha$ , la cual es insoluble en ácido clorhídrico.

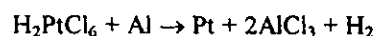
Algunas de las partículas de metal noble alcanzan temperaturas superiores a los 2000 °C transformando los alrededores de alúmina  $\gamma$  y en alúmina  $\alpha$ , quedando encapsuladas en ésta.

La formación de fosfuros y sulfuros de los MGP es otro de los factores que afectan a la extracción [3, 6 en 9].

## RECUPERACIÓN DE LOS MGP A PARTIR DE LA SOLUCIÓN.

La cementación de los MGP a partir de una solución clorurante se lleva a cabo por diversos metales reductores como aluminio, zinc, hierro o cobre entre otros. También es común utilizar el dióxido de telurio en combinación con el metal reductor, donde el compuesto telurico funciona como colector.

La reacción de cementación con aluminio es la siguiente:



La reducción al estado metálico también se lleva a cabo por hidrazina [20, 9 en 9].

La precipitación de los MGP de dicha solución generalmente se completa con  $\text{H}_2\text{S}$  y  $\text{Na}_2\text{S}$  [15], sin olvidar la tradicional forma de precipitación de dichos metales donde se utiliza el  $\text{NH}_4\text{Cl}$  [19-21].

La mayoría de las reacciones de cementación y precipitación de los MGP se llevan a cabo a aproximadamente  $70^\circ\text{C}$ .

El uso de resinas intercambiadoras y la extracción por solventes se han probado, y solo bajo ciertas condiciones son un método alternativo de recuperación de los MGP [22].

El electrobeneficio es otra alternativa, en donde a partir de una solución de agua regia se utilizan cátodos de titanio y ánodos de grafito con un potencial de 1.4V y una densidad de corriente de  $30 \text{ A/m}^2$  para el caso de platino y paladio [8 en 9].

Mitsui USA menciona el uso de partículas de carbón como material catódico, el cual se filtra a partir de la solución rica luego del electrobeneficio y se redisuelven los MGP para precipitarlos selectivamente [22 en 8].

## 1.6.2.- PROCESOS DE VOLATILIZACIÓN

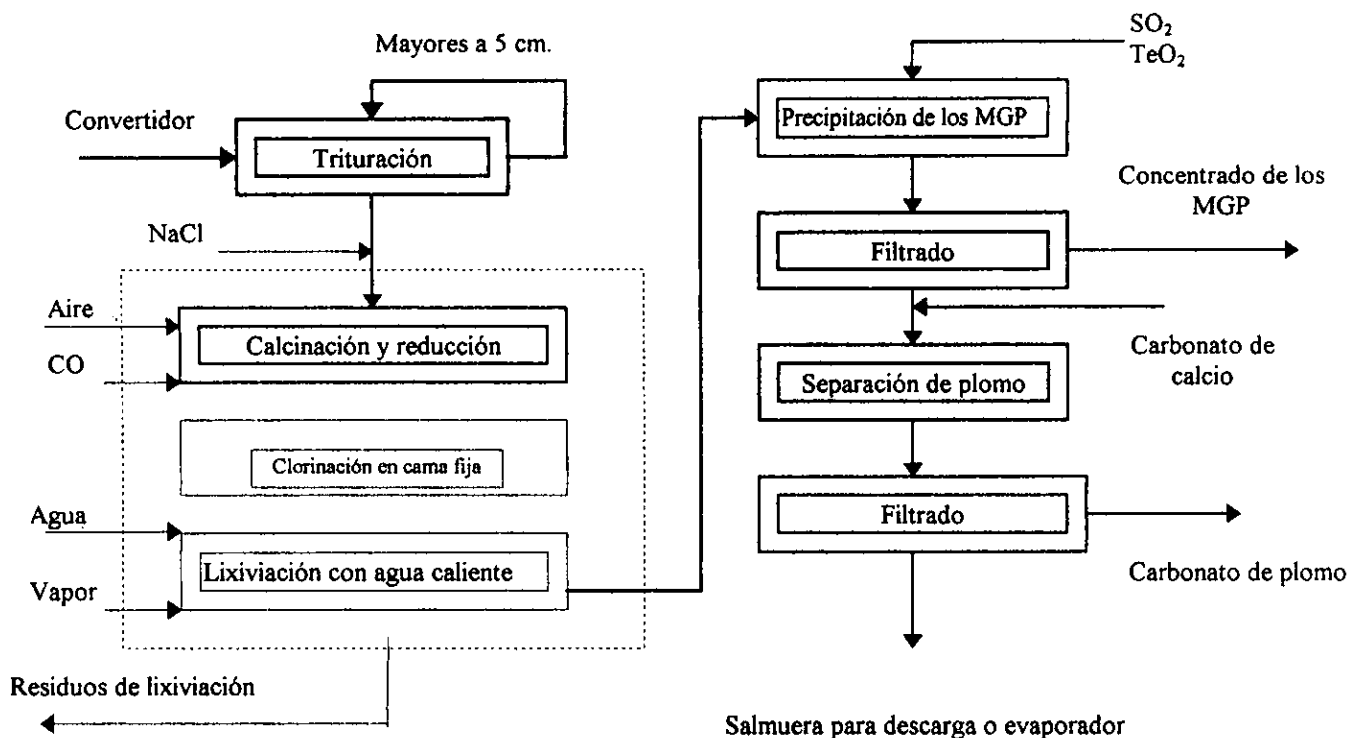
Dentro de éstos procesos podemos incluir un método que se desarrolla únicamente a nivel laboratorio y que sirve para entender el proceso de volatilización común, éste es el llamado proceso de clorinación seca.

Los procesos de clorinación seca son conceptuales, ya que su instalación comercial no se conoce. Sin embargo, existe investigación a nivel laboratorio.

Aunque la clorinación en cama fija generalmente presenta problemas debido al excesivo calor generado, la cantidad de calor generada en la clorinación de los MGP es despreciable. La mayor ventaja de este proceso es el bajo costo de reactivos y la completa conversión de los MGP en sus respectivos cloruros.

Según un proceso descrito en [8] (Figura 6.1) los convertidores de monolito se trituran hasta llegar a piezas de 5 cm (dos pulgadas) y los de pelets se cargan como se reciben. Después de la trituración y antes de introducirse al reactor clorinador, se adiciona cloruro de sodio para asegurar la formación de clorocomplejos solubles, ya que las simples sales de cloruro de platino y rodio no se solubilizan fácilmente. La calcinación se requiere para eliminar el carbón y el hollín, los cuales consumen cloro y forman fósgeno. Se adiciona monóxido de carbono para reducir cualquier posible óxido formado. El reactor se carga con cloro gaseoso y se mantiene a una temperatura entre 600 y 700°C. Debido a que los requerimientos de cloro no son grandes, solo un pequeño flujo de gas se introduce a través de la columna durante la clorinación. El reactor requiere de dos a tres pases de agua caliente y de vapor para asegurar una adecuada lixiviación de las sales. Después, una simple precipitación con cualquiera de los reactivos conocidos para precipitar los MGP bastará para contener en los sólidos los MGP en una buena concentración.

La filtración se lleva acabo en caliente para evitar la precipitación de las sales de plomo.

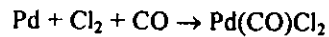
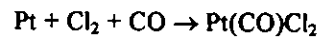


**Figura 6.1 Proceso de clorinación en cama fija aplicado a convertidores catalíticos [8]**

Los métodos de volatilización para la recuperación de los MGP se basan en los principios de clorinación selectiva del platino y paladio para formar compuestos volátiles y después condensarse en una región fría. El sustrato del convertidor se supone inerte. La mayor parte de las reacciones de volatilización se llevan a cabo en el intervalo de temperaturas entre 250 y 600 °C.

Nixon y Murray [32 - 34 en 9] estudiaron la volatilización de Pt a partir de alúmina, con cloruro de aluminio gaseoso a 600 °C. Stern [35 en 9] estudió la volatilización de Pd de sustrato de alúmina por la reacción con  $\text{CCl}_4$  gaseoso a 450°C. Bond [36 en 9] volatilizó Pt usando una mezcla de gases  $\text{Cl}_2$  y  $\text{CO}_2$ , los cuales forman fósgeno ( $\text{COCl}_2$ ) o directamente con fósgeno a 350 °C. Akimoto [37 en 9] describe la volatilización de Pt y Pd de alúmina basado en la refinación de convertidores de petróleo usando una mezcla de los gases  $\text{Cl}_2$  y  $\text{CO}$ .

Cuando una mezcla de CO y Cl<sub>2</sub> ó COCl<sub>2</sub> se pasa sobre Pt ó Pd contenidos en convertidores a 150°C, dichos metales forman sus respectivos cloruros carbonilos los cuales volatilizan de la superficie del convertidor de acuerdo con las siguientes reacciones:



También existen reacciones en el proceso, las cuales producen gases como Pt(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>2</sub>, Pt<sub>2</sub>(CO)<sub>2</sub>Cl<sub>4</sub>, y Pt(CO)<sub>3</sub>Cl<sub>4</sub>, y aunque la alúmina se supone inerte alguna parte de ésta reacciona según:



Cabe aclarar que algunos autores advierten que el intervalo ideal de temperaturas para la volatilización del Pt y el Pd va de 150 a 250°C, debido a que a temperaturas superiores de 250°C los compuestos volátiles de Pt Pd empiezan a disociarse [37 en 9]. Los compuestos formados se condensan del vapor gaseoso.

Bajo este método, algunas patentes mencionan una recuperación entre el 96 y el 98% de Pt y Pd a partir de convertidores de petróleo. Sin embargo los convertidores de petróleo tienen una cantidad mucho mayor de platino y paladio que los convertidores de automóviles, además de que su presentación es diferente en su respectivo sustrato.

Algunas pruebas a escala muestran que la recuperación con este método en convertidores de automóviles se encuentra entre el 65 y 72%.

Algunos de los inconvenientes de la tecnología de volatilización son, el despojo del cloro absorbido por el monolito antes de llevarse al terraplano así como el manejo de gases tóxicos.

#### 1.6.4.- PROCESOS PIROMETALÚRGICOS

En general, los métodos pirometalúrgicos para el reciclado de MGP a partir de convertidores catalíticos automotrices, comprenden la fusión del sustrato cerámico y la simultánea concentración de MGP en un metal colector. La completa escorificación del sustrato sin pérdidas de MGP tiene una importancia vital en este proceso.



El alto punto de fusión de la alúmina (aprox 2000°C) representa uno de los problemas más grandes para el proceso, por lo que este material solo se escorifica por la adición de un fundente o por la aplicación de energía para alcanzar dicha temperatura.

Por otra parte, el cobre, el níquel, el plomo y el hierro son metales colectores de los MGP, los cuales se seleccionan de acuerdo a su facilidad de procesamiento y a las subsecuentes etapas hidroquímicas.

Los MGP se separan del metal colector por lixiviación con ácido sulfúrico. Para el caso del cobre, la electrólisis resulta un proceso factible.

Comparado con el método hidrometalúrgico, el método pirometalúrgico ofrece las siguientes ventajas:

- Alta ley de concentración en una fase metálica.
- Alto rendimiento de los MGP.
- La operación se lleva a cabo en hornos comunes.
- Pequeñas cantidades de subproductos.

### MÉTODO TRADICIONAL

Las temperaturas de los hornos utilizados en la industria de níquel, plomo o cobre usualmente están alrededor de 1300°C y por lo tanto, no es adecuado para la fusión de convertidores de soporte cerámico, pero se alimentan con coque, gas o petróleo con aire enriquecido en oxígeno y de esta forma alcanzan las temperaturas deseadas.

Los grandes hornos no tienen problemas de sobrecarga de alimentación por el material mencionado, ya que si dicho material representa menos del 1% de la carga total no influye en el proceso de fusión. Por una parte esto representa una verdadera ventaja puesto que se evita el tratamiento de cargas extras, pero por otra, es un problema para la rapidez efectiva de recuperación de los MGP y el porcentaje de recuperación del mismo, especialmente con el rodio.

Aunado a lo anterior, las cantidades de escoria formadas en este proceso son muy grandes.

Estos factores complican considerablemente los subsecuentes procesos de recuperación y refinación de los MGP y elevan los costos. Por este camino obtener el metal puro es una larga y ardua tarea, por lo que este proceso metalúrgico tradicional por ahora se ha abandonado.

Como ejemplo, se puede considerar a la fusión de níquel primario:

La mata de níquel es un muy buen colector de los MGP (la química pirometalúrgica del níquel se describe en detalle en [52 - 54 en 9]). Un lugar muy adecuado para la recuperación de los MGP a partir de CCA es un horno de mata de níquel con la mezcla de ésta y otros materiales de alimentación.

Los MGP se acumulan en la mata de níquel y el cerámico pasa a la escoria, después se recupera de la mata como parte rutinaria del proceso de refinación de níquel.

El proceso de recuperación de los MGP a partir de lodos anódicos de la refinación electrolítica del níquel no se menciona.

Muchas refineries y plantas metalúrgicas no ferrosas utilizan hornos eléctricos a altas temperaturas con las siguientes ventajas:

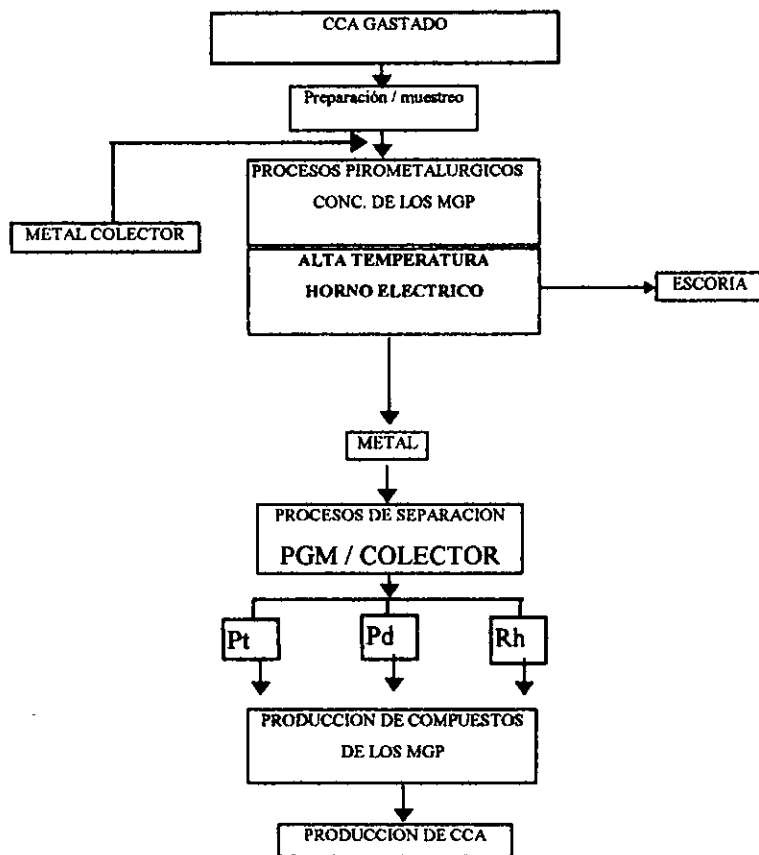
- Dimensiones compactas y alta capacidad.
- Bajas cantidades de escoria.
- Bajas pérdidas metálicas.
- Adaptación de temperaturas al propósito específico.
- Pocas emisiones contaminantes.

Los hornos eléctricos en la actualidad se utilizan para procesos de limpieza de escorias, para el tratamiento de polvos, para la fusión de menas, etc.[13, 14 en 3]. También se distingue como horno de alta temperatura para el reciclado de los MGP a partir de CCA gastados.

#### TRATAMIENTO DE CCA EN HORNO ELÉCTRICO

El proceso del tratamiento de convertidores en este tipo de hornos con un electrodo se muestra en la Figura 6.2 [23 en 3]. La concentración de los MGP en el colector metálico se realiza dos veces para asegurar que no existan pérdidas. La separación de los MGP de la fase metálica se lleva a cabo por medios hidroquímicos. Lo que se recupera de los MGP generalmente se utiliza para la elaboración de nuevos convertidores.

Después de varias fusiones el contenido de MGP en el metal es lo bastante alto para comenzar un proceso hidrometalúrgico o hidroquímico. Durante el proceso, la transferencia de calor y una buena agitación proveen al sistema un buen contacto entre el metal y los metales preciosos disueltos química o físicamente en la escoria. La temperatura de la escoria se regula por medio de una fuente de poder colocada en el sistema de alimentación evitando así el escape de gases contaminantes.



**Figura 6.2 Diagrama de flujo del tratamiento de CCA en un horno eléctrico**

La recuperación de los MGP en la fusión del plomo secundario, se basa en la disolución y acumulación de los MGP en plomo como metal colector. La fusión se lleva a cabo en un horno de cuba o en uno de arco eléctrico. Adamson y Jung [46, 47 en 9] describen la fusión secundaria en un horno de cuba. Vickers [48 en 9] menciona la fusión de metales preciosos contenidos en desechos, en un horno de arco eléctrico. Aunque no existen publicaciones donde se indique el uso de estos hornos para procesamiento de CCA, se sabe por los conocedores de metalurgia que en la refinación de metales preciosos se puede echar mano de la fusión del plomo para ayudar a colectarlos. El principio básico involucra la reducción de compuestos de plomo a plomo metálico con C y CO.

El calor disponible permite fundir óxidos básicos, escoria, mata, compuestos de metales y plomo. Los metales preciosos se separan del plomo por oxidación selectiva o del óxido de plomo (litargirio) en hornos o convertidores de copelación. La escoria contiene  $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ .

Dentro de poco tiempo grandes cantidades de CCA podrán refinarse por este método.

La ventaja de usar la fusión del plomo secundario para la recuperación de los MGP de CCA es el bajo costo de operación, ya que solo se tiene que ajustar la alimentación del horno, sin embargo como en casi todos los procesos descritos con anterioridad, la desventaja es la baja recuperación del rodio (65-70%), y como ya se mencionó (sección 1.3.1), el rodio es el componente principal de los CCA debido a sus cualidades para la conversión de los óxidos de nitrógeno en gases menos dañinos para el medio ambiente, por lo que se tiene que investigar más al respecto.

La fusión del cobre secundario se lleva a cabo en un horno de arco eléctrico. El cobre se usa como metal colector y la escoria se compone de  $\text{CaO-FeO-SiO}_2\text{-Al}_2\text{O}_3$ . La fusión en horno de arco eléctrico es muy similar a la fusión con plasma (posteriormente se hablará de él) solo que con bajas temperaturas lo que resulta en un buen control de la química de la escoria.

Los convertidores de tipo monolito se funden con 15-20% de CaO y FeO, se ajustan según la cantidad de MgO la cual debe estar entre 8 y 10%, los sustratos generalmente lo cumplen pero de no ser así, se adiciona. La composición de la escoria se ajusta para que la temperatura se encuentre en un intervalo de 1300-1400°C en donde presumiblemente se encuentra la fase olivina en el sistema  $\text{CaO-FeO-Al}_2\text{O}_3$ .

Los convertidores tipo pelets se funden con la adición de 50% de CaO y de 3 a 5% de  $\text{SiO}_2$ , donde este último se adiciona para proteger el recubrimiento del horno. El platino y el paladio se recuperan en un intervalo de 90 a 95% mientras que el rodio no se menciona.

Muchos de los CCA gastados se han tratado en hornos Degussa. La energía de entrada durante la fase de fusión fluctúa alrededor de 1500 kWh/t, la fusión solo necesita cerca de 500 kWh/t para mantener la temperatura. Las pérdidas de calor son muy pequeñas, se cree que son del 10%. El consumo de electrodos de grafito es mucho más alto que el utilizado en la refinación del acero (de 2 a 3 kg. por t de acero), sin embargo, se sitúa en el intervalo aceptado de 10kg por t alimentada.

## HORNO ELÉCTRICO DEGUSSA

Degussa ha obtenido muchos resultados alentadores en el tratamiento de los metales preciosos contenidos en otros materiales, mediante un horno eléctrico a escala laboratorio.

El recubrimiento interno del horno consiste básicamente de materiales refractarios con alta proporción de alúmina y óxido de magnesio. Algo de nitrógeno se introduce en el horno para asegurar una atmósfera neutra y prevenir la rápida abrasión del electrodo de grafito. La cuidadosa planeación de la técnica de fusión es de vital importancia en el proceso. Degussa utiliza un sofisticado sistema de alimentación.

Los convertidores de automóviles gastados necesitan una cantidad definida de fundente para producir una escoria, la cual provoque un sangrado fácil y rápido. En caso de alto contenido de alúmina, la adición de cal se recomienda en un intervalo de 40 a 50%.

Si los monolitos se tratan por separado de los pelets, menos cantidades de cal y solo ocasionalmente un poco de otros fundentes se necesitarán para evitar una escoria.

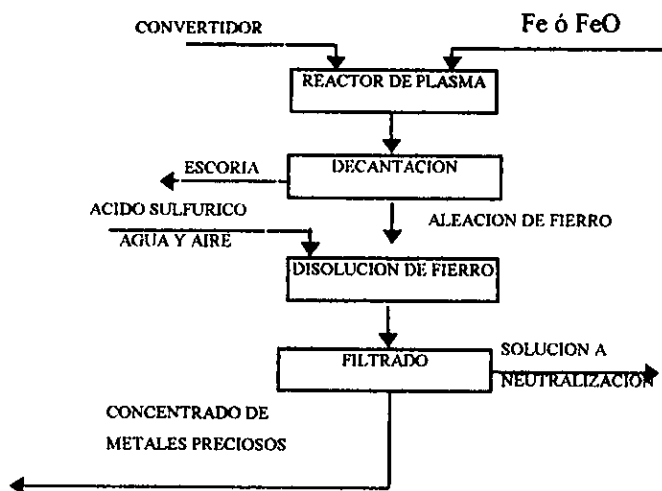
El soporte del convertidor y el fundente se pesan y transportan neumáticamente a una unidad mezcladora y luego se cargan en el horno.

En años recientes, la tecnología de arco con plasma ha llamado considerablemente la atención en la industria química y metalúrgica. Las altas temperaturas interesan principalmente a la rama metalúrgica. El arco DC transferido puede generar más de  $16 \text{ kW/cm}^2$  de flujo de calor por unidad de área comparado con  $0.3 \text{ kW/cm}^2$  de uno de flama alimentada por oxígeno. El alto flujo de calor por unidad de área en muchas ocasiones, acelera la cinética de las reacciones.

La operación de fusión con plasma se muestra en la Figura 6.3, las temperaturas que se alcanzan con esta tecnología superan los  $2000^\circ\text{C}$ , permitiendo la fusión de la alúmina y corderita sin necesidad de la adición de fundentes que disminuyan la temperatura de fusión. Las altas temperaturas de fusión conllevan a la necesidad de un eficiente sistema de recolección de emisiones gaseosas, sobre todo las que contienen plomo, lo que se traduce en costos de operación.

Para esta tecnología se prefiere trabajar con convertidores base alúmina (pelets) que los de base corderita (monolito) por dos razones. La primera porque la corderita tiende a formar escorias pegajosas lo que repercute en una complicada separación del metal y la escoria. Segundo, porque a las temperaturas de trabajo, la sílice que contiene la corderita se reduce a silicio metálico en presencia de carbono (el cual generalmente está presente) y las aleaciones de silicio con hierro se adhieren a los metales colectores del grupo del platino, la aleación que se llega a crear es extremadamente difícil de atacar con ácidos, haciendo difícil y costosa la concentración de los MGP.

Debido a la gran diferencia de densidades entre el colector de los MGP y la escoria, la separación resulta ser fácil de realizar. Luego el metal se atomiza para lograr una buena cinética de disolución en la lixiviación.



**Figura 6.3 Operación de fusión con plasma**

Muchas fases de formas cristalinas constituyen el sistema de escoria. Para la completa disolución de estas fases cristalinas, la temperatura de la escoria debe encontrarse entre 50 y 100°C por arriba de la temperatura liquidus. Examinando el diagrama de fases de la Figura 6.4, el punto de fusión más bajo de la alúmina se encuentra en 50% de óxido de calcio. Como consecuencia de lo anterior se informa [44 en 9] un mejoramiento de la fusión con plasma de convertidores tipo pelets con la adición 50% de CaO como fundente.

Los convertidores de panal están formados básicamente por 90% de corderita ( $2\text{MgO}\cdot\text{Al}_2\text{O}_3\cdot 5\text{SiO}_2$ ) y 10% de alúmina como recubrimiento. El análisis general de un sustrato de panal es: 12.4 %MgO, 41.3%  $\text{Al}_2\text{O}_3$  y 46.3% de  $\text{SiO}_2$ . Esta composición indica la presencia de la mullita, (según el diagrama de fases de la Figura 6.5) con un punto de fusión de aproximadamente  $1650^\circ\text{C}$ . La adición del 10% de CaO disminuye los porcentajes del  $\text{SiO}_2$  y  $\text{Al}_2\text{O}_3$  a 42.1 y 37.5% respectivamente.

Day y Mishra [42, 44 en 9] mejoraron la fusión de convertidores de monolito con plasma al adicionar 10% de CaO como fundente y hierro como metal colector, reportando recuperaciones de 92, 94 y 91% para el platino, paladio y rodio respectivamente.

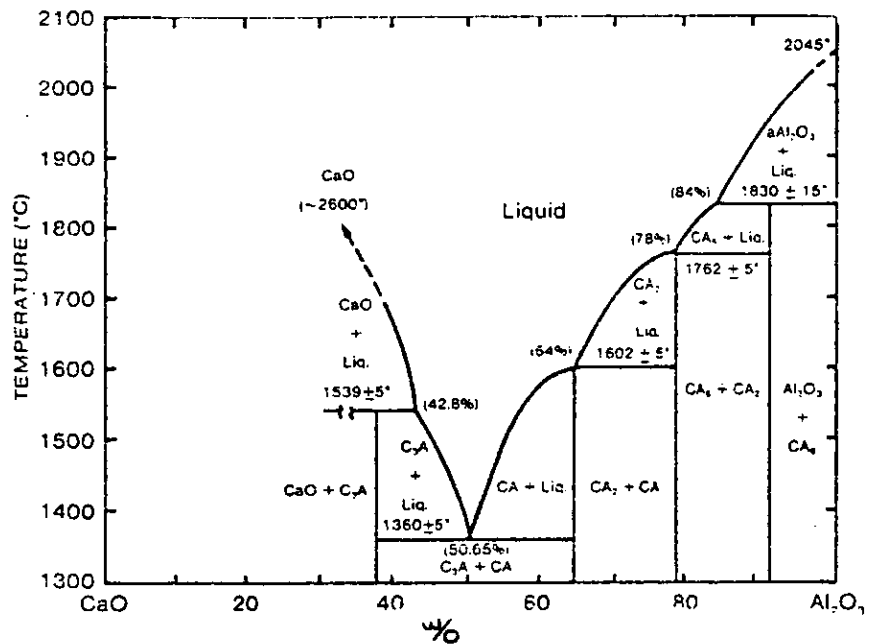


Figura 6.4 Diagrama de fases binario  $\text{Al}_2\text{O}_3$ - CaO



**OBJETIVO:**

**Estudiar el comportamiento de la disolución del platino, paladio y rodio ( contenidos en un convertidor catalítico tipo panal), bajo la acción de un medio lixivante diferente al utilizado convencionalmente (agua regia) seleccionado bajo un criterio teórico.**

## 2.-JUSTIFICACIÓN DE LA EXPERIMENTACIÓN

Como se sabe, dentro de los tres principales tipos de convertidores catalíticos, el de mayor relevancia es el que utiliza como soporte una estructura tipo panal.

Aunque el convertidor con sustrato metálico presenta una menor contrapresión y tiene una mayor resistencia a la vibración y choque térmico, el reciclado de metales preciosos es ya un hecho en algunos países industrializados y cuando se fabrica algún producto en donde se utilice de alguna forma cualquier metal precioso, se piensa de inmediato en la viabilidad de su reciclado para cuando la vida útil del producto termine, y como se sabe (sección 5.1), los convertidores con sustrato metálico presentan demasiados problemas en el proceso de reciclado y este resulta totalmente incosteable, por lo que dicho tipos de convertidores se ven relegados en el mercado.

Los convertidores tipo pelets fueron casi totalmente desplazados por los de tipo panal, no solo por ser estos últimos superiores en diseño, provocar menor contrapresión del sistema de escape, ser más pequeños, menos susceptibles a las vibraciones, calentarse más rápido, etc. sino también, porque los procesos de reciclado de los MGP (sección 1.6) no son rentables en un convertidor tipo pelets sino se comercializan alternativamente materiales o elementos subproducto ( $Al_2(SO_4)$ ), lo que representa un proceso de reciclado más complejo y costoso.

Como ejemplo, basta mencionar lo citado en la sección (1.6.1), donde se afirma que para disolver un gramo de metal precioso se necesitarían (para un convertidor tipo pelets) 3200 g. de ácido clorhídrico al 100%, lo que representa un gran consumo de reactivos así como una gran producción de desechos.

Por lo anterior, se considera de mayor relevancia el trabajar con el convertidor tipo panal, por ser éste el más común y el más importante.

Con respecto a la parte de disolución de los MGP, se cuenta con la información necesaria (literatura y experimentación propia) para saber que la mezcla de reactivos acomplejante-oxidante HCl-HNO<sub>3</sub> conocida como agua regia que se utiliza comúnmente para disolver los MGP de los convertidores catalíticos, deja la mayor parte del rodio sin atacar, así como una ligera parte del platino, por lo que se decidió experimentar

cambiando dicha combinación de reactivos para observar si se puede mejorar la cinética y el porcentaje de disolución.

### **2.1 ACOMPLEJANTE**

Una de las principales metas es aumentar la disolución del rodio, no solo por ser el más caro, sino también por ser el más resistente (de los metales en el convertidor catalítico de automóvil), a la mayoría de ácidos y bases, (Observar las Tablas 2.2 y 6.1) lo cual lleva a pensar que si se logra poner en solución al rodio, muy probablemente el platino y el paladio también.

Un ácido que funciona de manera adecuada en la disolución del rodio es el  $H_2SO_4$ , sin embargo las condiciones de trabajo son extremas ( $300^\circ C$  y ácido al 96%), y además, al contrario de lo que se creía, este ácido no es del todo adecuado para la disolución del platino. (Tabla 6.1).

Existe evidencia [28] que en alguna época se practicó la lixiviación de oro con  $HBr$  y  $Br_2$  con excelentes resultados en la cinética de lixiviación y en el porcentaje de recuperación para algunos tipos de menas. El  $Br_2$  provoca el potencial de oxidación suficiente para pasar el  $Au$  a solución y el  $Br^-$  estabiliza al  $Au^+$  y al  $Au^{+++}$  en solución ácida, sin embargo debido a la volatilidad, toxicidad y a la gran corrosión que provoca el  $Br_2$  en los equipos, el proceso se abandonó.

Se tienen bases sólidas para pensar que los MGP se comportarán de manera similar al metal auro en dicho medio ("sin olvidar la toxicidad, volatilidad y agresividad del  $Br_2$ "), ver Tabla A.

TABLA A [13]

Fuerzas electromotrices de reducción comunes en solución acuosa a 25°C

REACCIÓN DE ELECTRODO	$\varepsilon^\circ$ (V)
$\text{AgBr} + \text{e} \rightarrow \text{Ag}^{\dagger} + \text{Br}^{-}$	0.0713
$\text{AgCl} + \text{e} \rightarrow \text{Ag}^{\dagger} + \text{Cl}^{-}$	0.2222
$\text{RhCl}_6^{3-} + 3\text{e} \rightarrow \text{Rh} + 6\text{Cl}^{-}$	0.4310
$\text{PtBr}_4^{2-} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pt} + 4\text{Br}^{-}$	0.5810
$\text{PdBr}_4^{2-} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pd} + 4\text{Br}^{-}$	0.6000
$\text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pd} + 4\text{Cl}^{-}$	0.6200
$\text{PtCl}_6^{2-} + 2\text{e} \rightarrow \text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^{-}$	0.6800
$\text{PtCl}_4^{2-} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pt} + 4\text{Cl}^{-}$	0.7300
$\text{Ag}^{\dagger} + \text{e} \rightarrow \text{Ag}$	0.7991
$\text{Rh}^{+++} + 3\text{e} \rightarrow \text{Rh}$	0.8000
$\text{AuBr}_4^{-} + 3\text{e} \rightarrow \text{Au} + 4\text{Br}^{-}$	0.8700
$\text{AuBr}_2^{-} + \text{e} \rightarrow \text{Au} + 2\text{Br}^{-}$	0.9560
$\text{Pd}^{++} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pd}$	0.9870
$\text{AuCl}_4^{-} + 3\text{e} \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^{-}$	1.0000
$\text{Pt}^{++} + 2\text{e} \rightarrow \text{Pt}$	1.2000
$\text{PdCl}_6^{2-} + 2\text{e} \rightarrow \text{PdCl}_4^{2-} + 2\text{Cl}^{-}$	1.2880
$\text{Au}^{+++} + 3\text{e} \rightarrow \text{Au}$	1.4980
$\text{Au}^{\dagger} + \text{e} \rightarrow \text{Au}$	1.6191

Dicha tabla termodinámica proporciona los siguientes datos

NOBLEZA EN SOLUCIÓN ACUOSA (+ → -) :

Au, Pt, Pd, Rh y Ag.

NOBLEZA EN PRESENCIA DE Br<sup>-</sup> (+ → -):

Au, Pd, Pt, Ag. (Rh no se informa)

NOBLEZA EN PRESENCIA DE Cl<sup>-</sup> (+ → -):

Pd, Au, Pt, Rh, Ag.

Como se observa, el oro es termodinámicamente más estable ( tanto en estado natural como en medios clorurantes y bromurantes ) que el platino y posiblemente el rodio, y comparado con el paladio es menos estable sólo en presencia de cloruros.

Lo anterior lleva a pensar que si el oro es soluble en presencia de Br<sub>2</sub>/ Br<sup>-</sup> el platino, el rodio y el paladio también lo serán. Esto es una suposición sólida desde el punto de vista termodinámico, para fundamentar la hipótesis de la disolución de estos tres metales en dicho medio se necesita la información cinética, de la Tabla 6.1 (pag. 43).

En dicha tabla se observa lo siguiente:

1. Ácido bromhídrico al 60% a temperatura ambiente disuelve al paladio a una velocidad de 10 mg /cm<sup>2</sup> h. lo que significa un excelente proceso de disolución, mientras que al platino y al rodio los disuelve a una velocidad de 0.1 mg /cm<sup>2</sup> h. la cual es una baja velocidad para un proceso de disolución.
2. Ácido bromhídrico al 60% a una temperatura de 100°C disuelve al paladio a una velocidad igual o superior a la de temperatura ambiente . Mientras que para el caso del rodio aumenta diez veces con respecto a su velocidad de disolución a temperatura ambiente. El comportamiento del platino bajo estas condiciones no se menciona.

3. Una mezcla de bromo y ácido bromhídrico al 60% a 100°C es capaz de disolver al rodio 100 veces más rápido (10 mg /cm<sup>2</sup> h.) que para el caso en donde solo se cuenta con ácido bromhídrico a temperatura ambiente. Dicha velocidad de disolución es excelente en un proceso de disolución. No se conocen datos para estas condiciones de platino y paladio.

Si se comparan los puntos 2 y 3, la presencia de Br<sub>2</sub> causó que la velocidad de disolución del rodio aumentara 10 veces. Pero si el ion Br<sup>-</sup> (que proviene del HBr) sirve para acomplejar al metal precioso y estabilizarlo en la solución, ¿ que efecto pudo tener el Br<sub>2</sub>? La respuesta a la pregunta se encuentra en la sección 2.2, pero antes de contestarla es necesario analizar la Figura A.

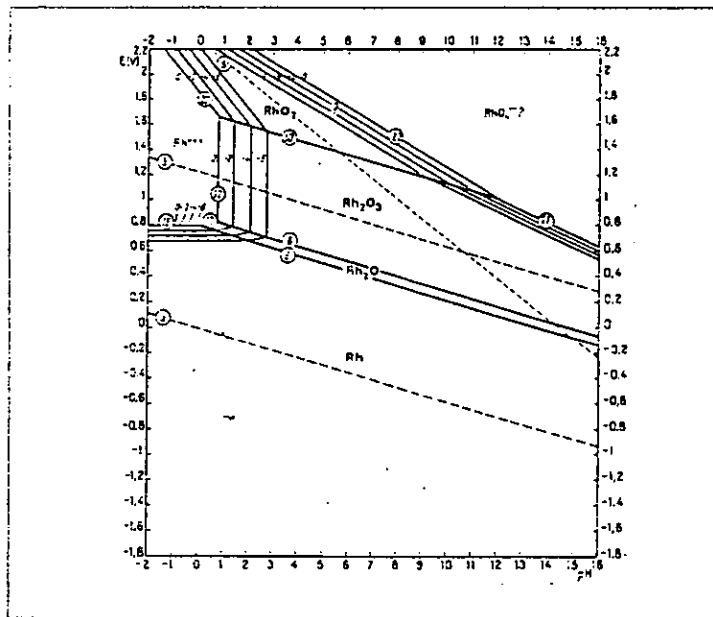


Figura A diagrama de Pourbaix del rodio

En esta figura se aprecia que la zona de estabilidad del Rh<sup>3+</sup> en solución acuosa se encuentra a un pH menor de 1 y a un potencial entre 0.7 V y 1.3V .

## 2.2 OXIDANTE

La figura A muestra que para disolver al rodio a su estado de oxidación 3+ se necesita trabajar con un pH menor de 1 y mantener un potencial de oxidación entre 0.7 y 1.3 V, para lo cual se necesita una paso de corriente que proporcione dicho voltaje en la solución ácida o adicionar un reactivo químico que al disociarse en dicha solución proporcione semejante potencial. Entonces, el Br<sub>2</sub> cumple con la función de dicho reactivo ya que su potencial de oxidación está en el intervalo de 0.7 a 1.3 V.



Para evitar los problemas de corrosión que ocasiona el Br<sub>2</sub>, éste se puede sustituir por un reactivo químico que al disociarse proporcione el potencial de oxidación de 0.7 a 1.3 V.

En la Tabla B, se presentan los oxidantes tradicionales que generan un potencial superior a 0.7V.

**TABLA B**

**Oxidantes que generan más de 0.7V**

$\text{H}_2\text{O}_2(\text{aq}) + \text{H}^+ + e^- \rightarrow \text{OH}_2 + \text{H}_2\text{O}$	0.71V
$\text{Fe}^{+++} + e^- \rightarrow \text{Fe}^{++}$	0.77V
$\text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ + 3e^- \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.96V
$\text{Cl}_2 + 2e^- \rightarrow 2\text{Cl}^-$	1.35V
$\text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.44V
$\text{ClO}_3^- + 6\text{H}^+ + 6e^- \rightarrow \text{Cl}^- + 3\text{H}_2\text{O}$	1.45V
$\text{HOCl} + \text{H}^+ + 2e^- \rightarrow \text{Cl}^- + \text{H}_2\text{O}$	1.49V
$\text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ + 2e^- \rightarrow 2\text{H}_2\text{O}$	1.77V

Al analizar la Tabla B, se encuentra que los cuatro primeros reactivos se adecuan a las condiciones requeridas, sin embargo, el hierro representa una de las impurezas más difíciles de tratar por lo que se descarta. El cloruro tampoco se utilizaría ya que competiría con el bromuro en la formación de complejos de los MGP. [3 en 9].

El BrO<sub>3</sub><sup>-</sup> es una alternativa que se consideró, ya que sus iones ( productos de la disociación ) no contaminarían la solución lixivante ( HBr a diferentes concentraciones), una de las complicaciones sería que el potencial que se genera es mayor a 1.3V y como se observa en la Figura A eso implica estar fuera de la región de estabilidad del agua, pero se debe considerar que los diagramas de estabilidad se producen bajo ciertas condiciones perfectamente definidas, (T, P, sin la influencia de la presencia de iones extraños a la solución, etc.) las cuales seguramente varían en la mayor parte de las experimentaciones, además debe considerarse que el valor original del

potencial solo permanece algunos minutos constante y disminuye paulatinamente, por lo que se tomó en cuenta como oxidante en el proceso, al igual que el peróxido y el nitrato.



### 3. EXPERIMENTACIÓN

Por las razones expuestas anteriormente se tomó como reactivo acomplejante HBr comercial (g.e 1.49 g/ cm<sup>3</sup> al 48%), y como reactivo oxidante se investigó el comportamiento de KBrO<sub>3</sub> , H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 50% y HNO<sub>3</sub> comercial, de manera individual y en forma de mezcla.

Como materia prima se consiguió un convertidor catalítico de doble etapa, utilizando la primera cama para experimentar ya que ésta contiene los tres metales de interés.

(Debido a las condiciones como se obtuvo el material de reciclado, (sección 1): No se dispone de algunos datos como marca del automóvil que utilizó el convertidor, kilometraje recorrido con este convertidor, etc.).

Con base en la revisión bibliográfica y experimentación de orientación propia, se estableció realizar sólo 23 experimentos, que representan el número mínimo de pruebas necesarias para obtener los parámetros de lixiviación adecuados, y considerando también los costos de reactivos, estándares, y equipo de laboratorio.

#### **3.1 CONDICIONES GENERALES DE EXPERIMENTACIÓN**

Los parámetros de lixiviación generalmente estudiados son:

- Temperatura.
- Presión.
- Concentración del agente acomplejante.
- Concentración del agente oxidante.
- Densidad de pulpa (porcentaje de sólidos en peso).
- Tiempo de lixiviación.
- Tamaño de partícula.
- Agitación.

En este estudio se mantuvieron constantes la presión, el tamaño de partícula y la velocidad de agitación en 0.87 bar y -20 +30 mallas respectivamente.

El intervalo de temperatura fue de 65 a 90°C, la concentración del agente acomplejante varió de 4 a 8 M, mientras que la concentración de los reactivos oxidantes variaron desde la concentración estequiométrica hasta 50 veces ésta\*, el porcentaje de sólidos varió de 10 a 35% y el tiempo de lixiviación de 15 a 150 min.

La Tabla C muestra las condiciones de lixiviación para cada experimento.

\*debido a que la concentración estequiométrica es relativa y difícil de manejar cuantitativamente, ya que el oxidante no solo actuará sobre los metales preciosos sino también sobre las impurezas que se puedan oxidar y si se es riguroso, también oxidará el agua [9].

TABLA C

Condiciones de experimentación

	T (°C)	[HBr] (M)	KBrO <sub>3</sub>	HNO <sub>3</sub> (66%)	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (50%)	w/o sólidos	t (min)
1	90	8	CE	CE	CE	25	105
2	90	8	10CE	10CE	10CE	25	105
3	90	8	30CE	30CE	30CE	25	105
4	90	8	50CE	50CE	50CE	25	105
5	65	8	50CE	50CE	50CE	25	105
6	75	8	50CE	50CE	50CE	25	105
7	90	6	50CE	50CE	50CE	25	105
8	90	4	50CE	50CE	50CE	25	105
9	90	8	0	0	50CE	25	105
10	90	8	0	50CE	0	25	105
11	90	8	50CE	0	0	25	105
12	90	8	0	50CE	50CE	25	105
13	90	8	50CE	0	50CE	25	105
14	90	8	50CE	50	0	25	105
15	90	8	CE	10CE	50CE	25	105
16	90	8	10CE	50CE	CE	25	105
17	90	8	50CE	CE	10CE	25	105
18	90	8	50CE	50CE	50CE	10	105
19	90	8	50CE	50CE	50CE	35	105
20	90	8	50CE	50CE	50CE	25	15
21	90	8	50CE	50CE	50CE	25	30
22	90	8	50CE	50CE	50CE	25	45
23	90	8	50CE	50CE	50CE	25	60

Donde CE significa concentración estequiométrica

### **3.2 DETERMINACIÓN DE Pt, Pd y Rh EN LA MUESTRA**

El análisis químico para determinar el contenido de Pt, Pd y Rh en el convertidor catalítico se realizó en un horno de microondas especial para ataques químicos PERKIN ELMER , a una temperatura de 273°C, un tiempo de ataque de 30 min en una solución de HCl-HNO<sub>3</sub>

(concentración comercial 12.25M y 14.8M respectivamente) en una proporción 5:2, utilizando como patrón de referencia el estándar internacional NIST 2557 (de convertidor catalítico automotriz tipo monolito) con el siguiente análisis certificado:

Pt 1131 ppm ± 11

Pd 233.2 ppm ± 1.9

Rh 135.1 ppm ± 1.9

El análisis practicado a este estándar, bajo las condiciones mencionadas, arrojó los siguientes resultados:

Pt 1099 ppm

Rh 112.47 ppm

Pd (no fue posible su determinación por fallas en el equipo de plasma para su lectura ).

El análisis químico de la muestra utilizada en la tesis ( con la misma técnica con que se obtuvieron los anteriores resultados ) presentó los siguientes valores de platino y rodio:

Pt 2692.94 ppm

Rh 193.4 ppm

### **3.3 DETERMINACIÓN DE LA CANTIDAD ESTEQUIOMÉTRICA**

Para determinar la cantidad estequiométrica (CE) de agente oxidante se realizó una lixiviación bajo condiciones promedio (de las 23 pruebas antes mencionadas) y se llevó a cabo un análisis químico cuantitativo por

espectroscopia de absorción atómica de las principales impurezas (Pb, Fe, Mn, Cu, P, etc.) que consumirían oxidante, además de los MGP.

Los principales contaminantes de la solución fueron: Aluminio, fierro, manganeso y cobre . Por cada 10 gramos de panal lixiviado se disolvieron 0.1046, 2.133E-3, 2.66E-4 y 1.3E-3 g. respectivamente.

El aluminio con su estado de oxidación tres mas, no puede oxidarse, por lo que sólo el Fe, Mn y Cu podría consumir oxidantes, así como otros elementos no considerados, por presentarse en cantidades insignificantes.

Se plantearon las reacciones de mayor relevancia y en base a éstas, se calculó la cantidad estequiométrica de oxidante.

Las reacciones que se consideraron fueron:

1.  $\text{Rh} + 3/2 \text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{HBr} \rightarrow \text{H}_3\text{RhBr}_6 + 3\text{H}_2\text{O}$
2.  $\text{Rh} + 6\text{HBr} + 3/4\text{NO}_3^- \rightarrow \text{H}_3\text{RhBr}_6 + 3/2\text{H}_2\text{O} + 3/4\text{NO} + 3/4\text{e}$
3.  $\text{Rh} + \text{BrO}_3^- + 9 \text{HBr} + 3\text{e} \rightarrow \text{H}_3\text{RhBr}_6 + 3\text{H}_2\text{O} + 4\text{Br}^-$
4.  $\text{Pt} + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2\text{PtBr}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$
5.  $\text{Pt} + \text{NO}_3^- + 6\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2\text{PtBr}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{e}$
6.  $7/2\text{Pt} + 2 \text{BrO}_3^- + 19 \text{HBr} \rightarrow 7/2\text{H}_2\text{PtBr}_6 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$
7.  $\text{Pd} + 2\text{H}_2\text{O}_2 + 6\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2\text{PdBr}_6 + 4\text{H}_2\text{O}$
8.  $\text{Pd} + \text{NO}_3^- + 6\text{HBr} \rightarrow \text{H}_2\text{PdBr}_6 + 2\text{H}_2\text{O} + \text{NO} + \text{e}$
9.  $7/2\text{Pd} + 2 \text{BrO}_3^- + 19 \text{HBr} \rightarrow 7/2\text{H}_2\text{PdBr}_6 + 6\text{H}_2\text{O} + 2\text{e}$
10.  $3\text{Fe}^{++} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{Fe}^{+++}$
11.  $6\text{Fe}^{++} + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}^- + 6\text{H}_2\text{O} + 6 \text{Fe}^{+++}$
12.  $2\text{Fe}^{++} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Fe}^{+++}$
13.  $3\text{Cu}^+ + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + 3\text{Cu}^{++}$
14.  $6\text{Cu}^+ + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 6\text{Cu}^{++}$
15.  $2\text{Cu}^+ + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2\text{Cu}^{++}$
16.  $\text{Mn}^{\text{IV}} + \text{NO}_3^- + 4\text{H}^+ \rightarrow \text{NO} + 2\text{H}_2\text{O} + \text{Mn}^{\text{VII}}$
17.  $\text{Mn}^{\text{IV}} + \text{BrO}_3^- + 6\text{H}^+ \rightarrow \text{Br}^- + 3\text{H}_2\text{O} + 2\text{Mn}^{\text{VII}}$
18.  $\text{Mn}^{\text{IV}} + \text{H}_2\text{O}_2 + 2\text{H}^+ \rightarrow 2\text{H}_2\text{O} + 2/3\text{Mn}^{\text{VII}}$

Las cantidades estequiométricas de cada oxidante utilizado se muestran en la Tabla D.

**Tabla D**

Cantidad estequiométrica de oxidante (moles). para cada elemento a oxidar en 10 g. de convertidor.

	$H_2O_2$	$HNO_3$	$KBrO_3$
<b>Rh</b>	1.458E-5	7.29E-6	9.72E-6
<b>Pt</b>	1.128E-4	5.64E-5	3.22E-5
<b>Pd</b>	5.64 E-4	2.82E-5	1.61E-5
<b>Fe</b>	1.91E-5	1.273E-5	6.36E-6
<b>Cu</b>	1.025E-6	6.83E-7	3.41E-7
<b>Mn</b>	7.26E-6	4.84E-6	2.42E-6
<b>TOTAL</b>	2.111E-6	1.1E-4	6.71E-5

Las cantidades totales que se muestran en la Tabla D se refieren a reactivos oxidantes al 100%, pero considerando las concentraciones de los reactivos utilizados ( $KBrO_3$  al 100 %,  $H_2O_2$  al 50% y  $HNO_3$  al 66.4%) las cantidades reales son mayores y se muestran en gramos y ml respectivamente en la Tabla E.

**TABLA E**

**Cantidades estequiométricas utilizadas.**

1.12E-2 g. de $\text{KBrO}_3$
1.727E-2 ml. de $\text{H}_2\text{O}_2$ al 50%
7.43E-3 ml. de $\text{HNO}_3$ al 66.4 %

**3.4.-DISPOSITIVO UTILIZADO**

Los reactivos utilizados son fuertemente agresivos y el reactor a utilizar solo pudo ser de vidrio de uso común o de plástico, sin embargo, las temperaturas a las que se trabaja fundirían fácilmente el plástico, por lo que se decidió trabajar con material de vidrio resistente a cambios de temperatura.

Se utilizó un matraz de tres bocas, con el objetivo de facilitar la lectura de la temperatura, la adición de los reactivos (oxidantes) de manera intermitente sin alterar la atmósfera de trabajo (sin destapar el reactor), además de proporcionar una pequeña válvula de escape que permita la salida de algunos gases (los no condensables a  $0^\circ\text{C}$ ) para que la presión dentro del reactor no sea tal que provoque una explosión.

En una de las bocas (1) se colocó un termómetro, el cual indica en cualquier momento la temperatura de la solución sin necesidad de destapar el matraz, en otra boca (2) se implementó una llave especial, la cual solo se abre cuando se necesita introducir un reactivo y al termino de esto se cierra inmediatamente.

En el orificio o boca intermedia (3) se colocó un refrigerante de serpentín el cual tiene como función condensar algunos de los gases de salida (vapores bromosos) y purgar los gases que no se condensen (como  $\text{NO}_x$ ), permitiendo una presión adecuada en el interior para evitar riesgo de romper el reactor.

El refrigerante se alimenta de agua a una temperatura cercana a 0°C, la cual se produce en un reactor adjunto y se lleva al refrigerante por medio de una bomba, para cuando el agua sale del refrigerante se recircula al reactor de agua helada. La Figura B muestra el equipo utilizado.

Una vez instalado el equipo, éste se coloca sobre una parrilla de agitación magnética, luego se introduce por la boca 2 el volumen deseado del reactivo acomplejante a la concentración deseada y se enciende la parrilla para iniciar el calentamiento (se recomienda que en esta etapa se introduzca el agitador magnético a la solución, para evitar una sensible pérdida de temperatura cuando la solución se encuentre a la temperatura deseada), cabe aclarar que cuando se inicia el calentamiento, el sistema de enfriamiento y condensación de gases ya se encuentra funcionando.

Para cuando el termómetro marque de 5 a 7 °C menos de la temperatura deseada, se detiene el suministro de energía, de tal forma que mantenga la temperatura que se indica en ese momento, por efecto de inercia la temperatura de la solución llegará a la temperatura deseada inicialmente. Cuando la temperatura se encuentre en el intervalo\* deseado, se introduce el material a lixiviar y de inmediato se inicia la agitación magnética al nivel deseado y entonces se contabiliza el tiempo de lixiviación.

La cantidad de reactivo oxidante que se utilizará según el número de experimento se divide en 5 partes equitativas, las cuales se adicionan cada vez que transcurra un periodo de tiempo equivalente a una quinta parte del tiempo total ( se recomienda que la primera adición sea al inicio del experimento, para que la última adición se realice una quinta parte del tiempo total antes de la finalización del experimento, y así de esta manera, se tiene tiempo suficiente para que el último oxidante adicionado alcance a disociarse y cumpla con su labor de proporcionar el potencial de oxidación deseado en la solución).

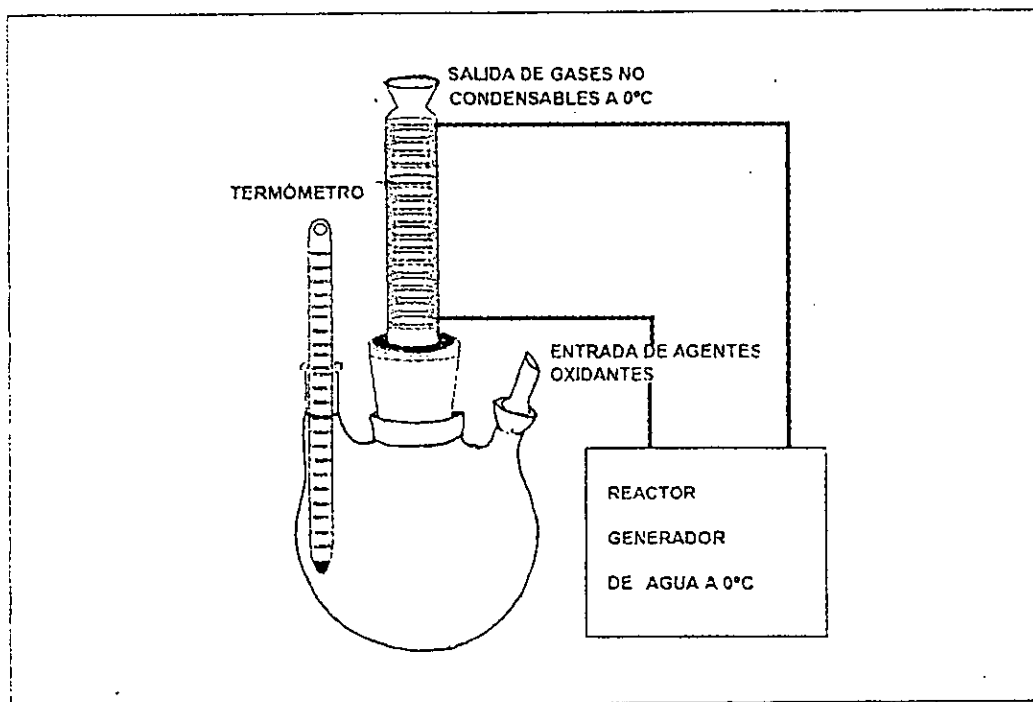
\* se menciona intervalo y no punto, debido a que con el equipo que se realizó la experimentación no es posible mejorar una exactitud de  $\pm 4^\circ\text{C}$ .



El adicionar paulatinamente el oxidante y no todo al principio, tiene la finalidad de mantener el potencial de oxidación deseado durante todo el experimento y no solo al inicio de éste.

Cuando se presenta el caso en que se adiciona más de un reactivo oxidante, se recomienda adicionarlos con una separación de por lo menos 1 minuto entre uno y otro ya que si se adicionan juntos o con un periodo de separación entre ellos muy pequeño, se corre el riesgo de que haya interacciones entre ellos mismos y reduzcan su poder de oxidación.

Para el caso en que se tenga que adicionar un oxidante en forma sólida como lo es el bromato de potasio, se recomienda disolverlo previamente en agua, ya que la boca No. 2 del reactor está diseñada para la introducción de líquidos, además de que la reacción de oxidación se produciría solo en zonas específicas y la homogeneidad de la solución sería más difícil de alcanzar que si se adicionara el oxidante en forma líquida.



**Figura B** Equipo instalado con el que se realizó la experimentación

### 3.5 ANÁLISIS QUÍMICO

Inicialmente se pensó en realizar la toma de muestras de la forma tradicional, esto es; una vez que el tiempo de lixiviación estaba a punto de finalizar, se dejan asentar los sólidos por algunos minutos (incluidos en el tiempo de lixiviación) y se introduce al reactor una pipeta volumétrica, después, se saca el volumen deseado de solución y al quedar perfectamente cuantificados el volumen de trabajo y el que se necesitó para muestreo se puede entonces realizar los análisis químicos correspondientes y proceder con los cálculos adecuados para la elaboración de resultados.

Sin embargo, debido al pequeño volumen de trabajo (10 g. de convertidor por 20 ml. en promedio de mezcla acomplejante-oxidante) fue extremadamente difícil la separación de fases sólido-líquido y al intentar sacar un volumen líquido de muestra, éste fue de pulpa (mezcla de sólidos y líquido), lo que implicó complicaciones puesto que la reacción continuó dentro del recipiente utilizado como contenedor de la muestra (consecuentemente el tiempo de lixiviación fijado fue correcto) y el volumen del líquido tomado no correspondió al que se pensó tomar, ya que parte de ese volumen se ocupó por una porción sólida, además de que el volumen de líquido tomado como muestra no podía ser pequeño ya que se necesitaba un volumen considerable para el tipo de análisis químico que se practicaría.

Debido a las complicaciones que se presentaron, se decidió filtrar todo el líquido presente por medio de una bomba de vacío (lo que implicó un tiempo relativamente pequeño, aproximadamente 1 min.), después de eso se lavaron los sólidos con una solución de ácido bromhídrico al 50% para asegurar que las pérdidas de valores fueran mínimas y no alterar el pH de la solución, de esta manera se aforó a un volumen conocido para asegurar tener solución por si algún análisis se tuviera que repetir.

El análisis químico de los MGP puede realizarse por diferentes métodos entre los que destacan:

- Gravimetría.
- Colorimetría.
- Espectroscopía por absorción atómica.

- Plasma.

El método gravimétrico solo es cuantitativo para el caso del platino [19] pero presenta complicaciones cuando se trabaja con cantidades sumamente pequeñas.

El método de colorimetría aplicado los MGP tiene buenos resultados para el platino, paladio y rodio, sin embargo, en los tres casos se necesita formar un complejo orgánico con reactivos químicos especiales, con los cuales no se contó al momento de realizar la experimentación [18].

Respecto al método de absorción atómica se descartó desde un principio, ya que no se cuenta con las lámparas catódicas necesarias y la adquisición de éstas se encontró fuera del alcance económico.

Por lo anterior se decidió utilizar el plasma como método de análisis químico para este trabajo (dicho análisis se avala y recomienda por la mayoría de los artículos especializados en el tema).

#### 4. RESULTADOS

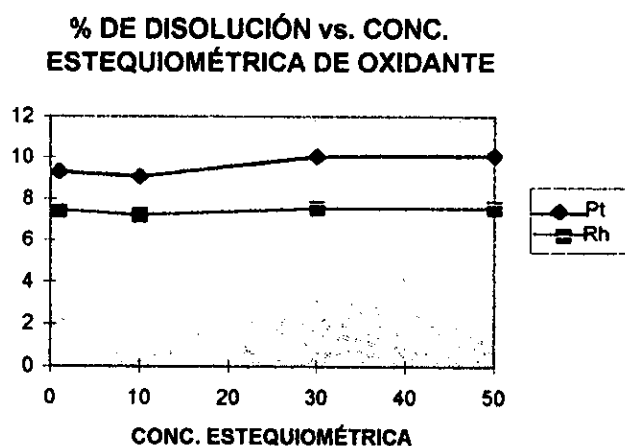
La Tabla G muestra los resultados obtenidos en las 23 pruebas realizadas, sus correspondientes condiciones de experimentación se exponen en la Tabla C.

**Tabla G**  
**Resultados en % de recuperación**

# de muestra	Pt	Rh
1	9.3	7.43
2	9.07	7.2
3	10.03	7.528
4	10.07	7.528
5	9.23	5.98
6	9.55	7.528
7	9.8	7.01
8	9.447	5.31
9	12.84	9.58
10	11.02	7.864
11	10.1	7.326
12	11.12	7.804
13	9.524	7.99
14	15.216	11.76
15	12.647	12.032
16	16.99	13.578
17	9.37	7.46
18	32.8	25.4
19	44.44	34.28
20	90.04	73
21	72.2	64.4
22	69.09	60.11
23	80.94	66.55

#### 4.1 REPRESENTACIÓN GRÁFICA DE RESULTADOS Y DISCUSIÓN DE LOS MISMOS

GRÁFICA A



25% de sólidos en peso, HBr[8M], 90°C, 105 min, malla #30

La Gráfica A muestra el efecto del exceso de reactivo oxidante .

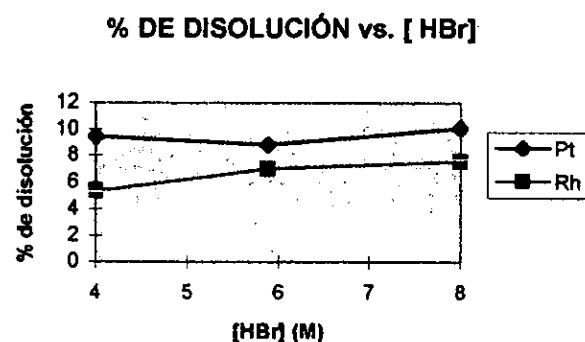
Si se compara el porcentaje de disolución para la CE y 10 veces ésta, se encuentra que éste permanece constante, lo que significa que la cantidad estequiométrica de mezcla oxidante fue suficiente para oxidar a los MGP hasta un máximo del 9.3%.

El incremento de la cantidad estequiométrica de 10 a 30 veces en cada uno de los oxidantes representa un ligero aumento en el porcentaje de disolución, debido a que a esos niveles de concentración de agente oxidante se presenta la oxidación del ion  $\text{Br}^-$  (proveniente del HBr) a  $\text{Br}_2$  y este elemento recién formado se convierte en el nuevo oxidante de los MGP, el cual, como se observa tiene un ligero mejor efecto en la fisicoquímica de disolución de los MGP, en comparación con los oxidantes adicionados intencionalmente ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{KBrO}_3$  y  $\text{HNO}_3$ ).

En el intervalo de 30 a 50 veces en exceso de cantidad estequiométrica se observa un porcentaje de disolución constante, lo que muestra que después de 30 CE el exceso de oxidante solo se utiliza en la oxidación del  $\text{Br}^-$  (el cual se encuentra en abundancia  $\text{HBr}$  8M).

Al analizar esta gráfica parecería que el aumento exagerado desde la concentración estequiométrica hasta 50 veces ésta, no se refleja en el porcentaje de disolución de una manera proporcional, sino en una forma mínima, por lo que para estas condiciones de trabajo, el exceso de cantidad oxidante no representa una variable determinante en el proceso.

### GRÁFICA B



25% de sólidos en peso, 50CE de cada oxidante, 90°C, 105 min., malla#30.

La Gráfica B muestra la variación del porcentaje de disolución de los MGP en función del agente acomplejante ( $\text{HBr}$ ).

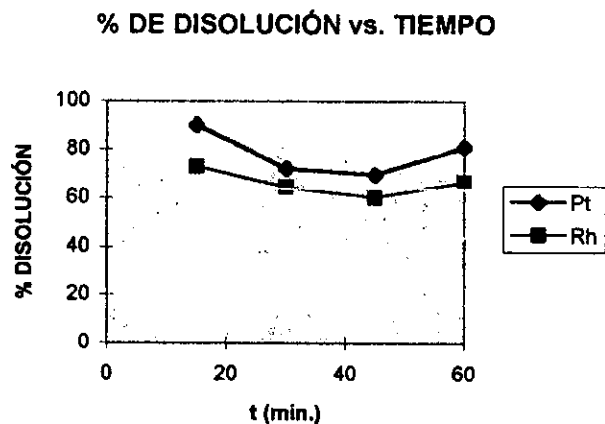
En esta gráfica se observa un porcentaje de disolución directamente proporcional a la concentración del  $\text{HBr}$  y este comportamiento se explica como un efecto de la acidez (conc. del  $\text{H}^+$  proveniente del  $\text{HBr}$ ) y no como un efecto de la concentración del  $\text{Br}^-$  (agente acomplejante), ya que el ácido bromhídrico a una concentración 4M contiene una concentración de iones  $\text{Br}^-$  mucho mayor que la cantidad estequiométrica necesaria para estabilizar los MGP presentes en solución.

**ESTA TESIS NO DEBE  
SALIR DE LA BIBLIOTECA**

El efecto de la acidez sobre la disolución de los MGP se muestra en los diagramas de Pourbaix [29] en donde además de observar que a pH mayores de -1 y 0 a los potenciales de trabajo para el Pt y Rh respectivamente se encuentra la zona de estabilidad de sus correspondientes óxidos los cuales obviamente son insolubles, se observa también que a mayor concentración de protones el intervalo del potencial en donde se encuentra la región de estabilidad del Pt y Rh en solución es más amplia. En otras palabras, es más grande y como se sabe, al agregar un reactivo oxidante a un medio para alcanzar un cierto potencial, ese potencial disminuye con respecto al tiempo, con lo que al ser más grande la zona del potencial del Pt y Rh en solución aumentará el porcentaje de disolución.

A pesar de lo anterior, la Gráfica B muestra que si bien aumenta el porcentaje de disolución de los MGP conforme disminuye el pH, el efecto de este último sobre la disolución (una vez que se encuentra en la zona de estabilidad de los MGP en solución) es mínimo y esta variable no se puede considerar como variable de control del proceso.

GRÁFICA C



25% de sólidos en peso, 50CE de cada oxidante, 90°C, HBr[8M], malla #100.

Lo primero que llama la atención de esta gráfica, son los altos porcentajes de disolución comparados con las gráficas anteriores y antes de analizar el efecto del tiempo vale la pena hacer notar que la única variable de lixiviación diferente a las variable de los experimentos en las Gráficas anteriores (aparte del tiempo de lixiviación) es el tamaño de partícula .

A pesar que no se realizaron pruebas para analizar el efecto del tamaño de partícula sobre el porcentaje de disolución, el hecho de que no se contara para cuando se realizaron las pruebas cinéticas con material del mismo tamaño con que se pensó en un principio realizar todas las pruebas, orilló a trabajar algunas pruebas (la de velocidad de reacción y la de porcentaje de sólidos en peso) con diferente tamaño de partícula al planeado originalmente.

Considerando las Gráficas A, B y C, lo mencionado en los párrafos anteriores y el resultado de otras experimentaciones de carácter personal que no se mencionan en este trabajo, se puede afirmar que el tamaño de partícula juega un papel determinante en el porcentaje de disolución de los MGP a partir de CCA.

Con lo que respecta a la influencia del tiempo de lixiviación en el porcentaje de disolución se comenta lo siguiente:

Esta gráfica parece no tener sentido alguno si se considera el comportamiento general de la mayor parte de los minerales o materiales estudiados. Sin embargo si se prescinde de lo anterior y se comprende y acepta que se trata de un material poco estudiado, la siguiente discusión tiene sentido:

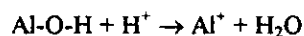
En la gráfica se observa que la lixiviación muestra los mejores resultados a un tiempo de 15 min.

Sin tener resultados de lo que sucede en tiempos menores a 15 min., lo anterior se puede explicar basándose en la posibilidad de haber obtenido una disolución máxima instantánea o muy rápida del Pt y del Rh, esto puede parecer extraño después de haber analizado la literatura correspondiente de la lixiviación de MGP a partir de convertidores catalíticos, ya que al menos en toda la literatura correspondiente que se consultó para la realización de este trabajo se señala como tiempo recomendado para la lixiviación, entre 90 y 150 min. Sin embargo, ninguna de los trabajos se realizó con el medio utilizado en este caso.



La literatura 25 indica el hecho de que algunas menas oxidadas de MGP tienen un comportamiento muy similar al que se presenta aquí, esto es, al ser atacadas en un medio bromhídrico y sin una etapa de prelixiviación la máxima extracción de platino se presenta casi instantáneamente, lo que corrobora la experimentación y los resultados de este trabajo.

Después de los primeros 15 minutos de lixiviación, se observa una disminución en el porcentaje de disolución y esto se explica por fenómenos de adsorción que se presentan en el proceso, los cuales se originan cuando la alúmina se ataca por efectos del ácido provocando la siguiente reacción:



La alúmina con carga positiva se transforma en sitio de adsorción para los iones  $\text{PtBr}_6^{2-}$ ,  $\text{PdBr}_6^{2-}$  y  $\text{RhBr}_6^{3-}$ , los cuales en algún momento pueden presentarse en la forma:  $(\text{PtBr}_5\text{OH})^{2-}$ ,  $(\text{PdBr}_5\text{OH})^{2-}$  y  $(\text{RhBr}_5\text{OH})^{3-}$  respectivamente y adsorberse en la superficie de la alúmina catiónica como se informa en [23].

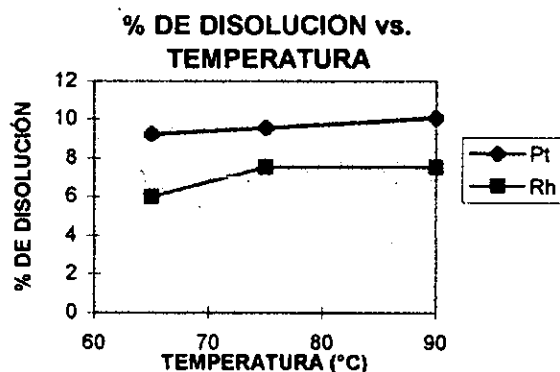
Después de una hora de lixiviación se observa un aumento en el porcentaje de disolución, lo cual se debe seguramente a que durante el proceso de disolución de la alúmina (sitio de adsorción de MGP) van desapareciendo los sitios de adsorción de los MGP.

Por lo anteriormente citado se sabe que es de vital importancia para el proceso el impedir la readsorción de los MGP, por lo que es necesario una eficaz y rápida filtración, para impedir el contacto de la solución con el sólido antes de la generación de sitios de adsorción.

Otra forma de impedir la readsorción de MGP antes de la disolución de la alúmina es la adición de un agente bloqueador como el ion  $\text{F}^-$ , ya que éste se adsorbe primero a la superficie del sustrato impidiendo con esto que los MGP cuenten con sitios donde adsorberse ( esto no se pudo realizar, debido a que se utilizó como reactor un matraz de vidrio y puesto que el medio es ácido, la formación del HF no se puede evitar y esto provocaría el ataque de la superficie del reactor ).

Es necesario aclarar que no se pudo realizar la construcción de la gráfica de Arrhenius debido a los fenómenos de adsorción y desorción presentes, por lo que tampoco fue posible determinar la energía de activación de la reacción y conocer el mecanismo de reacción controlante en el proceso.

## GRÁFICA D

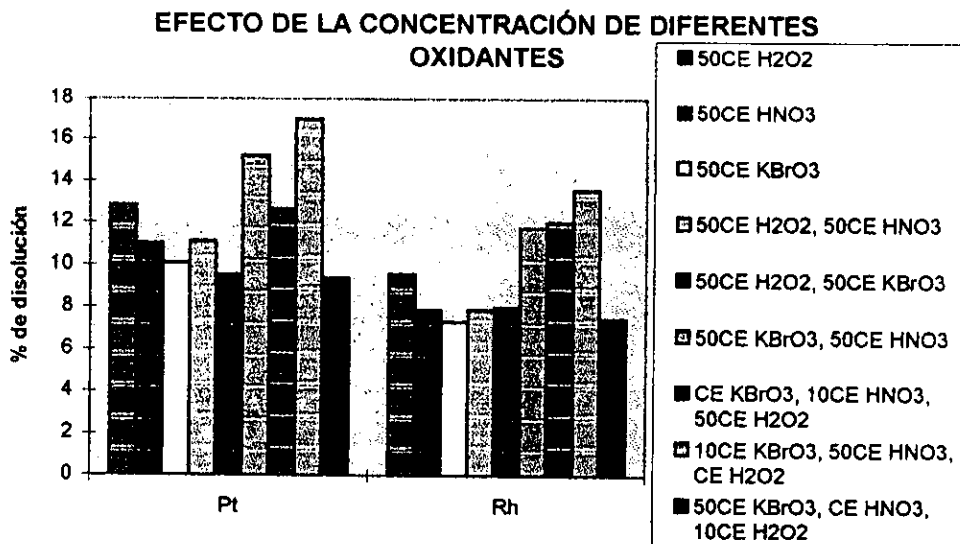


25% de sólidos en peso, HBr[8M], 50CE de los tres oxidantes, 105 min, malla #30.

La Gráfica D muestra claramente que el proceso de disolución de los MGP (bajo las condiciones de experimentación) se comporta casi directamente proporcional con respecto a la temperatura de lixiviación (en el intervalo de temperaturas utilizado 65- 90°C).

Como se observa en dicha gráfica, las pendientes de las dos líneas son pequeñas, lo que significa que en una diferencia de temperatura de 25°C solo se aumenta en el porcentaje de disolución en: 0.84 y 1.54% para el Pt y Rh respectivamente. Por lo anterior se puede afirmar que dentro del intervalo de temperaturas empleado en este trabajo, la temperatura no es una variable de control significativa y que en un proceso industrial sería conveniente trabajar a 75°C y no a 90°C ya que aunque es superior el porcentaje de disolución a 90°C se disminuirían costos al trabajar a 75°C y además, la diferencia en ganancia bruta sería insignificante, sobre todo en el caso del Rh en donde parece que a partir de 75°C el porcentaje de disolución permanece constante, esto no puede asegurarse ya que solo se cuenta con tres puntos y las diferencias en el porcentaje de disolución son mínimas, (se desconoce si existió un pequeño error en el largo proceso que va desde la lixiviación hasta el análisis químico o si efectivamente el porcentaje de disolución en el caso del rodio se mantienen constante a partir de 75°C).

## GRÁFICA E



25% de sólidos en peso, 105 min., 90°C, HBr[8M], malla #30.

La Gráfica E muestra el efecto de la presencia de los diferentes oxidantes a diferentes concentraciones, en el porcentaje de disolución de los MGP.

Al analizar el efecto individual de cada oxidante con una concentración de 50CE se encuentra que el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 50% tiene un efecto superior en el porcentaje de disolución de los MGP, siendo el KBrO<sub>3</sub> el oxidante con menores atributos para esta actividad.

Las observaciones de los experimentos mostraron que el KBrO<sub>3</sub> fue el único de los 3 oxidantes utilizados que a 50CE no produjo una cantidad de Br<sub>2</sub> apreciable a simple vista, lo que indica que aunque este oxidante

produce el potencial termodinámico suficiente para la oxidación del  $\text{Br}^-$ , la cinética de oxidación de este último en presencia de  $\text{BrO}_3^-$  no es favorable.

Con lo que respecta a los otros dos oxidantes utilizados, se encuentra que el  $\text{NO}_3^-$  es el que produce una mayor cantidad de  $\text{Br}_2$  durante el tiempo de lixiviación, ya que el  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 50% solo produce una cantidad mínima de  $\text{Br}_2$ . Sin embargo, como es claro la presencia de 50CE de  $\text{H}_2\text{O}_2$  tiene un mejor efecto en el porcentaje de disolución de los MGP que 50CE de  $\text{NO}_3^-$ . Lo anterior se debe muy probablemente a que todo el  $\text{NO}_3^-$  se ocupa en la producción de  $\text{Br}_2$ , no siendo las condiciones favorables para que el  $\text{NO}_3^-$  oxide de manera directa a los MGP. Mientras que en el caso del peróxido, la mayor parte de éste se ocupa de la oxidación de los MGP (lo que se pueda oxidar, teniendo en cuenta las condiciones de operación como el tamaño de partícula y el tiempo de lixiviación, lo cual ya se analizó y se concluyó que los utilizados en los experimentos con que se realizó esta gráfica no son favorables para la completa disolución de los MGP), mientras que el exceso oxida una pequeña cantidad de  $\text{Br}^-$ , formando  $\text{Br}_2$  con lo que la sinergia de estos dos reactivos ( $\text{H}_2\text{O}_2$  y  $\text{Br}_2$ ) da lugar a una combinación de reactivos adecuada para la disolución de los MGP, sin embargo el  $\text{Br}_2$  solo se produce en una mínima cantidad. Lo anterior lleva a pensar que si se tuviera una suficiente cantidad de  $\text{Br}_2$  en presencia del  $\text{H}_2\text{O}_2$  necesario se obtendría como resultado una mezcla adecuada para la disolución de los MGP.

Sin embargo, al mezclar 50 CE de  $\text{HNO}_3$  con 50 CE de  $\text{H}_2\text{O}_2$  se observa que el porcentaje de disolución no es mayor que cuando se utiliza únicamente  $\text{H}_2\text{O}_2$  y esto se explica de dos formas:

1. Si se adiciona primero el  $\text{H}_2\text{O}_2$ , cuando se adiciona el  $\text{HNO}_3$  aún existe el suficiente  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la solución para destruir al ion  $\text{NO}_3^-$  evitando con esto la producción de  $\text{Br}_2$ .
2. Si se adiciona primero el  $\text{HNO}_3$  se debe esperar hasta que todo el  $\text{NO}_3^-$  haya reaccionado para adicionar el  $\text{H}_2\text{O}_2$  (y así, evitar interacciones entre el  $\text{NO}_3^-$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$ ), durante ese tiempo, el  $\text{Br}_2$  producido se evapora debido a que la temperatura de trabajo fue de  $95^\circ\text{C}$ , lo que impide el efecto sinérgico del  $\text{Br}_2$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  sobre la disolución de los MGP.

En el caso de la mezcla de 50 CE  $\text{HNO}_3$  y 50 CE  $\text{KBrO}_3$  se observa que forman una mezcla adecuada para la disolución de los MGP, debido a la presencia de una gran cantidad de  $\text{Br}_2$  interactuando con el  $\text{BrO}_3^-$  (el cual

es un oxidante directo de los MGP y no afecta la producción de  $\text{Br}_2$  como el  $\text{H}_2\text{O}_2$ ) lo cual proporciona resultados muy satisfactorios.

Con la mezcla 50 CE  $\text{KBrO}_3$  y 50 CE  $\text{H}_2\text{O}_2$  no se produjo la suficiente cantidad de  $\text{Br}_2$ , por lo que no se dieron las condiciones para la disolución adecuada de los MGP. Además se piensa que existieron interacciones entre el  $\text{BrO}_3^-$  y el  $\text{H}_2\text{O}_2$  debido a que el porcentaje de disolución de los MGP con la acción de esta mezcla fue inferior al porcentaje de disolución alcanzado por cualquiera de ellos individualmente.

En la mezcla 50 CE  $\text{BrO}_3^-$ , 10 CE  $\text{H}_2\text{O}_2$  y CE  $\text{NO}_3^-$  existe la suficiente cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  para interferir en la producción del  $\text{Br}_2$  por la destrucción del  $\text{NO}_3^-$ , y como se sabe el  $\text{BrO}_3^-$  por sí solo no es capaz de disolver los MGP.

Con la mezcla 50 CE  $\text{HNO}_3$ , 10 CE  $\text{KBrO}_3$  y CE  $\text{H}_2\text{O}_2$  se obtuvieron los porcentajes de disolución más altos, debido a las ventajas ya mencionadas de la interacción entre el  $\text{Br}_2$  y el  $\text{BrO}_3^-$ , aunadas a la presencia del mejor oxidante de los MGP evaluados en este trabajo, el cual al encontrarse en pequeñas cantidades actúa de manera directa en la disolución de los MGP sin contrarrestar la producción del  $\text{Br}_2$  debido a las grandes cantidades de  $\text{NO}_3^-$  (productora del  $\text{Br}_2$ ) presentes en la solución.

La mezcla 50 CE  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 10 CE  $\text{HNO}_3$  y CE  $\text{KBrO}_3$  presenta aceptables resultados en la disolución de los MGP

En experimentos adicionales, que no se muestran gráficamente debido a la falta de resultados experimentales, se aprecia que el porcentaje en peso de sólidos en la pulpa representa una variable que afecta significativamente el proceso (la diferencia de 10 a 35 % de porcentaje en peso de sólidos representa una diferencia en el porcentaje de disolución de 26.2 y 25.9% para el platino y el rodio respectivamente), por lo que se debe considerar como una variable de control del proceso. Con esto se supondría que al aumentar el porcentaje en peso de sólidos a un 45 ó 50% se obtendrían excelentes porcentajes de disolución, sin embargo hay que tener en cuenta que el  $\text{HBr}$  es un líquido de alta densidad y para un determinado porcentaje de líquido su volumen es más pequeño

comparado con el que se emplearía si se trabajara con agua, por lo tanto, un porcentaje en peso de sólidos superior al 35% trabajando con HBr da como resultado una mezcla densa y pastosa muy difícil de agitar.

Cabe mencionar que en estos experimentos (de porcentaje de sólidos en peso) se utilizó material con tamaño de partícula de malla #60 y los resultados en el porcentaje de disolución fueron casi cuatro veces superiores a los encontrados en los experimentos realizados con tamaño de partícula de malla #30. Lo anterior corrobora la importancia del tamaño de partícula para el proceso de disolución de los MGP a partir de convertidores catalíticos automotrices, y contradice lo mencionado en la literatura [9].

•

Los resultados obtenidos para el paladio, no se muestran en este trabajo por haber existido errores en su determinación cuantitativa, sin embargo, cabe mencionar que la tendencia de este elemento fue la misma que la del platino y el rodio, porque aún cuando no todos los resultados fueron obtenidos de manera cuantitativa si lo fueron de manera cualitativa, y corrobora el hecho que su comportamiento (en lo que a la disolución se refiere) bajo las condiciones de lixiviación utilizadas no fue diferente al mostrado por el platino y el rodio.

El resultado de experimentaciones que contaron con un correcto análisis cuantitativo para el paladio, muestran que las recuperaciones de éste fueron mayores que las del platino y el rodio, pero debido a los pocos datos obtenidos se tendrá que investigar más al respecto para poder avalarlo.

- **5.- CONCLUSIONES**

- **El tiempo óptimo de lixiviación encontrado fue de 15 minutos, el cual es aproximadamente ocho veces menor al mencionado por la literatura, utilizando los reactivos convencionales con los mismos porcentajes de recuperación.**
- **Se encontró que el tiempo de lixiviación es la variable determinante del proceso, debido a la presencia de fenómenos de adsorción en el material.**
- **El tamaño de partícula es una variable de control en el proceso, encontrándose que a menor tamaño de partícula mayor disolución.**
- **El ion  $\text{Br}^-$  es capaz de estabilizar al platino y al rodio en solución siempre que se genere el potencial de oxidación necesario.**
- **De los oxidantes utilizados de manera individual, el peróxido de hidrógeno mostró los mejores resultados en la disolución del platino y el rodio.**
- **La mejor proporción de mezcla oxidante encontrada en este trabajo fue:  
  
50CE  $\text{HNO}_3$  , 10CE  $\text{KBrO}_3$  y CE  $\text{H}_2\text{O}_2$  ( con la presencia de  $\text{Br}_2$  producido en su mayor parte por la acción del  $\text{HNO}_3$ )**
- **La temperatura de operación y la concentración de ácido bromhídrico no alteran de manera significativa el proceso de disolución a partir de  $65^\circ\text{C}$  y 4M respectivamente.**
- **Esta propuesta de combinación de oxidantes con HBr para la disolución de platino y rodio, representa una alternativa viable desde el punto de vista fisicoquímico y sienta las bases para su evaluación económica.**



## 1. BIBLIOGRAFÍA

[1] Powelson, David and Powelson, Melinda A.

"THE RECYCLERS MANUAL FOR BUSINESS, GOVERNMENT AND ENVIRONMENTAL COMMUNITY."

New York. Van Nostrand Reinhold (1992).

[2] Berner, Linda, Suzuki, T. And Meguro, K. (Editors).

"PRECIOUS METALS SCIENCE AND TECHNOLOGY."

U.S.A. International precious metals institute (1991).

[3] Jung, V.

"AUTOMOTIVE EXHAUST CATALYSTS: PGM USAGE AND RECOVERY."

Non ferrous Metallurgy present and Future.

London and New York. Elsevier Applied Science (1991).

[4] Brewis, T., Burton, P., Chadwick, J. (Editors).

"METALS AND MINERALS ANNUAL REVIEW."

London, Mining Journal (1995).

[5] Brewis, T., Burton, P., Chadwick, J. (Editors).

"METALS AND MINERALS ANNUAL REVIEW."

London, Mining Journal (1996).

[6] Brewis, T., Burton, P., Chadwick, J. (Editors).

"METALS AND MINERALS ANNUAL REVIEW."

London, Mining Journal (1997).

[7]

"CONTROL DE EMISIONES AUTOMOTRICES."

Manual de entrenamiento de servicio básico.

San Diego. Mitchell International (1992).

[8] Hoffman, James E.

"RECOVERING PLATINUM GROUP METALS FROM AUTOCATALYSTS."

Journal of Metals, vol. 40, 40-44 (junio 1988).

[9] Mishra Rajesh, Kumar.

"RECOVERY OF PLATINUM GROUP METALS FROM AUTOMOBILE CATALYTIC CONVERTERS A REVIEW."

Las Vegas Metals 1989.

U.S.A. The Minerals, Metals and Materials Society, (1989).

[10] Hoffman, James E.

"RECOVERING PLATINUM GROUP METALS FROM AUTOMOTIVE CATALYSTS."  
Process Metallurgy 5 Precious and rare metal technology. Proceeding of a symposium on precious and rare metals Alburquerque U.S.A. April 6-8 1988.  
U.S.A. Elsevier (1989).

[11] Ryder, J. And Dimock K.

"PLATINUM LAKE TECHNOLOGY PROCESS FOR RECOVERY OF PRECIOUS METALS FROM SCRAP AUTOMOTIVE CATALYSTS."  
Barmingham, England papers presented at the recycling of metalliferous materials conference from 23 to 25 April 1990.  
England, Institution of mining and metallurgy (1990).

[12] Huheey, James E.

"QUÍMICA INORGÁNICA, PRINCIPIOS DE ESTRUCTURA Y REACTIVIDAD 2<sup>da</sup> EDICIÓN."  
México, D.F. Harla (1982).

[13] Elvers, Barbara and Schultz, Gail (editores).

"ULLMANN'S ENCYCLOPEDIA OF INDUSTRIAL CHEMISTRY."  
Fifth, completely revised edition vol. A21.  
Germany, Chemie-Verlag advisor Board (1990).

[14] Gilchrist, J.D.

"EXTRACTION METALURGY, 2<sup>th</sup> EDITION"  
England, Pergamin Press (1980).

[15] Tovar Carrascosa Francisco.

"RECUPERACIÓN DE PLATINO A TRAVÉS DE SUS DESECHOS."  
Tesis de licenciatura, Química UNAM. (1974).

[16] Bogusawa, Jezowska, Trzeblotonska.

"THE RARE ELEMENTS OCURRENCE AND TECHNOLOGY."  
Amsterdan. Elsevier (1990).

[17] Maryvonne, Thomas.

"METHOD FOR RECOVERY OF PLATINUM AND IRIIDIUM FROM CATALYSTS."  
Unated States Patent (1978).

[18] Fries, J. And Getrest, H.

"ORGANIC REAGENTS FOR TRACE ANALYSIS."  
U.S.A. Merk (1978).

[19] Vogel, Arthur.

"QUÍMICA ANALÍTICA CUANTITATIVA."  
Buenos Aires. Kapeluse (1960).

[20] Foo, George.

"A CRITICAL ANALYSIS OF THE PROCESSING PARAMETERS IN PALLADIUM  
REFINING."  
Journal of metals, vol. 34, 59-62, (October 1982).

[21] Considine, Douglas M. (Editor).

"VAN NOSTRAND'S SCIENTIFIC ENCYCLOPEDIA, 7<sup>th</sup> EDITION."  
New York. Van Nostrand Reinhold (1989).

[22] Edwards, R.

"REFINING OF THE PLATINUM GROUP METALS."  
Journal of metals, vol. 28, 4-9, (August 1976).

[23] Cooper, B. J.

"ASPECTS OF AUTOMOTIVE CATALYST PREPARATION, PERFORMANCE AND  
DURABILITY."  
Catalysis and automotive pollution control.  
Netherlands. Elsevier (1980).

[24] Pourbaix, Marcel.

"ATLAS OF ELECTROCHEMICAL EQUILIBRIA IN AQUEOUS SOLUTIONS"  
Oxford. Pergamon Press (1966).

[25] Duyvesteyn, Saskia and Liu, Houyuan.

"RECOVERY OF PLATINUM GROUP METALS FROM OXIDE ORES TML PROCESS."  
Hydrometallurgy '94, Published by Chapman and Hall.  
Great Britain. Edmundsburg press (1994).