



ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL

**FACULTAD DE INGENIERÍA QUÍMICA Y
AGROINDUSTRIA**

**RECUPERACIÓN DEL PLATINO, PALADIO Y RODIO A PARTIR DE
LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS DE LOS
AUTOMÓVILES**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO
QUÍMICO**

WENDY RUBY PILCO GORDÓN

DIRECTOR: ING. MARCELO LOZADA LÓPEZ, M.Sc

QUITO, Junio 2009

© Escuela Politécnica Nacional 2009
Reservados todos los derechos de reproducción

DECLARACIÓN

Yo, WENDY RUBY PILCO GORDÓN declaro que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentado para ningún grado o calificación profesional; y que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

La Escuela Politécnica Nacional puede hacer uso de los derechos correspondientes a este trabajo, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su reglamento y por la normativa institucional vigente.

Wendy Ruby Pilco Gordón

CERTIFICACIÓN

Certifico que el siguiente trabajo fue desarrollado por la Sra. Wendy Ruby Pilco Gordón, bajo mi supervisión.

Ing. Marcelo Lozada, MSc.
DIRECTOR DEL PROYECTO

AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del proyecto interno del Departamento de Metalurgia Extractiva de la Escuela Politécnica Nacional, Procesamiento de Convertidores Catalíticos usados de automóviles con el fin de recuperar Platino, Paladio y Rodio.

AGRADECIMIENTOS

A ti mi Dios que has sido siempre la luz que ha guiado mi vida, y que sobre todo me permitió culminar otra etapa de mi vida.

A mi mamita, mi consejera, mi amiga gracias por tus palabras de aliento que me han ayudado a culminar mi carrera.

A mi papito por estar mi lado y por su ejemplo de lucha y constancia.

A mi querido esposo que con su paciencia, comprensión y amor ha sido el soporte para cumplir esta etapa de mi vida.

A mi mejor amiga, Pao gracias hermana querida por estar en todas las etapas de mi vida apoyándome.

A mis hermanitas Mechita e Ibis quienes con su afecto han estado manifestándome su apoyo.

Al Ing. Marcelo Lozada L. por su acertada colaboración y dirección e incondicional dedicación a la realización de este Proyecto; así como a mi tribunal de tesis, los Ingenieros, Marcelo Albuja y Ximena Díaz.

Agradezco a todo el personal del de DEMEX por su desinteresada colaboración.

Y a todos mis amigos los cuales en cierta época cumplieron un papel muy importante para mi desarrollo personal y profesional

DEDICATORIA

A mi hijito querido CARLITOS que con su amor y alegría ha sido
la inspiración para la culminación del presente trabajo,
A mis padres quienes han sido mi apoyo.

ÍNDICE DE CONTENIDO

	PÁGINA
RESUMEN.....	xi
INTRODUCCIÓN.....	xiii
1 PARTE TEÓRICA.....	1
1.1 Composición y química de los convertidores catalíticos.....	1
1.1.1 Catalizador.....	1
1.1.2 Catalizador de automóviles	3
1.2 Componentes activos de los catalizadores.....	7
1.3 Procesos pirometalúrgicos industriales	14
1.3.1 Tratamientos pirometalurgicos	14
1.4 Disolución y precipitación selectiva de los metales preciosos.....	17
1.4.1 Disolución de las muestras	17
1.4.2 Precipitación Selectiva	18
2 METODOLOGÍA	21
2.1 Caracterización química y mineralógica del material	22
2.1.1 Determinación de la composición química	23
2.1.2 Determinación de los compuestos mineralógicos	25
2.1.3 Alternativa pirometalúrgica.....	25
2.2 Optimización de las variables de fundición	28
2.2.1 Optimización de la carga fundente	28
2.2.2 Optimización del proceso de fundición usado un horno a gas.	33
2.2.3 Optimización del secado y la tostación del convertidor catalítico en el proceso de fundición	36

2.3 Optimización de los procesos de disolución y precipitación selectiva de los metales preciosos.....	37
2.3.1 Optimización del proceso de disolución.....	37
2.3.2 Optimización de los proceso de separación del platino, paladio y rodio	43
3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	48
3.1 Caracterización del material	48
3.1.1 Determinación de la composición química	48
3.1.2 Identificación de los compuestos mineralógicos	49
3.2 Optimización de las variables de fusión	50
3.2.1 Optimización de la carga fundente en un horno eléctrico.	50
3.2.2 Optimización de la carga fundente usado un horno a gas.	57
3.2.3 Optimización del secado y la tostación del convertidor catalítico en el proceso de fundición	61
3.3 Optimización del proceso de disolución y precipitación selectiva de los metales preciosos	64
3.3.1 Optimización del proceso de disolución.....	64
3.3.2 Optimización del proceso de precipitación selectiva	68
4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	72
4.1 Conclusiones.....	72
4.2 Recomendaciones.....	74
BIBLIOGRAFÍA	75
ANEXOS	78

ÍNDICE DE TABLAS

	PÁGINA
Tabla 1.1: Características técnicas del platino.	7
Tabla 1.2: Características técnicas del paladio.	11
Tabla 1.3: Características técnicas del rodio.	13
Tabla 2.1: Pruebas para definir la de muestra para la fusión variando las cantidades de muestra y carga fundente a 960°C por 1h.	29
Tabla 2.2: Variación de bórax y carbonato de sodio manteniendo constantes los demás componentes de la carga fundente a 960°C por 1h.	30
Tabla 2.3: Variación de carbonato de sodio manteniendo constantes los demás componentes de la carga fundente a 960°C durante 1 h.	31
Tabla 2.4: Variación de la cantidad de bórax manteniendo constantes los demás componentes de la carga fundente a 960°C por 1h.	32
Tabla 2.5: Carga fundente con nuevo componente sílice a 960°C por 1h.	32
Tabla 2.6: Carga fundente para el horno tipo a gas a 1100°C durante 45 min.	33
Tabla 2.7: Carga fundente adecuada para el crisol de grafito a 1100°C.	34
Tabla 2.8: Carga fundente adecuada para el crisol de grafito.	35
Tabla 2.9: Recuperación del metálico con la muestra sin tostar.	36
Tabla 2.10: Carga fundente con plata metálica.	37

Tabla 2.11:	Carga fundente con una solución de nitrato de plata.	38
Tabla 2.12:	Concentración de ácido nítrico.	40
Tabla 2.13:	Concentración de agua regia.	40
Tabla 2.14:	Componentes utilizadas para la dilución de las muestras.	41
Tabla 2.15:	Componentes utilizadas para la dilución de las muestras.	42
Tabla 2.16:	Peso del NaClO_3 para cada una de las muestras.	44
Tabla 2.17:	Peso del CINH_4 para cada una de las muestras.	45
Tabla 3.1:	Composición química del convertidor catalítico por ensayo al fuego.	49
Tabla 3.2:	Composición mineralógica del convertidor catalítico establecida mediante análisis por difracción de Rayos X.	49
Tabla 3.3:	Resultados de las pruebas para definir la cantidad de muestra para el proceso de fusión.	50
Tabla 3.4:	Resultados de las pruebas variando las cantidades de bórax y carbonato de sodio.	52
Tabla 3.5:	Resultados de las pruebas variando las cantidades carbonato de sodio.	53
Tabla 3.6:	Resultados de las pruebas variando la cantidad de bórax.	54
Tabla 3.7:	Resultados de las pruebas variando agregando sílice como nuevo componente de la carga fundente.	55
Tabla 3.8:	Carga fundente óptima para el horno eléctrico a temperatura de 950°C por 1 hora.	56

Tabla 3.9:	Carga fundente para el horno tipo a gas.	57
Tabla 3.10:	Comparación de la recuperación del metálico entre la prueba N°9 y las pruebas N° 17 y18.	58
Tabla 3.11:	Optimización de la carga fundente para el horno tipo a gas.	59
Tabla 3.12:	Recuperación del metálico sin el pretratamiento de secado y tostación.	62
Tabla 3.13:	Comparación de la recuperación del metálico con y sin el tratamiento previo del secado y la tostación.	63
Tabla 3.14:	Peso del metálico usando plata como componente adicional de la carga fundente.	64
Tabla 3.15:	Resultados de las prueba usando nitrato de plata como tratamiento previo a la disolución.	65
Tabla 3.16:	Porcentajes de paladio, platino y rodio disueltos en ácido nítrico.	65
Tabla 3.17:	Porcentajes de paladio, platino y rodio disueltos en agua regia.	66
Tabla 3.18:	Resultados de los análisis por absorción atómica.	67
Tabla 3.19:	Análisis de absorción atómica de las muestras.	68
Tabla 3.20:	Optimización de la precipitación del paladio.	68
Tabla 3.21:	Optimización de la precipitación del platino.	70
Tabla 3.22:	Valores de recuperación del platino, paladio y rodio.	71

ÍNDICE DE FIGURAS

	PÁGINA
Figura 1.1: Estructura del catalizador de automóviles.	4
Figura 1.2: Proceso químico interno del catalizador.	6
Figura 1.3: Demanda de platino por aplicaciones en 2006.	8
Figura 1.4: Demanda de paladio por aplicaciones en 2006.	12
Figura 2.1: Esquema del método empleado en los ensayos de recuperación.	22
Figura 2.2: Esquema del método de molienda en seco y clasificación del material.	23
Figura 2.3: Muestra de catalizador y componentes de la carga fundente.	24
Figura 2.4: Trituradora de mandíbulas.	26
Figura 2.5: Molino de rodillos y clasificador vibratorio.	26
Figura 2.6: Fundición en un horno eléctrico.	27
Figura 2.7: Convertidor catalítico sin pretratamiento y con pretratamiento.	27
Figura 2.8: Colado en una lingotera cónica.	29
Figura 2.9: Crisol de grafito y de un horno tipo a gas.	33
Figura 2.10: Obtención del regulo en un horno a gas.	35

Figura 2.11:	Ensayo al fuego usando plata.	38
Figura 2.12:	Ensayo al fuego usando con una solución del nitrato de plata.	39
Figura 2.13:	Fusión alcalina en un crisol de carbón.	43
Figura 2.14:	Diagrama de bloques de la disolución y precipitación del paladio.	44
Figura 3.1:	Pruebas iniciales para definir la cantidad de muestra para el proceso de fusión.	51
Figura 3.2:	Variación de las cantidades de bórax y carbonato de sodio de la carga fundente.	52
Figura 3.3:	Variación de la cantidad carbonato de sodio en la carga fundente.	53
Figura 3.4:	Variación de la cantidad bórax en la carga fundente.	54
Figura 3.5.	Comportamiento de la recuperación del metálico al añadir sílice como nuevo componente de la carga fundente.	56
Figura 3.6:	Recuperación del metálico con diferentes cantidades de muestra y carga fundente a una temperatura de 1100°C.	58
Figura 3.7:	Recuperación del metálico con 200g de muestra y al aumentar la cantidad de carga fundente y con una temperatura de 1100°C.	60
Figura 3.8:	Tetraedro de los silicatos compuesto por oxígeno y silicio.	61
Figura 3.9:	Comparación de la recuperación de los metálicos entre una muestra con pretratamientos y la otra sin pretratamientos.	63
Figura 3.10:	Optimización del proceso de precipitación del paladio.	69

Figura 3.11: Optimización del cloruro de amonio para la precipitación de platino. 70

ÍNDICE DE ANEXOS

	PÁGINA
ANEXO I	
Optimización de la carga fundente en el proceso de fusión	79
ANEXO II	
Pesos de los metálicos en un horno eléctrico y en un horno a gas	102
ANEXO II	
Optimización de los pretratamientos de secado y tostación del convertidor catalítico en el proceso de fusión	105
ANEXO IV	
Optimización del proceso de dilución del metálico	106
ANEXO V	
Optimización del proceso precipitación selectiva	111

RESUMEN

El proyecto contempla la recuperación de platino, paladio y rodio, impregnados en la estructura de los convertidores catalíticos, los mismos que están instalados a la salida de los gases de combustión de los respectivos motores, en el tubo de escape antes del silenciador. Los gases originados de la combustión interna de los motores están constituidos principalmente por compuestos nocivos para los seres vivos y el medio ambiente (CO, HC, NO_x).

Para modificar los gases de salida de los vehículos se instala los convertidores catalíticos constituido básicamente por una estructura cerámica porosa similar a un panal de abejas en la cual se encuentran impregnados por los metales preciosos paladio, platino, rodio que actúan como sitios activos para iniciar y acelerar las reacciones que ocurren dentro del convertidor catalítico con el fin de transformar dichos gases en (CO₂, H₂O, N₂), los mismos que son menos perjudiciales para los seres vivos.

Esta investigación comprende la recolección de los convertidores catalíticos usados en varias mecánicas de las ciudades de Quito y Loja, la caracterización química y mineralógica realizadas mediante AAS (Absorción Atómica) y DRX (Difracción por rayos X) respectivamente, se determinó que el contenido de los metales preciosos se encuentra alrededor de 853,6 g Pt/ton, 635,6 g Pd/ton y 256,55 g Rh/ton, estos resultados determinaron que el material usado en esta investigación es idóneo para someterse a un proceso de recuperación por vía pirometalúrgica.

En el proceso pirometalúrgico, se realizó un pretratamiento secado y tostación que beneficiando al proceso de fundición.

Para optimizar el proceso de fundición se varió la carga fundente con el fin de obtener una alta recuperación de la aleación de platino, paladio y rodio empleando el plomo como metal colector, el proceso se realiza en dos tipos de hornos: horno eléctrico y un horno a gas, con el fin de obtener dos fases bien definidas, la fase escoria y la fase metálica conformada por los metales preciosos y el metal colector (plomo). Para obtener la aleación de platino, paladio y rodio la parte metálica se la somete al proceso de copelación.

Para obtener los metales preciosos por separado se efectuaron varios métodos de disolución, dando resultados satisfactorios la utilización de oxidantes (HNO₃ y Agua regia) alcanzó una disolución significativa.

Seguido de la optimización del proceso de precipitación selectiva donde se varia la concentración cloruro de amonio para la precipitación del platino y la concentración del clorato de sodio para la precipitación del paladio con la finalidad de determinar la concentración óptima en la cual se recupere la mayor cantidad de metales preciosos.

INTRODUCCIÓN

En el presente estudio se analizan una técnica en la gestión y tratamiento de los catalizadores de tres vías agotados que forman parte del sistema de combustión de los automóviles

Los vehículos a motor son considerados actualmente una fuente móvil de contaminación atmosférica por las características de los gases de escape que emiten.

Prueba de ello es la aparición en los últimos años de disposiciones legales cada vez más estrictas que tratan de controlarlos (Castillo, 1995).

Los principales componentes de estas emisiones son nitrógeno molecular (N_2), dióxido de carbono (CO_2) y agua (H_2O). Sin embargo, como el proceso de combustión nunca es perfecto, en los motores de los automóviles también se producen algunas cantidades menores de otros compuestos más nocivos, como monóxido de carbono (CO), compuestos orgánicos volátiles (COV), óxidos de nitrógeno (NO y NO_2 , denominados conjuntamente “ NO_x ”), óxidos de azufre, compuestos de plomo y humos negros (constituidos principalmente por partículas de carbón e hidrocarburos no quemados).

Para reducir este tipo de emisiones existen una serie de alternativas técnicas, entre las que se encuentran el uso de gasolinas sin plomo, biocarburantes o catalizadores de tres vías. El catalizador de tres vías es un receptáculo que se coloca en medio del tubo de escape y que consta esencialmente de un soporte (silicato de aluminio y magnesio) sobre el cual se apoya una capa de alúmina altamente porosa. Está impregnado por metales nobles, como platino, rodio o paladio, cuya función es proporcionar los sitios activos para eliminar los gases contaminantes. Estos metales reducen simultáneamente tres tipos de contaminantes: hidrocarburos no quemados, CO y NO_x , y por ello se les conoce con el nombre de “catalizadores de tres vías” (Castillo, 1995).

Los catalizadores de tres vías se introdujeron a principios de los años 80 en los vehículos de gasolina por ser considerados una técnica eficiente para cumplir con los estrictos límites de emisión impuestos. En la actualidad, en la Unión Europea, las disposiciones fundamentales sobre las emisiones de los vehículos y las relativas a la homologación de los dispositivos de control de la contaminación (entre ellos los catalizadores de tres vías) están reguladas por el Reglamento (CE) N° 715/2007 del Parlamento Europeo y del Consejo.

Este Reglamento está actualmente en vigor y deberá aplicarse a partir de enero del 2009 (Jeong, 2002).

El primer paso para su procesamiento es la recolección del convertidor catalítico usado, en las grandes ciudades se recogen toneladas del mismo, luego se somete a un secado y a una tostación del catalizador para eliminarla humedad y los residuos de aceite. Luego se presenta una alternativa que es la pirometalurgia; en la cual al producto se lo somete a fusión, con una carga fundente y metal colector como el plomo, con el fin de coleccionar los metales preciosos en una sola fase metálica inmiscible en la escoria y en dos tipos de hornos: horno eléctrico que alcanza aproximadamente los 960°C y un horno a gas que opera aproximadamente a 1100 °C.

Seguidamente la fase metálica o regulo de plomo, es sometida a una copelación en una mufla eléctrica a 960 °C, para eliminar el Pb como PbO; de tal manera que en la concavidad de la copela solamente queda una aleación metálica de platino, paladio y rodio. Para separar los metales preciosos platino, paladio y rodio hay que solubilizar a la aleación, y se proceder a la precipitación de cada uno de estos metales por separado. Finalmente a los precipitados se seca y se calcina para obtener un cada uno de los metales puro

1 PARTE TEÓRICA

1.1 COMPOSICIÓN Y QUÍMICA DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS

1.1.1 CATALIZADOR

Un catalizador es una sustancia que aumenta la rapidez de una reacción química sin sufrir ningún cambio permanente. La catálisis es el proceso mediante el cual aumenta la velocidad de las reacciones químicas por medio de la presencia de un catalizador. Un catalizador interviene en una reacción pero sin llegar a formar parte de los resultados de esta.

Los catalizadores se pueden clasificar en: catalizadores heterogéneos, de contacto, y los catalizadores homogéneos (Floger, 2001).

1.1.1.1 Catalizadores heterogéneos

Una reacción en la cual los reactivos y los catalizadores no están en la misma fase se conoce como reacción heterogénea. El catalizador correspondiente a esta reacción se conoce como catalizador heterogéneo. Este tipo de catalizador tiene una superficie donde las sustancias pueden reaccionar. El platino y otros metales finamente divididos, al igual que los óxidos metálicos, o ejemplos comunes de este tipo de catalizador. Entre los catalizadores a base de óxidos metálicos se distinguen los óxidos estequiométricos y los óxidos que ganan o pierden oxígeno de su superficie. La mayoría de los catalizadores heterogéneos funcionan adsorbiendo uno de los reactivos. La **adsorción** es la adherencia de una sustancia a la superficie de otra. Un ejemplo de catalizador heterogéneo es el platino dividido que cataliza la reacción del monóxido de carbono con oxígeno para formar dióxido de carbono. Esta reacción es utilizada en catalizadores acoplados a los automóviles para eliminar el monóxido de carbono de los gases de escape (Floger, 2001).

1.1.1.2 Catalizadores homogéneos

Un catalizador homogéneo existe en la misma fase que los reactivos. Este tipo de catalizador si toma parte en la reacción, pero se obtiene sin cambiar en un paso final del mecanismo de la reacción. Este forma un compuesto o compuestos intermedios que reacciona más fácilmente que los reactivos sin catalizar, porque requieren menos energía de activación. Los catalizadores se utilizan con mucha frecuencia, tanto en la industria como en los laboratorios químicos. Los catalizadores metálicos más usuales son capaces de producir reacciones reversibles de quimioadsorción, como en el caso del níquel, paladio, platino y plata. Las sales más destacadas por su carácter catalizador son los sulfuros, que se emplean en procesos de eliminación de azufre, y los cloruros, que son catalizadores de los procesos de oxiclорación. (Fogler, 2001; Droguett, 1990)

1.1.1.3 Características del catalizador

Actividad: Puede definirse como la propiedad de aumentar la velocidad de reacción con respecto a la manifestada sin catalizador, en las mismas condiciones de temperatura, presión y concentración. Es la capacidad de generar en un tiempo razonable una cantidad importante de producto por unidad de sólido catalizador. La conversión de los reactivos está limitada por las características termodinámicas de las especies reaccionantes, definidas por la constante de equilibrio de la reacción, sin modificar las concentraciones correspondientes al equilibrio (Droguett, 1990).

Selectividad: Es la propiedad del catalizador de favorecer el mayor rendimiento de determinada especie entre un conjunto de los productos de la reacción. Algunos reactivos de naturaleza orgánica dan origen a reacciones paralelas o sucesivas que permiten obtener una mezcla de productos de la reacción de productos cuya separación siempre es fácil y económica. Un catalizador de alta selectividad da un buen rendimiento de producto de interés y reduce la formación de especies secundarias (Droguett, 1990).

Estabilidad: Es la propiedad de un catalizador de mantener sus cualidades en especial la actividad y la selectividad por un tiempo de uso suficiente para aplicarlo industrialmente.

La estabilidad es el tiempo de vida útil de un catalizador. El catalizador pierde su eficacia con el tiempo debido a los cambios físicos y químicos (Droguett, 1990).

1.1.1.4 Cinética de una reacción heterogénea

Los procesos catalíticos heterogéneos de mayor importancia industrial son los que emplean principalmente catalizadores sólidos. Aparte del comportamiento catalítico específico, los sólidos tienen la ventaja de su mayor estabilidad térmica y su facilidad de separación de los fluidos reactantes.

El mecanismo de la catálisis de superficie es muy complejo. Se supone que las reacciones de este tipo en fase fluida transcurren, al menos, según estas cinco etapas:

1. Difusión de las moléculas reaccionantes, de la fase fluida, hasta la superficie del catalizador.
2. Adsorción de las moléculas, reaccionantes, en la superficie del catalizador.
3. Reacción en la superficie catalítica.
4. Desorción de los productos de la superficie catalítica.
5. Difusión de los productos hacia la fase fluida (Droguett 1990).

1.1.2 CATALIZADOR DE AUTOMÓVILES

El catalizador tiene como misión disminuir los elementos contaminantes contenidos en los gases de escape de un vehículo mediante la técnica de la catálisis. Se trata de un dispositivo instalado en un tubo de escape, cerca del motor, ya que ahí se encuentran los gases a temperatura elevada. Esta energía calorífica pasa al catalizador y eleva su propia temperatura, circunstancia indispensable para este dispositivo tenga un óptimo rendimiento que alcanza entre los 400 y 700 grados centígrados (Castillo, 1995).

1.1.2.1 Estructura del catalizador

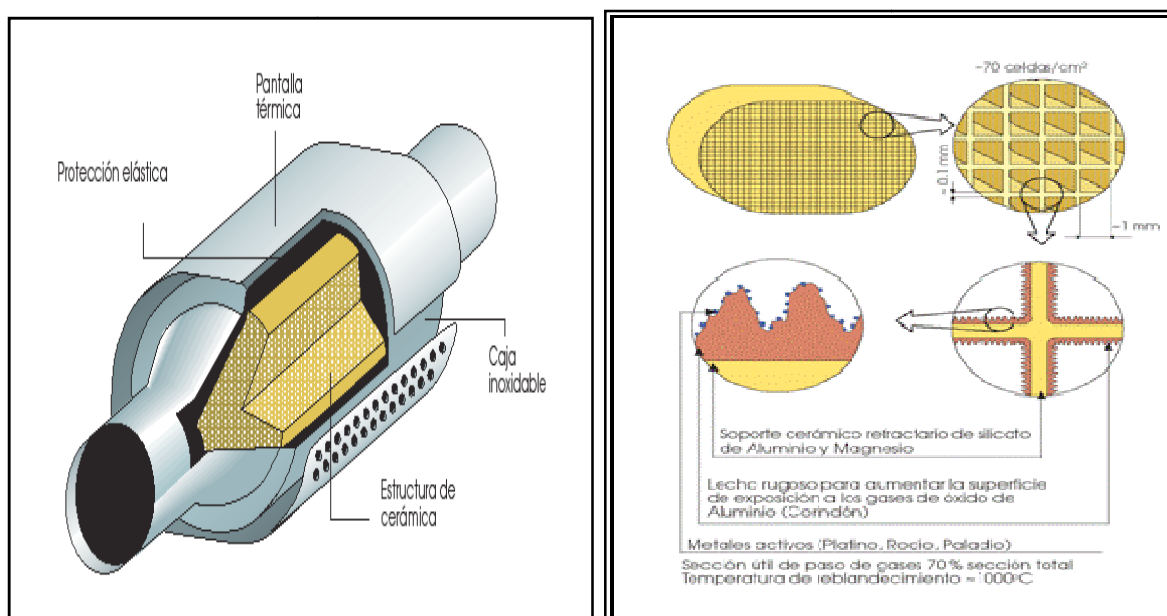


Figura 1.1: Estructura del catalizador de automóviles.
(Castillo, 1995)

Exteriormente un catalizador es un recipiente de acero inoxidable frecuentemente provisto de una carcasa-pantalla metálica antitérmica, igualmente inoxidable, que protege los bajos del vehículo, de las altas temperaturas alcanzadas. En su interior contiene un soporte cerámico o monolito de forma ovalada o cilíndrica, con una estructura de múltiples celdillas en forma de panal, con una densidad aproximadamente de 450 celdillas por cada pulgada cuadrada (unas 70 celdillas por centímetro cuadrado). Su superficie se encuentra impregnada con una resina que contiene elementos metálicos nobles, tales como Platino (Pt), Paladio (Pd) que permite la función de oxidación y Rodio (Rh), que interviene en la reducción. Estos metales preciosos actúan como elementos activos en los catalizadores; es decir inician y aceleran las reacciones químicas entre otras sustancias con las cuales entra en contacto sin participar ellos mismos en estas reacciones. Los gases de escape contaminantes generados por el motor, al entrar en contacto con la superficie activa del catalizador son transformados parcialmente en elementos inocuos no polucionantes (Castillo, 1995).

1.1.2.2 Tipos de gases producidos en la combustión y sus consecuencias

Inofensivos: Están formados, principalmente por nitrógeno, oxígeno, dióxido de carbono, vapor de agua e hidrógeno. El nitrógeno es un gas que se encuentra presente en el aire en una concentración del 79%. Debido a las altas temperaturas existentes en el motor, el nitrógeno se oxida formando pequeñas cantidades de óxidos de nitrógeno, aunque el gas sea inerte a temperatura ambiente. El oxígeno es uno de los elementos indispensables para la combustión y se encuentra en el aire en una concentración del 21% si su mezcla es demasiado rica o demasiado pobre, el oxígeno no podrá oxidar a todos los enlaces de hidrocarburos y será expulsados con el resto de los gases de escape.

El vapor de agua se produce como consecuencia de la combustión, mediante la oxidación del hidrogeno, y se libera con los gases de escape. El dióxido de carbono producido por la combustión completa del carbono no resulta nocivo para los seres vivos y constituye una fuente de alimentación para las plantas verdes, gracias a la fotosíntesis. Se produce como consecuencia lógica de la combustión, es decir cuanto mayor es la concentración, mejor es la combustión. Sin embargo el incremento desmesurado de la concentración de dióxido de carbono en la atmósfera puede producir variaciones climáticas a gran escala (llamado el efecto invernadero).

Contaminantes: Están formados, por monóxido de carbono, hidrocarburos, óxidos de nitrógeno y plomo. El monóxido de carbono en concentraciones altas y tiempos largos de exposición puede provocar en la sangre una transformación irreversible de la hemoglobina, molécula encargada de transportar el oxígeno desde los pulmones a las células del organismo, en carboxihemoglobina, incapaz de cumplir esta función. Por eso concentraciones superiores de CO de 0.3% en volumen, resultan mortales. La falta de oxígeno en la combustión hace que ésta no se produzca completamente y se forme monóxido de carbono en lugar de dióxido de carbono. En un vehículo, la aparición de mayores concentraciones en el escape de CO indica la existencia de una mezcla inicial rica o falta de oxígeno (Jeong 2002).

1.1.2.3 Proceso químico interno del catalizador

La mayoría de los automóviles modernos están equipados con convertidores catalíticos de tres vías, es decir se refieren a las tres emisiones reguladas que ayudan a disminuir las moléculas de NO_x , CO y CVO (compuestos volátiles orgánicos). El convertidor utiliza dos tipos diferentes de catalizadores, uno de reducción y otro de oxidación (Jeong 2002).

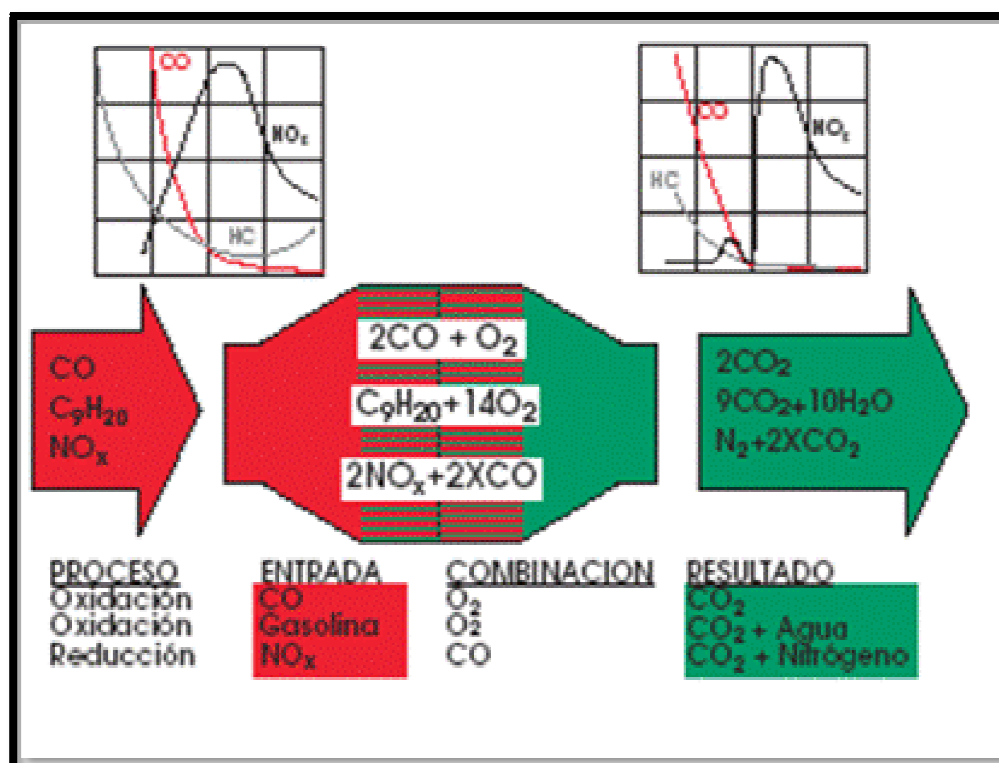


Figura 1.2: Proceso químico interno del catalizador.
(Castillo, 1995)

1.1.2.3.1 Catalizador de reducción

El catalizador de reducción es la primera etapa del convertidor catalítico. Utiliza el platino y rodio para ayudar a reducir las emisiones de NO_x . Cuando una molécula de NO o NO_2 entra en contacto con el catalizador, este arranca el átomo de nitrógeno de la molécula y lo retiene liberando el oxígeno en forma de O_2 . El átomo de nitrógeno se une a otros átomos de nitrógeno adheridos al catalizador y forma N_2 (Castillo 1995).

1.1.2.3.2 Catalizador de oxidación

El catalizador de oxidación es la segunda etapa del convertidor catalítico. Reduce los hidrocarburos y el monóxido de carbono no quemados, oxidándolos sobre un catalizador de platino y paladio. Este catalizador colabora con la reacción del CO y los hidrocarburos con el oxígeno restante en el gas de escape (Castillo, 1995).

1.2 COMPONENTES ACTIVOS DE LOS CATALIZADORES

Los principales componentes activos de estos catalizadores, son los metales nobles, el platino, el paladio y el rodio, elementos del grupo del platino (Castillo, 1995).

1.2.1.1 Platino

1.2.1.1.1 Propiedades Técnicas

En la siguiente tabla se detallan las propiedades de este metal precioso.

Tabla 1.1. Características técnicas del platino.

Símbolo químico	Pt
Número atómico	78
Peso atómico	195,09
Densidad	21,45 g/cm ³
Punto de fusión	1 769°C
Punto de ebullición	3 827° C
Resistencia eléctrica	9,85 microhm.cm a 0° C
Conductividad térmica	73 W/m/°C
Fuerza de tensión	14 kg/mm ²
Configuración electrónica	[Xe] 4f ₁₄ d ₉ s ₁
Isótopos	6

*Perry 2000.

- Es uno de los metales más densos y pesados.
- Altamente maleable
- Suave y dúctil.
- Extremadamente resistente a la oxidación
- Resistente a la corrosión de altas temperaturas
- Resistente a la corrosión de elementos químicos.
- Buen conductor de la electricidad.
- Poderoso agente catalizador.
- Soluble en agua regia.
- Color plata-blanquecino.
- No se deslustra (Herrera, 2005).

1.2.1.1.2 Sectores de utilización

El platino se utiliza en múltiples y esenciales aplicaciones, mientras que nuevos usos para el platino se desarrollan constantemente.

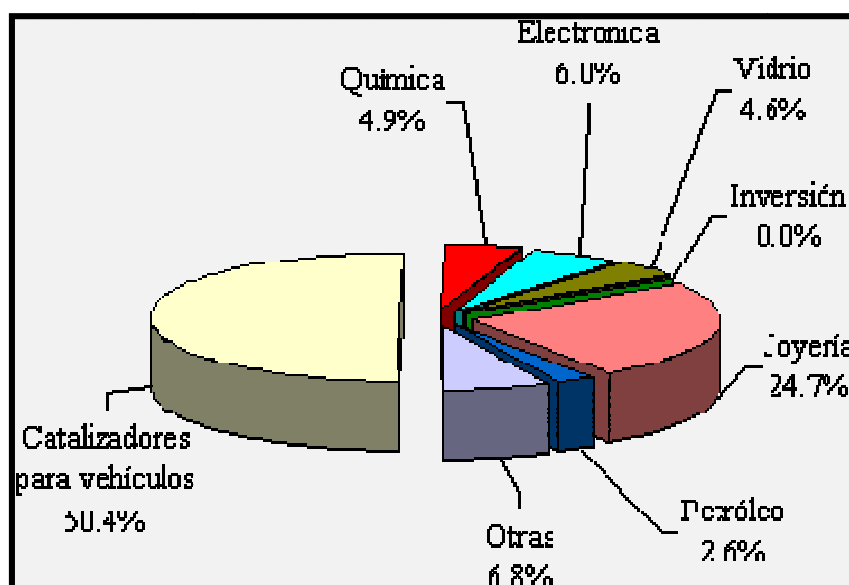


Figura 1.3: Demanda de platino por aplicaciones en 2006.
(Fuente: Elaboración propia UNCTAD basado según estadística da Johnson Matthey Platinum)

- A. Joyería.-** En 2006, la demanda de platino para joyería representó el 25% de la demanda total de platino. Este metal precioso es altamente valorado por su belleza y pureza, junto con sus particulares propiedades. Aunque en Europa y Estados Unidos, la pureza normal es 95%, en ciertos países la pureza puede caer hasta 85%. El color del platino, su fuerza y dureza, así como su resistencia al deslustre, son algunas de las ventajas de este metal en joyería. El platino proporciona un engaste seguro para diamantes y otras piedras preciosas, destacando su brillantez. Además, su flexibilidad es un elemento de gran importancia para los diseñadores de joyería. La joyería del platino se considera el metal precioso del "Nuevo Milenio".
- B. Catalizadores de vehículos.-** El platino, junto con el paladio y el rodio, son los principales componentes de los catalizadores que reducen en los vehículos las emisiones de gases como hidrocarburos, monóxido de carbono u óxido de nitrógeno.
- C. Eléctrica y electrónica.-** El platino se usa en la producción de unidades de disco duro en ordenadores y en cables de fibra óptica. El uso cada vez mayor de ordenadores personales seguirá teniendo un efecto muy positivo en la demanda de platino en el futuro. Otras aplicaciones del platino incluyen dispositivos (*termocuplas*) que miden la temperatura en las industrias de vidrio, acero y semiconductores, o detectores infra-rojo para aplicaciones militares y comerciales. También se usa en capacitores cerámicos multi-capas y en crisoles para cristal.
- D. Química.-** El platino se usa en fertilizantes y explosivos. También se usa en la fabricación de siliconas para los sectores aeroespacial y construcción. En el sector de la gasolina es usado como aditivo de los carburantes para impulsar la combustión y reducir las emisiones del motor. Además, es un catalizador en la producción de elementos biodegradables para los detergentes domésticos.
- E. Vidrio.-** El platino se usa en equipos de fabricación de vidrio. También se emplea en la producción de plástico reforzado con fibra de vidrio y en los dispositivos de cristal líquido (LCD). En este contexto, es importante mencionar los nuevos desarrollos que se están dando en la producción de los dispositivos LCD y de tubos

de rayos catódicos, utilizados ambos en la fabricación de pantallas para ordenadores.

- F. Inversión.-** El platino se considera una atractiva inversión y una buena forma de cobertura de activos contra la inflación. La preferencia por el platino como inversión se está extendiendo por todo el mundo, y se basa en la relativa escasez del metal, la evolución histórica de su precio y sus fundamentos únicos. El platino se usa como un catalizador de refinado en la industria del petróleo.
- G. Usos médicos.-** El platino se usa en drogas anticancerígenas y en implantes. También es utilizado en aparatos de neurocirugía y en aleaciones para restauraciones dentales.
- H. Bujías-**La mayoría de los vehículos en América del Norte usan bujías con filtro de platino. En Europa, los mayores requisitos de durabilidad han llevado a un incremento en la cantidad de platino que se usa en las bujías.
- I. Baterías de Combustible.-** Las baterías de combustible son dispositivos que generan energía eléctrica y que se están desarrollando en la actualidad como alternativa a los motores de combustión interna en los vehículos. La mayor parte de estos dispositivos aplican tecnologías de membranas de intercambio de protones para producir energía a partir de hidrógeno y oxígeno, utilizando catalizadores de platino. El uso de baterías de combustible presenta ventajas tanto medioambientales como económicas (Matthey, 2007).

1.2.1.2 Paladio

1.2.1.2.1 Propiedades técnicas

Tabla 1.2: Características técnicas del paladio

Símbolo químico	Pd
Número atómico	46
Peso atómico	106,4
Densidad	12,02 g/cm ³
Punto de fusión	1 554°C
Punto de ebullición	3 140° C
Vickers Hardness No	41
Resistencia eléctrica	9,93 microhm.cm a 0° C
Conductividad térmica	76 watts/meter/°C
Fuerza de tensión	17 kg/mm ²
Configuración electrónica	[Kr] ₄ d ₁₀
Isótopos	6

*Perry 2000.

- Color plata blanquecino.
- Suave y dúctil.
- No se deslustra con el aire.
- En frío aumenta su fuerza y dureza.
- Soporta la corrosión de las altas temperaturas.
- Resistente a la oxidación.
- Es atacado por los ácidos sulfúrico y nítrico.
- Al paladio se le ha denominado como "extraordinaria esponja empapada" (amazing soaking sponge) debido al hecho de que a temperatura ambiente presenta la rara propiedad de absorber hasta 900 veces su propio volumen de hidrógeno. El hidrógeno se difumina rápidamente en el paladio caliente y así proporciona un medio para purificar el gas.
- El paladio es un buen catalizador y se usa para reacciones de hidrogenación y deshidrogenación (Herrera, 2005).

1.2.1.2.2 Sectores de utilización

Aunque el paladio se considera un metal precioso, y también se utiliza en joyería, las aplicaciones más importantes del paladio son de naturaleza industrial

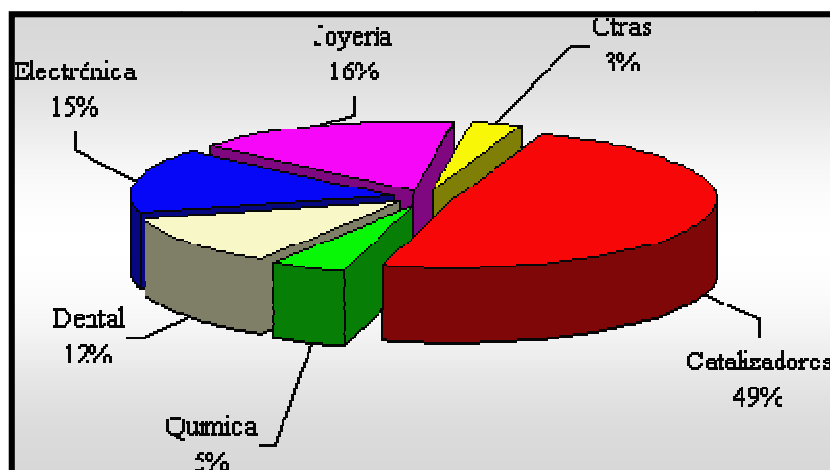


Figura 1.4: Demanda de paladio por aplicaciones en 2006

(Fuente: Elaboración propia UNCTAD basado según estadística da Johnson Matthey Platinum)

- A. Catalizadores para vehículos.-** El paladio, junto con el platino y el rodio, son los principales componentes de los catalizadores que reducen en los vehículos las emisiones de gases como hidrocarburos, monóxido de carbono u óxido de nitrógeno. Los catalizadores convierten la mayor parte de estas emisiones en dióxido de carbono, nitrógeno y vapor de agua, que resultan menos dañinos. El sector de catalizadores es el de mayor y más creciente demanda de paladio, representando en 2006 el 49% de la demanda total de paladio.
- B. Eléctrica y electrónica.-** El segundo sector de mayor demanda para el paladio es la electrónica, que supuso el 15% de la demanda total de paladio en 2006. El paladio se usa fundamentalmente en la producción de capacitadores cerámicos multi-capas (*Multi-layer ceramic capacitors* o MLCC). Estos MLCC se usan en los componentes eléctricos de teléfonos móviles, ordenadores personales y portátiles, máquinas de fax y en electrónica para el coche y la casa.

- C. Usos dentales.-** El paladio se usa ampliamente en aleaciones dentales. La popularidad de estas aleaciones para usos dentales se basa en que dichas aleaciones son adaptables y por tanto es fácil trabajar con ellas. Son fuertes y no se deslustra.
- D. Joyería.-** Puede usarse por sí mismo o como elemento del "oro blanco". El "oro blanco" se obtiene cuando el paladio se añade al oro. El color amarillo del oro se desvanece y la aleación resultante es bastante blanca.
- E. Química.-** Los catalizadores de proceso de paladio se usan en la producción de agentes químicos como ácido teleftálico purificado que se usa en la fabricación de fibras artificiales. El paladio se usa también en la industria de fertilizantes, para la producción de ácido nítrico en la producción de fertilizantes artificiales (Matthey, 2007).

1.2.1.3 Rodio

1.2.1.3.1 Propiedades técnicas

Tabla 1.3. Características técnicas del rodio.

Número atómico	45
Valencia	+2,+3,+4,+6
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	2,2
Radio covalente (Å)	1,35
Radio iónico (Å)	0,86
Radio atómico (Å)	1,34
Configuración electrónico	[Kr]4d ⁸ 5s ¹
Primer potencial de ionización (eV)	7,76
Masa atómica (g/mol)	102,905
Densidad (g/mL)	12,4
Punto de ebullición (°C)	4 500
Punto de fusión (°C)	1 966

* KIRK, OTHMER, 1970.

- Considerablemente menos dúctil que el platino o el paladio, pero mucho más dúctil que cualquier otro metal de este grupo.
- Es un excelente catalizador para la hidrogenación y es activo en la reformación catalítica de hidrocarburos.
- El rodio se emplea también en aplicaciones para contactos eléctricos.
- Es galvanizado fácilmente para formar superficies duras, resistentes al desgaste y de brillo permanente, utilizadas tanto en contactos eléctricos estacionarios como corredizos, en espejos y reflectores, y como acabado en joyería.
- El rodio es resistente a la mayor parte de los ácidos comunes, incluida el agua regia, aun a temperaturas moderadas. Lo atacan el ácido sulfúrico caliente, el ácido bromhídrico caliente, el hipoclorito de sodio y los halógenos libres a 200-600°C (390-1110°F).
- El tricloruro de rodio, RhCl_3 , es un compuesto rojo insoluble en agua. El trihidróxido de rodio es soluble en algunos ácidos y puede servir para producir sales de rodio. El sulfato de rodio, $\text{Rh}_2(\text{SO}_4)_3 \cdot \text{XH}_2\text{O}$, es rojo o amarillo y soluble en agua (Berl, 1980).

1.3 PROCESOS PIROMETALÚRGICOS INDUSTRIALES

1.3.1 TRATAMIENTOS PIROMETALURGICOS

1.3.1.1 Calcinación

Es la operación por vía seca en la que no se obtenga ni fusión ni evaporación del metal útil. Las calcinaciones pueden ser: sin modificación química o con modificación química, las calcinaciones sin modificaciones químicas son las que tienen por objeto modificar las condiciones físicas del producto que se calcina, y pueden ser:

- Desecación.
- Caldeo para posteriores tratamientos
- Caldeo para la separación de dos o más cuerpos.

1.3.1.2 Desecación

Es la operación encargada de eliminar un compuesto líquido que impregna al mineral. Para realizarlo es preciso suministrar el calor necesario, que es el calor latente de vaporización del agua, y eliminar el vapor de agua formado, a partir de la humedad del sólido, con objeto de mantener en menor valor la tensión de vapor de agua que rodea al sólido húmedo. Si el gradiente calórico aumenta, más rápidamente pasa el calor al agua y mayor será la cantidad de agua evaporada en un tiempo dado. Por ello es importante y ventajoso realizar el secado a altas temperatura. La desecación se efectúa dentro de un horno por intercambio calórico entre gases calientes y la mena húmeda. Estos gases calientes pueden ser gases de escape de otro proceso u originados por la combustión de un combustible (Roveira, 1982).

1.3.1.3 Caldeo para posteriores tratamientos

Esta es una operación previa para otros tratamientos, así los metales que han tomado acritud, haciéndose más duros y resistentes por una deformación en frío, se pueden ablandar mediante el recocido. El calentamiento a bajas temperaturas reduce las microtensiones, proceso al cual se le llama restauración. Al aumentar la temperatura del recocido comienzan a formarse nuevos cristales a partir de la matriz deformada mediante el proceso llamado recristalización (Ballester, 2001).

1.3.1.4 Caldeo para la separación de dos o más cuerpos.

Se considera como calcinación sin descomposición química al tratamiento que se da a una mena con objeto de que su parte útil quede en estado sólido e inalterable, pero parte de la ganga pase al estado líquido o de vapor. Tal es el tratamiento que reciben las pizarras bituminosas cupríferas para separarles de los aceites que poseen (Roveira, 1982).

1.3.1.5 Tostación

Generalmente la calcinación con descomposición química se le conoce con el nombre de tostación y es calentamiento a elevada temperatura sin fusión o por lo menos con una fusión insipiente de las menas, con el objeto de realizar una modificación química (Roveira, 1982).

1.3.1.6 Fusión

Es una operación metalúrgica a alta temperatura con cambio de estado de la carga y concentración del metal (M) dentro de las fases fundidas formadas, que se separan por decantación. En la metalurgia extractiva, una operación de fusión se considera la formación al menos de dos fases fundidas. La fusión de los minerales puede producir cuatro fases fundidas, esto es: Fases metálica, speiss, mata, escoria (Ballester, 2001).

1.3.1.6.1 Fases de la Fusión

- A. Fase metálica: Formadas por metales y aleaciones, por ejemplo: cobre blíster, plomo de obra, doré, arrabio, etc. Los metales fundidos disuelven semimetales como Ga, Ge, Sb, Bi, As, y no metales como, H, O, S, N, C.
- B. Fases Speiss: Esta compuesta por soluciones recíprocas de arseniuros y antimoniuros de metales pesados principalmente de transición como Fe, Co, Ni. Esta fase tiene apariencia metálica muy marcada, y su densidad es próxima a la de los metales. Los metales preciosos se disuelven mayor facilidad.
- C. Fase Mata: Esta formada por soluciones recíprocas de sulfuros de metales pesados como Fe, Co, Ni, Cu, Pb. En esta fase se disuelven gran cantidad de los metales preciosos.
- D. Fase escoria: Son soluciones recíprocas de óxidos de calcio, hierro, aluminio, sílice, tales como silicatos, boratos, fosfatos. Es la fase de menor densidad y normalmente

E. mayor punto de fusión. Los equilibrios termodinámicos dados entre las fases fundidas y la escoria condicionan la selectividad y la recuperación de los metales de interés (Roveira, 1982).

1.4 DISOLUCIÓN Y PRECIPITACIÓN SELECTIVA DE LOS METALES PRECIOSOS

1.4.1 DISOLUCIÓN DE LAS MUESTRAS

Teniendo en cuenta la complejidad y variabilidad de las muestras que pueden presentar las muestras a analizar, no es posible disponer de un procedimiento único para el ataque de todas las muestras. La solubilidad de las muestra debe determinarse ensayando con pequeñas porciones de material con varios reactivos, generalmente en el orden agua, ácido clorhídrico diluido y concentrado, ácido nítrico diluido y concentrado y agua regia. Es frecuente que después de estos ensayos queden residuos que hay que someter a fusión para volver atacables. Si la muestra contiene una cantidad relativamente grande que solo se disuelven por fusión, es con frecuencia preferible someter a fusión toda la muestra original.

Reactivos en disolución para el ataque:

Agua: Muchas sales inorgánicas son solubles en agua; Los metales muy activos reaccionan con el agua con desprendimiento de hidrógeno.

Ácido clorhídrico: Disuelve a los minerales óxidos y carbonatos y a los metales más activos que el hidrógeno. El ácido clorhídrico concentrado es un reductor suave y disuelve a los óxidos superiores del plomo y del manganeso.

Ácido nítrico: se utiliza principalmente por su fuerte acción oxidante por lo que ataca a sustancias o descompuestas por el ácido clorhídrico. Ataca a metales situados un poco por debajo del hidrógeno en la serie de actividades (mercurio, plata, cobre, antimonio);el estaño, antimonio y wolframio.

Agua regia: Mezcla de ácidos clorhídrico y nítrico, ataca a los aceros, sulfuros muy insolubles, como HgS y los metales inactivos oro y platino.

Ácido sulfúrico: A causa de su elevado punto de ebullición, se utiliza para desplazar ácidos más volátiles cuando han de ser eliminados. Se aplica para la disolución de minerales de óxidos de aluminio y titanio. Es también un buen agente deshidratante.

Ácido perclórico: Es reactivo muy versátil. Cuando está diluido, o concentrado y frío, es solamente un ácido fuerte. Es un reactivo excelente para completar la oxidación de la materia orgánica después de la oxidada e en su mayor parte por ácido nítrico. Se lo usa para el ataque de aceros al cromo (Skoog, 1997)

1.4.2 PRECIPITACIÓN SELECTIVA

Aunque solo ocho de los elementos (oxígeno, silicio, aluminio, hierro, aluminio, hierro, calcio, sodio, y magnesio) constituye aproximadamente del 98% de la corteza terrestre incluyendo mares y atmósfera y los mares, gran parte del resto de los elementos tienen mayor importancia comercial; además algunos elementos que hace algunos años carecían de importancia, han alcanzado recientemente considerable valor técnico. El hecho de que los elementos puedan combinarse entre sí de varias formas diferentes, hacen aumentar enormemente de los materiales naturales y manufacturados que es necesario analizar.

La mayor parte de los minerales quedan clasificados en unos cuantos tipos; metales nativos (plata, oro, elementos de la familia del platino, mercurio, cobre), silicatos carbonatos, óxidos y sulfuros, y en menor número sulfatos, fosfatos y cloruros.

Las separaciones pueden llevarse a cabo de varias formas, como precipitación, volatilización, extracción, deposición electrolítica, complejación y adsorción.

En la mayor parte de estos métodos se forma una nueva fase (gas, líquido, o sólido); según sea la naturaleza de la muestra, el constituyente buscado puede quedar en la nueva fase formada por ejemplo, en un precipitado o en la fase original.

En los métodos de precipitación gravimétrica el constituyente buscado se separa en forma de sustancia insoluble, es pesada directamente o se transforma cuantitativamente en otra sustancia que se pesa (Harvey, 2002).

1.4.2.1 Propiedades de los precipitados y de los reactivos precipitantes

De manera ideal, un agente precipitante debería reaccionar específicamente, o al menos selectivamente, con el analito. Los reactivos selectivos, son más comunes, reaccionan con un número limitado de especies. Además de la especificidad o selectividad, el reactivo precipitante ideal reaccionaría con el analito para dar un producto tal que:

- Sea fácilmente filtrable y lavable para quedar libre de contaminantes.
- Que tenga la solubilidad lo suficiente baja para que las pérdidas del analito durante la filtración y el lavado sean despreciables.
- No reaccionen con los componentes atmosféricos.
- Tenga una composición conocida después de secar o de calcinar, si fuera necesario (Harvey, 2002).

1.4.2.2 Tamaños de partícula y capacidad de filtración de los precipitados

En el trabajo gravimétrico se prefiere en general los precipitados formados por las partículas grandes, ya que estas son fáciles de filtrar y lavar para eliminar impurezas. Además los precipitados generalmente son más puros que los precipitados divididos. Los factores que determinan el tamaño de partícula de los precipitados es la solubilidad del precipitado, la temperatura y la concentración de los reactivos, así como la velocidad con que se mezclan (Harvey, 2002).

1.4.2.3 Mecanismos de formación de precipitados

El efecto de la sobresaturación relativa sobre el tamaño de la partícula puede explicarse a partir de que los precipitados se forman por dos vías distintas: por nucleación y por crecimiento de partículas.

En la nucleación muy pocos iones, átomos o moléculas (a lo sumo cuatro o cinco) se juntan para formar partículas sólidas estables. Con frecuencia, estos núcleos se forman sobre la superficie de los contaminantes sólidos suspendidos, como partículas de polvo. La precipitación posterior implica una competencia entre la nucleación adicional y el crecimiento de los núcleos ya existentes (crecimiento de partículas). Si predomina la nucleación, se forma un precipitado que consiste de numerosas partículas pequeñas; si predomina el crecimiento, se producen partículas grandes y menos numerosas. Cuando se forma un precipitado a una alta sobresaturación relativa, la nucleación es el principal mecanismo de precipitación, formándose un gran número de pequeñas partículas. Por el otro lado, la baja sobresaturación relativa hace que predomine el crecimiento de partícula al depositarse el sólido sobre las partículas ya existentes, dando que hay mas nucleación, formándose una suspensión cristalina (Ayres, 1980).

1.4.2.4 Secado y calcinación de los precipitados

Después de la filtración, el precipitado gravimétrico se calienta hasta que su masa se haga constante. El calentamiento elimina el disolvente y cualquier especie volátil arrastrada con el precipitado. Algunos precipitados también se calcinan para descomponer el sólido y obtener un compuesto de composición definida. Este nuevo compuesto se denomina con frecuencia forma pesable (Ayres, 1980).

2 METODOLOGÍA

Los convertidores catalíticos usados para estudiar la recuperación del platino, paladio y rodio pertenecen a varias mecánicas de las ciudades de Quito y Loja. En estas mecánicas se cambian los convertidores catalíticos por que disminuye la potencia del motor. El convertidor es reemplazado por otro nuevo o simplemente no se coloca otro. Una vez sustituidos los convertidores catalíticos agotados son tratados como fuente potencial de metales nobles y se somete a tratamientos metalúrgicos.

En nuestro país anteriormente los convertidores catalíticos agotados eran desecho, pero en la actualidad los ciudadanos colombianos compran los convertidores catalíticos aproximadamente a 15- 20 dólares por cada kilo. Es por esta razón que se realiza un trabajo a nivel laboratorio con el fin de recuperar metales de alto valor.

Para la parte experimental se trabajó con 20 Kg de convertidores catalíticos usados de automóviles, obtenidos de varias mecánicas de las ciudades de Quito y Loja, en la que realizan cambio de tubos de escape y de catalizadores.

En primer lugar se procedió a la caracterización del material, que consistió en reducción de tamaño (trituration, molienda) y homogenización, para luego realizar los respectivos análisis químicos y mineralógicos del convertidor catalítico.

Del convertidor catalítico reducido de tamaño, se tomó una muestra representativa de 1 gramo, que se la pulverizó y se analizó por difracción de rayos X para saber la composición mineralógica del mismo. La determinación de platino, paladio y rodio en el convertidor catalítico se realizó mediante la técnica de ensayo al fuego, disolución ácida y análisis de la solución por absorción atómica.

Los ensayos de recuperación de los metales preciosos se los realizó por vía pirometalúrgica que consiste en el siguiente proceso: calcinación, fusión y copelación; una vez obtenido la aleación se procedió a disolver y separar los metales preciosos por precipitación selectiva y finalmente se calcinó y se fundió los precipitados para obtenerlos en forma metálica. El esquema del estudio se muestra en la Figura 2.1.

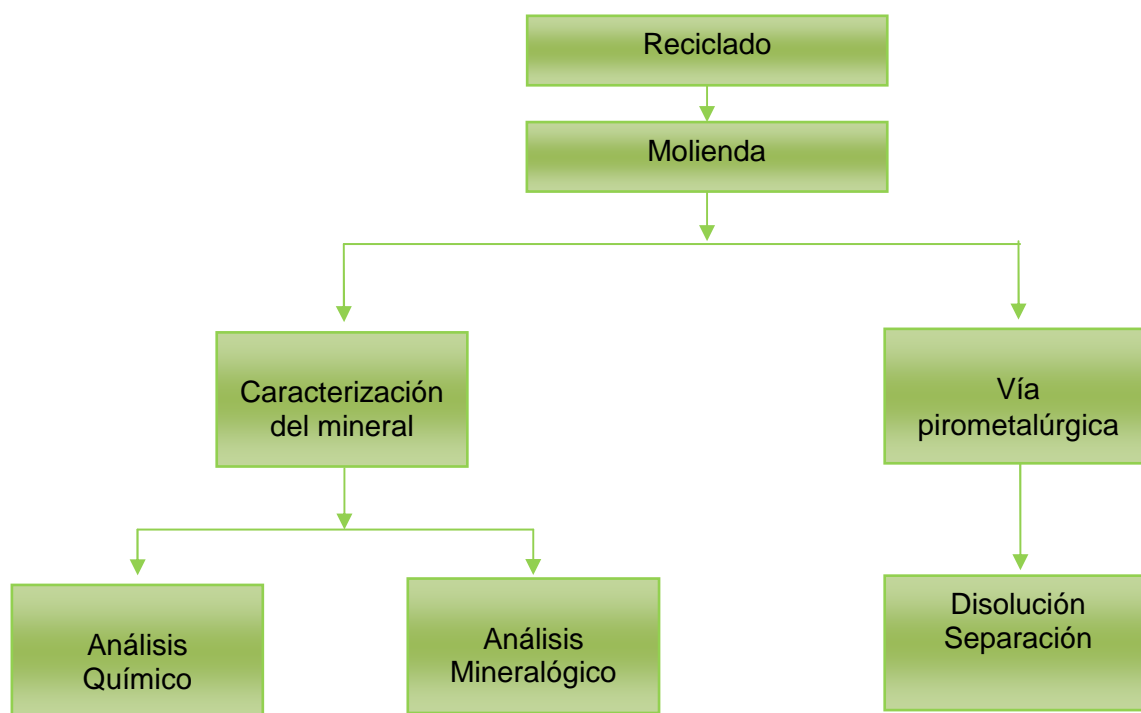


Figura 2.1: Esquema del método empleado en los ensayos de recuperación

2.1 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA Y MINERALÓGICA DEL MATERIAL

La caracterización del material se realizó para determinar los compuestos metálicos y no metálicos que conforman los convertidores catalíticos con el que se va a trabajar, e incluyen análisis químicos, tales como absorción atómica y ensayo al fuego, análisis mineralógicos y difracción de rayos X.

El convertidor catalítico agotado fue preparado a un tamaño de partícula menor a 2 mm., con un empleo de un circuito cerrado en seco y clasificación que constó de un molino de mandíbulas (Marcy 4x6, 5hp), que fue alimentado con un tamaño 5 a 10 cm. El producto obtenido es heterogéneo y puesto que no es muy duro se lo pasa directamente por el clasificificador donde se obtiene un tamaño de partícula de menor 0.5 cm., el mismo que fue alimentado a un molino de rodillos de fabricación nacional de 3 hp y a un tamiz vibratorio acoplado a un motor Leroy Somer tipo LS80L1 de 0,25 kW, que fue abastecido con el mineral obtenido a la salida del molino de rodillos, como se indica la Figura 2.2.

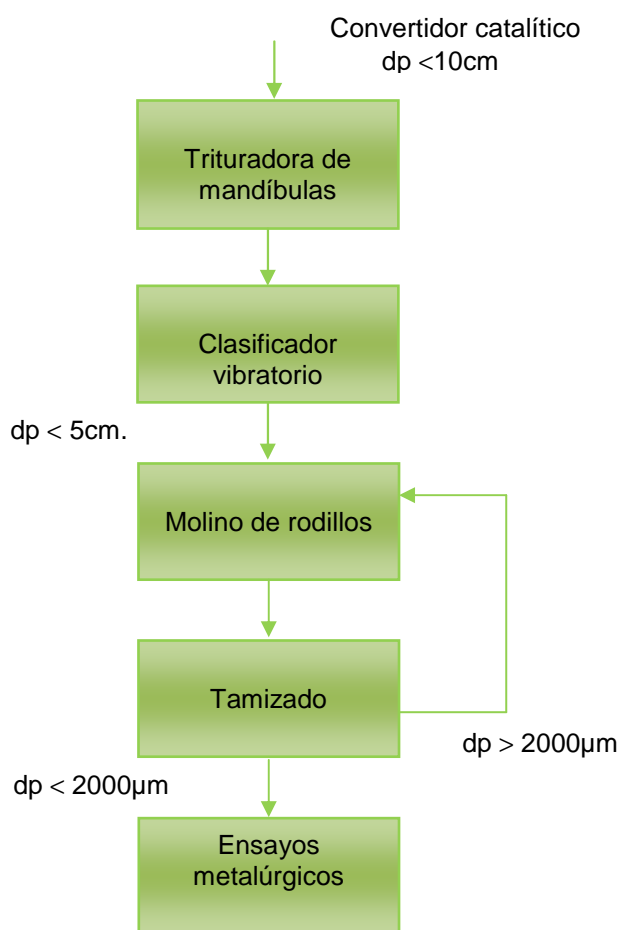


Figura 2.2: Esquema del método de molienda en seco y clasificación del material

El material de tamaño inferior a 2 mm se empleará para diversos ensayos.

2.1.1 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA

La valoración del contenido de platino, paladio y rodio fue realizado con el empleo del método que se lo utiliza para los metales preciosos oro y plata el ensayo al fuego. Para la fundición y copelación fue utilizada la mufla eléctrica Sepor que posee una cámara de 61x61x66 cm y que trabaja dentro de un rango de 0-1100 °C.

El ensayo a fuego se realizó de la siguiente manera:

- Pesar 30 g de convertidor catalítico usado, previamente calcinado y homogenizar la muestra con la carga fundente que consta en el Anexo I ficha N°1. Colocar en un crisol de 270 g de capacidad. Los componentes de la carga fundente la presentamos en la Figura 2.3.
- Fundir la muestra a 960 °C.
- En la lingotera cónica verter el contenido del crisol.
- Esperar que la muestra se enfríe (10 min, aproximadamente) y desmoldarla de la lingotera, se obtiene un cono en el cual se observan dos fase la metálica y la fase escoria.
- Separar la fase metálica de la fase escoria con un martillo y colocar la fase metálica en la copela caliente.
- Copelar la fase metálica a 960 °C y pesar el metálico resultante.
- Aplicar disgregación ácida al metálico resultante.
- Leer en absorción atómica utilizando un espectrofotómetro Perkin Elmer modelo AAnalyst 300 , el cual tiene un límite de detección de 0.01 ppm.

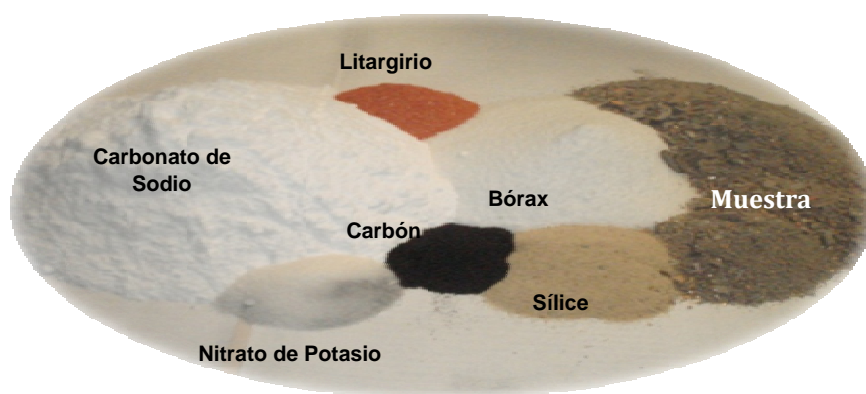


Figura 2.3: Muestra de catalizador y componentes de la carga fundente

2.1.2 DETERMINACIÓN DE LOS COMPUESTOS MINERALÓGICOS

Para el análisis de difracción de rayos x se utilizó 100 g de convertidor catalítico pulverizado en un pulverizador Rotary Cup Mill Bleuler-Mill a 1000 RPM, y luego se tomó una cantidad de 1 g de material para ubicarla en un porta muestras y así pasar al difractómetro de rayos X Siemens, modelo D8ADVANCE, el programa Diffrac Plus para cualificación y cuantificación. El límite de detección del equipo empleado es del 1% para compuestos de cristalización definida.

2.1.3 ALTERNATIVA PIROMETALÚRGICA

2.1.3.1 Preparación de la muestra

2.1.3.1.1 Operación de reducción de tamaño

Se aplicó la reducción de tamaño debido a que los catalizadores de los automóviles contienen un soporte metálico, su superficie se encuentra impregnada con una resina que contiene los elementos metálicos nobles, el cual mide aproximadamente 20–30 cm. Como el material es blando se utilizó un martillo para reducir el tamaño del catalizador aproximadamente a 5–10 cm de arista máxima. Para que el material este apto para mezclarlo con la carga fundente para pasar a la fusión, el diámetro de partícula debe ser menor a 2mm. Este proceso consta de las siguientes etapas.

- A. **Trituración Primaria.** Se realizó en trituradora de mandíbulas (Marcy 4x6, 5 hp), como se observa en la Figura 2.4, a la cual ingresó el material con un tamaño de 10 cm de arista máxima. El producto obtenido es heterogéneo, puesto que no es un material muy duro se lo pasa a un clasificador vibratorio con abertura correspondiente a 0.5 cm, en donde el producto obtenido pasa en el 100%.



Figura 2.4: Trituradora de mandíbulas

B. **Clasificación I.** En tamiz vibratorio, Universal 24"x36", una sola malla de 0.5 cm.

– ., opera con el material seco y divide la carga en dos productos: un rechazo con tamaño de partícula mayor a 0.5 cm. Y un pasante con tamaño inferior a 0.5 cm.

C. **Molienda en Seco.** Se usó un molino de rodillos de fabricación nacional, 10" x 6", 3 hp., como se indica en la Figura 2.6, en este proceso se trabajó con el material proveniente del clasificador (C), la salida puede ser regulada entre (2.5 - 5) mm., este producto se lo lleva a una segunda clasificación en el tamiz vibratorio con tamaño de partícula de 2 mm (malla N° 16), el cual está indicado en la Figura 2.6, el rechazo que corresponde a un tamaño de partícula superior a 2 mm se lo llevó nuevamente al molino de rodillo con el fin de que todo el material pase la malla N° 16 (2mm) , lo cual se consigue por pasadas sucesivas del rechazo del tamiz, por el molino de rodillos.



Figura 2.5: Molino de rodillos y clasificador vibratorio

2.1.3.2 Pretratamientos de secado y tostación del convertidor catalítico

Se utilizó una mufla eléctrica con un orificio para el control del ingreso de aire a la misma, marca Sepor, como se indica en la Figura 2.6, cuya cámara tiene 61x61x66 cm. y puede operar con temperaturas de 22 – 960 °C.



Figura 2.6: Fundición en un horno eléctrico

Al convertidor catalítico se sometió a un proceso de secado y tostación durante 1 hora a 600 °C, con el fin de eliminar la humedad y los residuos de aceite que son productos de la combustión incompleta del motor contaminando el convertidor y por ende interfieren en el proceso de recuperación. A continuación en la Figura 2.7, se muestra la comparación del convertidor catalítico tostado y sin tostar.



Figura 2.7: Convertidor catalítico sin pretratamiento y con pretratamiento.

Después de los pretratamientos de reducción de tamaño, secado y tostación se tiene lista la muestra para someterla a los diferentes ensayos.

2.2 OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE FUNDICIÓN

El objetivo de la optimización del proceso de fusión consiste en determinar la cantidad de carga fundente óptima que genere la mayor obtención de los metales preciosos: paladio, platino y rodio.

Para optimizar el proceso de fundición se realizó varias pruebas modificando la carga fundente, así como también variando la cantidad de convertidor catalítico.

Estas pruebas se realizaron en dos tipos de horno: mufla eléctrica que opera 960° C y el horno a gas que alcanza 1100 °C.

2.2.1 OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA FUNDENTE

2.2.1.1 Pruebas inicial para definir la cantidad de muestra a utilizarse en la fusión utilizando un horno eléctrico.

Para la determinación de la cantidad de muestra (convertidor catalítico) adecuada en el proceso de fusión. Se preparó la muestra reducción de tamaño, secado y tostado, siguiendo el procedimiento descrito en la alternativa pirometalúrgica.

Procedimiento:

- Se realizó tres pruebas con diferente cantidad de muestra: 20, 30 y 60 gramos, variando la carga fundente con se observa en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Prueba inicial para definir la cantidad de muestra para el proceso de fusión variando las cantidades de muestra y carga fundente a 960°C por 1h.

Carga fundente	N° prueba		
	2	3	4
Muestra (g)	20	30	60
Bórax (g)	45	50	75
NaCO ₃ (g)	30	35	50
PbO (g)	70	80	90
KNO ₃ (g)	3	5	7
C (g)	4	5	6

- Se introdujo la muestra previamente secada y tostada, la carga fundente experimental, en un crisol de arcilla.
- En la mufla eléctrica marca Sepor, se sometió al crisol a una temperatura de fundición de 960 °C, durante una hora.
- Se procedió al colado del crisol en una lingotera cónica, con lo se obtuvo un régulo portador de los metales preciosos con se muestra en la Figura 2.8.
- Se sometió al proceso de copelación, dando como resultado un metálico que consiste en una aleación de platino, paladio y rodio.



Figura 2.8: Colado en una lingotera cónica

2.2.1.2 Pruebas para optimizar la carga fundente usando un horno eléctrico.

A. Variación de las cantidades de bórax y carbonato de sodio manteniendo constantes los demás componentes de la carga fundente usando un horno eléctrico.

Una vez establecida la cantidad de muestra inicial con la que se va a realizar las pruebas con la carga fundente, se procedió a variar las cantidades de carbonato de sodio y bórax.

Procedimiento:

- Se prepararon 3 diferentes cargas fundentes con 60, 65, y 70 g de bórax y 40, 45 y 50 g de carbonato de sodio, manteniendo constante los demás componentes de la carga fundente como se presentan en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Variación de las cantidades de bórax y carbonato de sodio manteniendo constantes los demás componentes de la carga fundente a 960°C por 1h

Carga fundente	N° prueba			
	5	6	7	8
Muestra (g)	30	30	30	30
Bórax (g)	60	65	70	70
NaCO ₃ (g)	40	45	50	50
PbO (g)	80	80	80	80
KNO ₃ (g)	5	5	5	3
C (g)	5	5	5	5

- Se introdujo la muestra previamente secada, tostada con la carga fundente experimental, en un crisol de arcilla.
- En un horno eléctrico marca Sepor, se sometió al crisol a una temperatura de fundición de 960 °C, durante una hora.
- Se procedió al colado del crisol en una lingotera cónica, con lo se obtuvo un régulo portador de los metales preciosos.
- Se sometió al proceso de copelación, dando como resultado un metálico que consiste en una aleación de platino, paladio y rodio.

B. Variación de la cantidad de carbonato de sodio manteniendo constantes los demás componentes de la carga fundente en un horno eléctrico

Procedimiento:

- Se realizó la variación de la cantidad de carbonato de sodio, se aumentó la cantidad de bórax a 75 g y se mantuvo constante los demás componentes de la carga fundente experimental variando, como se observa en la Tabla 2.3.

Tabla 2.3. Variación de la cantidad de carbonato de sodio manteniendo constantes los demás componentes de la carga fundente a 900°C durante 1 h.

Carga fundente	N° prueba		
	9	10	11
Muestra (g)	30	30	30
Bórax (g)	75	75	75
NaCO ₃ (g)	50	60	60
PbO (g)	80	80	80
KNO ₃ (g)	5	5	5
C (g)	5	5	5

- Se siguió el procediendo descrito en la ítem A.

C. Variación de la cantidad de bórax manteniendo constante los demás componentes de la carga fundente usando un horno eléctrico

Una vez establecida la cantidad de muestra inicial y la cantidad óptima de carbonato de sodio con la que se va a realizar las pruebas con la carga fundente, se procedió a variar las cantidades de bórax como se presenta en la Tabla 2.4.

Tabla 2.4: Variación de la cantidad de bórax manteniendo constantes los demás componentes de la carga fundente a 960°C por 1h.

Carga fundente	N° prueba		
	8	9	13
Muestra (g)	30	30	30
Bórax (g)	70	75	50
NaCO ₃ (g)	50	50	50
PbO (g)	80	80	50
KNO ₃ (g)	3	5	5
C (g)	5	5	5

- Se siguió el procediendo descrito en la ítem A.

D. Pruebas para optimizar la carga fundente agregando sílice como nuevo componente la carga fundente usando un horno eléctrico

Se realizó otra prueba añadiendo sílice en la carga fundente y suprimiendo el nitrato de potasio, la carga fundente que se utilizó en esta prueba se muestra en la Tabla 2.5.

Tabla 2.5: Carga fundente con nuevo componente sílice a 960°C por 1h.

Carga fundente	N° prueba	
	15	16
Muestra (g)	30	30
Bórax (g)	30	30
NaCO ₃ (g)	90	90
PbO (g)	50	50
KNO ₃ (g)	-	-
C (g)	3	3
SiO ₂ (g)	50	50

- Se siguió el procediendo descrito en la ítem A.

2.2.2 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE FUNDICIÓN USADO UN HORNO A GAS.

Se realizó esta prueba usando un horno tipo a gas que llega aproximadamente a 1100°C.

2.2.2.1 Variación de la carga fundente en un horno a gas

2.2.2.2 Ensayo N°1

- Se determinó la carga fundente experimental variando en cantidad: (Muestra, bórax, carbonato de sodio, litargirio, nitrato de potasio y carbón), como se muestra en la Tabla 2.6, durante 45 minutos, en un horno tipo gas a 1100°C

Tabla 2.6: Carga fundente para el horno tipo a gas a 1100°C durante 45 min.

Componentes	Cantidad (g)
Muestra	100
Bórax	167
Carbonato de sodio	167
Litargirio	70
Nitrato de potasio	17
Carbón	10

- Se introdujo la muestra previamente secada y tostada con la carga fundente experimental, en un crisol de grafito que es el adecuado para el horno a gas como se muestra en la Figura 2.9.



Figura 2.9: Crisol de grafito y de un horno tipo a gas

- En el horno a gas, se sometió al crisol a una temperatura de fundición de alrededor de 1100 °C, durante 45 minutos.
- Se procedió al colado del crisol en una lingotera cónica, con lo se obtuvo un régulo portador de los metales preciosos.
- Se sometió al proceso de copelación en la mufla eléctrica a 950 °C, dando como resultado un metálico que es una aleación de platino, paladio y rodio.

2.2.2.3 Ensayo N°2

- Se aumentó la cantidad de muestra y de carga fundente debido a que la capacidad del crisol es para una mayor cantidad de muestra. Se determinó la carga fundente experimental variando en cantidad: (Muestra, bórax, carbonato de sodio, litargirio, nitrato de potasio, carbón y sílice), como se presenta en la Tabla 2.7, durante 45 minutos, en un horno tipo gas a 1100°C

Tabla 2.7: Carga fundente adecuada para el crisol de grafito a 1100°C

Componentes	Cantidad (g)
Muestra	200
Bórax	100
Carbonato de sodio	300
Litargirio	300
Nitrato de potasio	10
Carbón	5
Sílice	200

- Se siguió el procediendo descrito en el Ensayo N°1.

2.2.2.4 Ensayo N°3

- Se determinó la carga fundente experimental variando en cantidad: (Muestra, bórax, carbonato de sodio, litargirio, nitrato de potasio, carbón y sílice), como se enlista en la Tabla 2.8, durante 45 minutos, en un horno tipo gas a 1100°C.

Tabla 2.8: Carga fundente adecuada para el crisol de grafito.

Componentes	Cantidad (g)
Muestra	200
Bórax	200
Carbonato de sodio	400
Litargirio	100
Nitrato de potasio	15
Carbón	10
Sílice	50

- Se siguió el procediendo descrito en el Ensayo N°1.



Figura 2.10: Foto de la obtención del regulo en un horno a gas.

2.2.3 OPTIMIZACIÓN DEL SECADO Y LA TOSTACIÓN DEL CONVERTIDOR CATALÍTICO EN EL PROCESO DE FUNDICIÓN

En las pruebas anteriores a las muestras de convertidores catalíticos se las sometió a un tratamiento previo de secado y tostado, para comparar la influencia de estos pretratamientos en la recuperación del metálico se realizaron algunas pruebas adicionales con la muestra sin pretratamientos.

Procedimiento:

- Se usó 200g de muestra sin secar y tostar, la fusión se la realizó con la carga fundente de la prueba N° 19 que es la óptima, a la cual se la presenta en la Tabla 2.9, durante 60 minutos, en un horno tipo gas a 1100°C

Tabla 2.9: Recuperación del metálico con la muestra sin tostar.

Componentes	Cantidad (g)
Muestra sin tostar	200
Bórax	200
Carbonato de sodio	400
Litargirio	100
Nitrato de potasio	15
Carbón	10
Sílice	50

- Se siguió el procediendo descrito en el Ensayo N° 1.

2.3 OPTIMIZACIÓN DE LOS PROCESOS DE DISOLUCIÓN Y PRECIPITACIÓN SELECTIVA DE LOS METALES PRECIOSOS

2.3.1 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE DISOLUCIÓN

2.3.1.1 Tratamiento previo a la disolución del metálico

1) Tratamiento con plata metálica previo a la disolución del metálico

Con la carga fundente óptima determinada de los ensayos anteriores, se varió por tres ocasiones la cantidad de plata empleada como colector, como se muestra en la Tabla 2.10.

Tabla 2.10: Carga fundente con plata metálica a 960⁰C por 1h.

Componentes	P1	P2	P3
Muestra (g)	30	30	30
Nitrato de potasio(g)	5	5	5
Bórax(g)	75	75	75
Carbonato de sodio(g)	60	60	60
Litargirio(g)	80	80	80
Carbón(g)	5	5	5
Plata(g)	0,204	0,402	0,603

- Se introdujo la muestra previamente secada y tostada con la carga fundente experimental, en un crisol de arcilla.
- En la mufla eléctrica marca Sepor, se sometió al crisol a una temperatura de fundición de 960 °C, durante una hora.
- Se procedió al colado del crisol en una lingotera cónica, con lo se obtuvo un régulo portador de los metales preciosos.
- Se sometió al proceso de copelación, dando como resultado una aleación de platino, paladio, rodio y plata, como se observa en la Figura 2.11.
- Se determino el peso del metálico de aleación platino, paladio y rodio.
- Se disolvió el metálico con una solución de ácido nítrico.

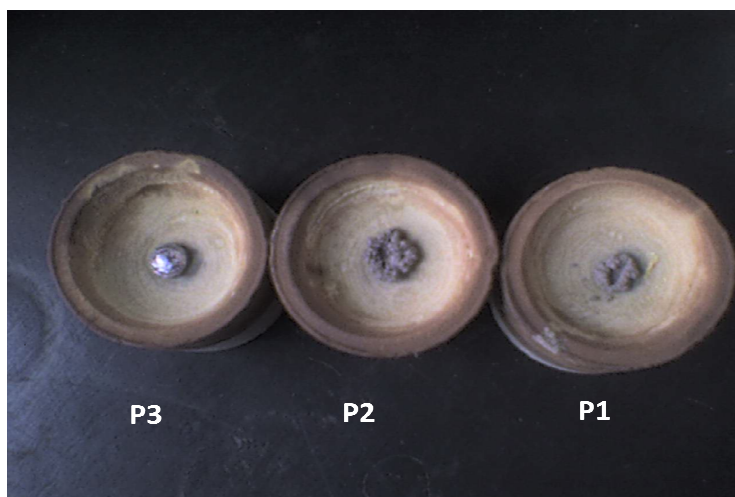


Figura 2.11: Ensayo al fuego usando plata.

2) Tratamiento con una solución de nitrato de plata previo a la disolución del metálico

Con la mejor carga fundente determinada de los ensayos anteriores, se varió por tres ocasiones la cantidad de solución de nitrato de plata empleada, como se observa en la Tabla 2.11.

Tabla 2.11. Carga fundente con una solución de nitrato de plata a 960°C por 1 h.

Componentes	N1	N2	N3
Muestra (g)	30	30	30
Nitrato de potasio(g)	5	5	5
Bórax(g)	75	75	75
Carbonato de sodio(g)	60	60	60
Litargirio(g)	80	80	80
Carbón(g)	5	5	5
Nitrato de plata(mL)	20	40	60

Procedimiento

- Se introdujo la muestra previamente secada y tostada con la carga fundente experimental, en un crisol de arcilla.
- En la mufla eléctrica marca Sepor, se sometió al crisol a una temperatura de fundición de 960°C , durante una hora.

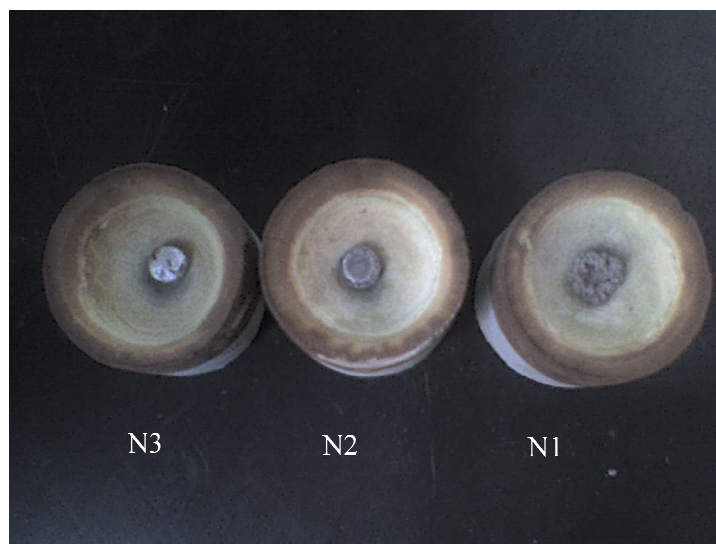


Figura 2.12: Ensayo al fuego usando con una solución del nitrato de plata

- Se procedió al colado del crisol en una lingotera cónica, con lo se obtuvo un régulo portador de los metales preciosos.
- Se sometió al proceso de copelación, dando como resultado una aleación de platino, paladio, rodio y plata, como se observa en la Figura 2.12.
- Se determino el peso del metálico de aleación platino, paladio y rodio.
- Se disuelve el metálico en ácido nítrico.

2.3.1.2 Métodos usados en la optimización del proceso de disolución

Para la disolución de la aleación se realizó varios ensayos en los que se utilizó oxidantes tales como: ácido nítrico, ácido clorhídrico, agua regia, ácido sulfúrico, sales de yoduro de amonio, bromuro de amonio y fusión alcalina.

2.3.1.3 Disolución con oxidantes: ácido nítrico y agua regia

En la optimización del proceso de disolución se varió las concentraciones de ácido nítrico y agua regia, con el fin de determinar la concentración óptima con el mayor porcentaje de platino, paladio y rodio en la solución.

Procedimiento:

- Se laminó el metálico en un mortero de pistilo, evitando la pérdida de los mismos.
- Se colocó en un tubo de ensayo el metálico laminado y se atacó con ácido nítrico, este proceso se realizó para tres muestras a diferentes concentraciones, como se indica en la Tabla 2.12, se calentó a baño maría, y se determinó cual es la concentración óptima en la que se obtuvo mayor cantidad de paladio disuelto.

Tabla 2.12: Variación de la concentración de ácido nítrico para la optimización del método de oxidantes.

Muestras N°	HNO ₃ (%)
1	92
2	50
3	33

- Se separó el sólido de la solución mediante filtración, obteniéndose una solución (S₁) la misma que se envía a analizar por absorción atómica, y un sólido (P₁).
- Se lavó y se secó el sólido insoluble (P₁).
- El sólido (P₁) se disolvió con agua regia (L₁), a diferentes concentraciones como se indica en la Tabla 2.13. La cual se analizó por adsorción atómica.

Tabla 2.13: Variación de la concentración de agua regia para la optimización del método de oxidantes.

Muestras N°	Agua Regia (%)
1	92
2	46
3	31

- Se analiza el sólido por difracción de Rayos X.

1. Patente de extracción de metales de platino, paladio y rodio.

El objetivo de este método es la extracción de los metales como el platino, paladio y rodio de los catalizadores de autos usados y catalizadores de refinación de

petróleo, usando una solución lixiviación que contiene sales de amonio, sales halogenadas, ácido sulfúrico. Tal como se explica a continuación

a) Reactor cerrado

La nueva tecnología para la extracción de los metales del grupo del platino está basada en sales halogenadas confinadas en un reactor cerrado.

Procedimiento:

- Se reduce el catalizador a un tamaño de partícula de 2 mm.
- Se pesa tres diferentes muestras de catalizador usado: 0,5; 1.0 y 1,5 gramos.
- Colocar en un autoclave herméticamente cerrado el catalizador, yoduro de amonio, bromuro de amonio y ácido sulfúrico como se muestra en la Tabla 2.14. con las siguientes condiciones, a una presión de 87 psi, y con agitación constante de 400 rpm. El autoclave y su contenido llega a una temperatura de 200°C por 1 hora.

Tabla 2.14: Componentes utilizadas para la dilución de las muestras en un reactor cerrado a 200° C por 1h.

COMPONENTES	1	2	3
Catalizador (g)	0,5	1	1,5
Agua(g)	3,950	3,950	3,950
Ácido sulfúrico(g)	0,167	0,167	0,167
Bromuro de amonio (g)	0,300	0,300	0,300
Yoduro de amonio (g)	0,010	0,300	0,010

- Luego del tratamiento el autoclave es enfriado y abierto. El contenido del autoclave esta a un PH de 0.8.
- La solución es separada del sólido por filtración. La recuperación del platino, paladio y rodio es evaluada por el contenido de metales que se encuentran en la solución usando Absorción Atómica.

b) Reactor abierto

Este ensayo es para la recuperación de los metales usando una solución lixiviación que contiene sales de amonio, sales halogenadas, ácido nítrico, ácido clorhídrico y ácido fluorhídrico.

Procedimiento:

- Se reduce el catalizador a un tamaño de partícula de 2 mm.
- Se coloca las cantidades de reactivos como se muestra en la Tabla 2.15. en un vaso de precipitación de 1 litro.

Tabla 2.15: Componentes utilizadas para la dilución de las muestras en un reactor abierto a 90°C a 1h.

Componentes	Cantidad
Catalizador	50 (g)
NH ₄ Br	20 (g)
NH ₄ I	10 (g)
HF	5 (mL)
HNO ₃	5 (mL)
HCl	5 (mL)
H ₂ O	400 (mL)

- La reacción ocurre a 90°C durante 1 hora.
- La solución es separada del sólido por filtración. La recuperación del platino, paladio y rodio es evaluada por el contenido de metales que se y el sólido es analizado por ensayo al fuego para confirmar la recuperación final.

2. Fusión alcalina

Este ensayo es para la recuperación de los metales preciosos usando fusión alcalina. El tratamiento es el siguiente:

- En un crisol de carbono, dentro del cual se colocó el metálico previamente laminado y 1,5 g de hidróxido de sodio, a esta mezcla se la fundió con un mechero.
- Se enfría el crisol, y se pesa 3 g de peróxido de sodio, se funde hasta que el líquido dentro del crisol tome una coloración rojiza.

- Se enfría el crisol de carbono y se sumerge en una solución de ácido clorhídrico de concentración 1:1, se saca el crisol de la solución.
- Se añade ácido nítrico en caliente, hasta que termine la reacción.
- Se afora la solución y se analiza en absorción atómica, resultados obtenidos se reportan en ANEXO IV ficha N°5.
- Se pesa el residuo sólido.



Figura 2.13: Fusión alcalina en un crisol de carbón

2.3.2 OPTIMIZACIÓN DE LOS PROCESO DE SEPARACIÓN DEL PLATINO, PALADIO Y RODIO

La optimización para la precipitación selectiva de los metales preciosos parte de la mejor dilución obtenida experimentalmente. La primera parte procede hacer una serie de reacciones a modo de marcha analítica para aislar cada uno de los metales de la aleación.

Procedimiento

A. Separación del paladio

- Se parte del proceso de dilución óptimo del metálico con ácido nítrico.
- Se precipita a la solución óptima con clorato de sodio. El ensayo se repite tres veces variando la cantidad de reactivo precipitante como se enlista en la Tabla 2.16.

Tabla 2.16: Variación del peso del NaClO_3 para cada una de las muestras.

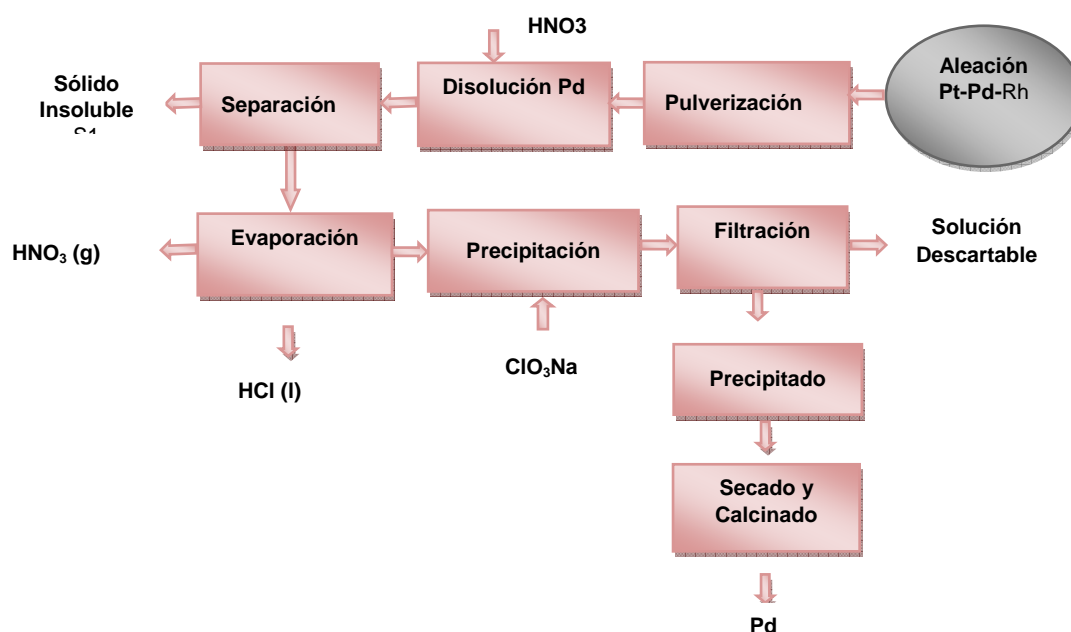
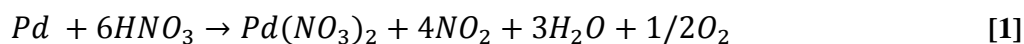
Muestra N°	NaClO_3 (g)
1	0,524
2	0,695
3	1,051

- Se filtra a la solución separando el precipitado del filtrado, se desecha el filtrado.
- Se seca el precipitado a 45°C .
- Se funde el precipitado usando como metal colector al plomo.
- Se pesa el metálico de paladio.

A continuación se presenta el diagrama de bloques en la Figura 2.14, que representa la marcha analítica de dilución y precipitación del paladio

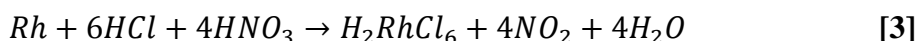
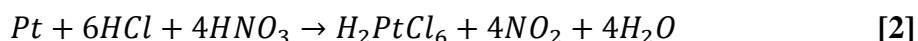
2.3.2.1.1 Aislamiento

Paladio. La disolución del paladio se realiza mediante ácido nítrico concentrado con la siguiente reacción.

**Figura 2.14:** Diagrama de bloques de la disolución y precipitación del paladio

2.3.2.2 Separación del platino y rodio

- Al residuo sólido sobrante de la dilución con ácido nítrico, se le ataca con agua regia, (mezcla de soluciones concentradas de ácido clorhídrico y nítrico), obteniéndose un residuo metálico y una disolución que contiene los ácidos complejos $H_2[PtCl_6]$ y $H_2[RhCl_6]$, que se representa en las ecuaciones: [2] y [3].



- A la solución que contiene los ácidos complejos se evapora el HNO_3 a sequedad en una plancha de calentamiento a $80^\circ C$.
- Se añade HCl en exceso en proporción de (1: 3) con agua destilada.
- Se diluye con suficiente cantidad de agua, y se calienta sin llegar a hervir y se agrega cloruro de amonio en cantidad suficiente para precipitar el platino. Se repite tres veces el ensayo variando la cantidad de reactivo precipitante como se enlista en la Tabla 2.17., el cual precipita como un complejo de platino llamado cloroplatinato de amonio. El precipitado de platino es amarillo, la reacción que lo representa es la siguiente:

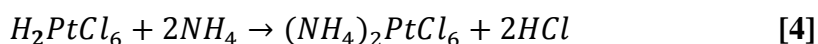
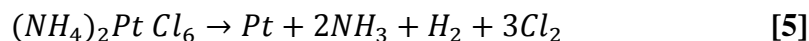


Tabla 2.17. Variación del peso del $CINH_4$ para cada una de las muestras.

Muestra N°	$CINH_4$ (g)
1	0,376
2	0,418
3	0,524

- Se verifica que todo el platino ha precipitado añadiendo a la solución más cloruro de amonio.
- Se filtra, se lava con una solución de cloruro amonio al 10%, hasta que las aguas de lavado sean incoloras.

- El precipitado obtenido se seca y luego se calcina a 900°C obteniendo el platino en forma metálico como se expresa en la ecuación [5]:



- A la solución filtrada, se evapora llevando a la solución casi a sequedad y luego se agrega ácido clorhídrico químicamente puro, se repite esta operación nuevamente hasta consistencia de jarabe.
- Se neutraliza el jarabe con una solución de hidróxido de sodio.
- Se adiciona volúmenes iguales de la solución de cloruro de bario y carbonato de sodio, conteniendo 90 y 36 gramos por litro, respectivamente (se forma una suspensión de carbonato de bario).
- Rápidamente la solución se calienta y se hierve por 3 o 4 minutos.
- El precipitado de hidróxido de rodio formado, se filtra y se lava repetidas veces con una solución de cloruro de sodio al 2%.
- El residuo que ha quedado y el papel filtro se retorna al vaso original y se digesta con ácido clorhídrico hasta la disolución completa; luego se diluye y filtra.
- Se calienta la solución a 60°C por unos 30 minutos; simultáneamente se pasa una corriente de hidrogeno sulfurado, para precipitar el rodio como sulfuro de rodio.
- Finalmente se filtra, lava, seca y calcina a 800°C.

A continuación se presenta el diagrama de bloques en la Figura 2.17 que representa la marcha analítica de dilución y precipitación del platino y rodio.

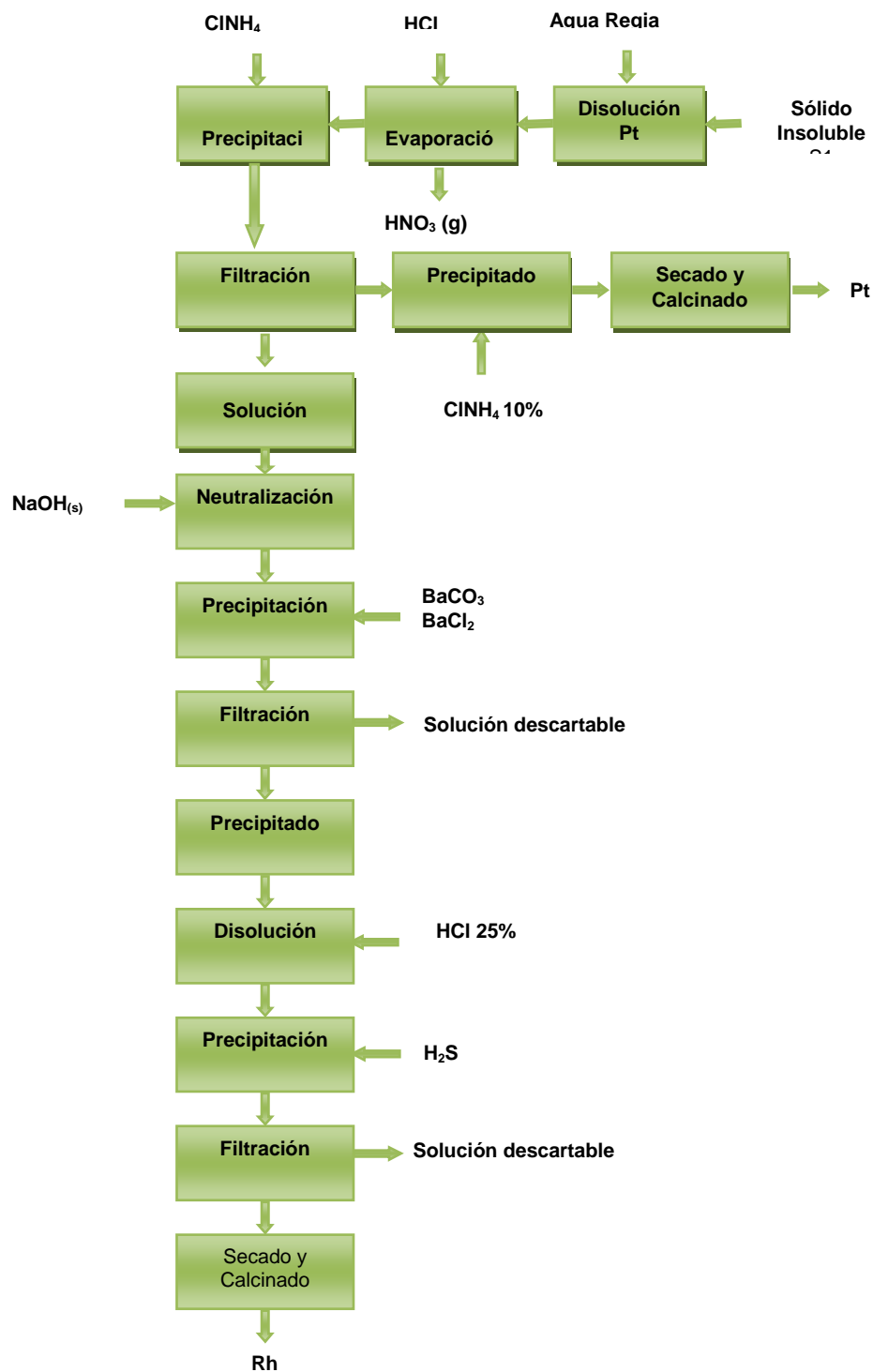


Figura 2.15: Diagrama de bloques de la disolución y precipitación del platino y rodio

3 RESULTADOS Y DISCUSIÓN

El presente estudio tiene como propósito la determinación de las condiciones óptimas, a nivel laboratorio, de la recuperación de platino, paladio y rodio de los convertidores catalíticos agotados de los automóviles.

A continuación se presentan y se discuten los resultados obtenidos de la caracterización química y mineralógica, las recuperaciones, así como logradas en la fase de experimentación de la fusión, disolución y precipitación de los metales preciosos.

3.1 CARACTERIZACIÓN DEL MATERIAL

En esta investigación, la composición química y mineralógica son siempre aspectos críticos, razón por la cual el presente trabajo de investigación empieza con la caracterización del material. Esta información es de esencial importancia para establecer el proceso de recuperación de los metales preciosos del convertidor catalítico.

3.1.1 DETERMINACIÓN DE LA COMPOSICIÓN QUÍMICA

Del análisis químico realizado para por ensayo al fuego, se destacó que el contenido de platino, paladio y rodio es de: 853,6 ppm para el platino, 635,6 ppm para el paladio y 256,6 ppm para el rodio respectivamente, como se muestra la tabla 3.1. Estos resultados no son similares a los datos bibliográficos: 900 ppm de platino, 300 ppm de paladio, 150 ppm de rodio (Han, 2007).

Esto sucede debido a que es una muestra es heterogénea, porque es mezcla de varios tipos de convertidores catalíticos usados en diferentes marcas de automóviles.

Tabla 3.1: Resultado de la composición química del convertidor catalítico por ensayo al fuego y absorción atómica.

ELEMENTO	CONTENIDO	
	[ppm]	% en peso
Pt	853,6	48,6
Pd	635,6	36,2
Rh	256,5	14,6

3.1.2 IDENTIFICACIÓN DE LOS COMPUESTOS MINERALÓGICOS

El análisis por difracción de Rayos X precisó el contenido de los principales minerales presentes en el convertidor catalítico, como lo indica la Tabla 3.2.

Tabla 3.2: Resultado de la composición mineralógica del convertidor catalítico establecida mediante análisis por difracción de Rayos X.

MINERAL	FÓRMULA	CONTENIDO (%)
Cordierita	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	64,0
Coesita	SiO_2	27,0
Annite	$KFe_3AlSi_3O_{10}(OH)_2$	9,0

Los resultados obtenidos revelaron que el componente mayoritario del convertidor catalítico es básicamente un silicato, siendo básicamente la cordierita la que se encuentra en mayor porcentaje.

El análisis reporta la ausencia de sulfuros, de calcopirita, pirrotita, pirita, arsenopirita compuestos que pueden alterar la fusión, por tal motivo no es necesario tostar la muestra antes de la fusión para que los sulfuros puedan descomponerse en óxidos o volatilizarse.

3.2 OPTIMIZACIÓN DE LAS VARIABLES DE FUSIÓN

3.2.1 OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA FUNDENTE EN UN HORNO ELÉCTRICO.

3.2.1.1 Pruebas iniciales para definir la cantidad de muestra a utilizarse en la fusión

Las primeras pruebas que se realizan son para decidir la cantidad de muestra que se va utilizar durante el proceso de fusión. Para esto se realiza tres pruebas con diferente cantidad de muestra y carga fundente como se muestra en la Tabla 2.2, que se encuentran en la sección 2.2.1.1 en el capítulo anterior, de las cuales se obtuvo los siguientes resultados que están presentados en la Tabla 3.3 y Anexo I.

Tabla 3.3: Resultados de las pruebas iniciales para definir la cantidad de muestra para el proceso de fusión

	No prueba		
Resultados	2	3	4
Muestra (g)	20	30	60
Peso metálico (g)	0,06048	0,09042	0,15779
g metálico/g catalizador	0,00302	0,00301	0,00263

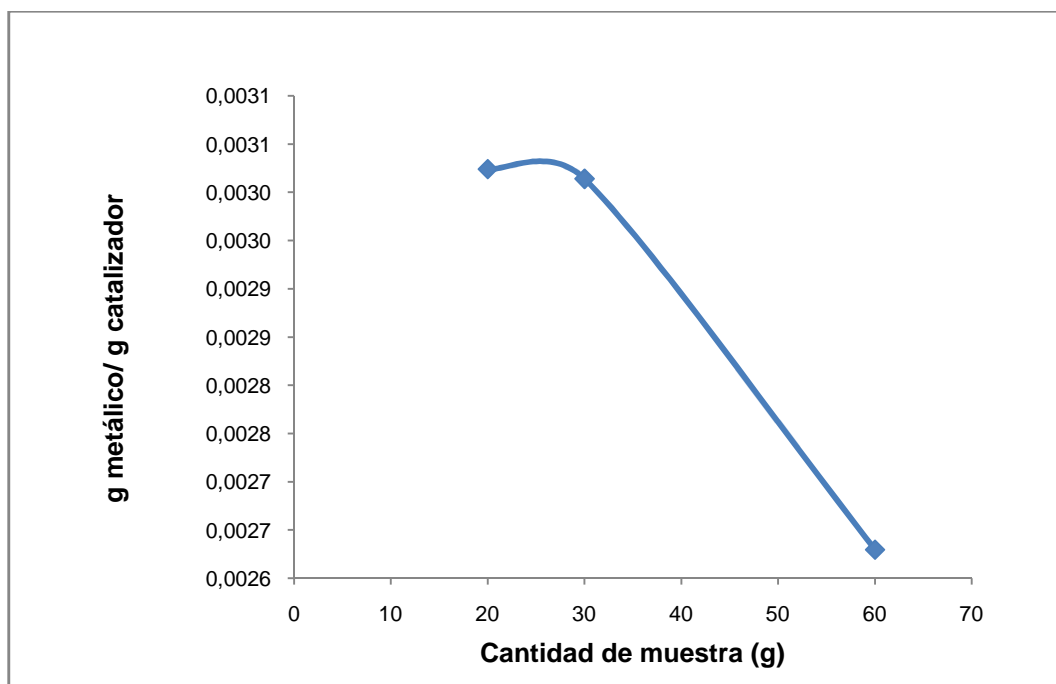


Figura 3.1: Pruebas iniciales para definir la cantidad de muestra para el proceso de fusión

Analizando la Figura 3.1 las pruebas con 20 y 30 g de convertidor catalítico la recuperación que presentan dichas muestras es notable, mientras que para la prueba que contiene 60g de muestra se observa claramente que existe una pérdida en la recuperación, porque la carga fundente no es la adecuada y no es posible aumentar la cantidad de carga fundente porque excedería la capacidad del crisol. Por lo tanto se escogió para las pruebas subsiguientes se realizaran con la cantidad de 30g de convertidor catalítico.

3.2.1.2 Pruebas para optimizar la carga fundente variando las cantidades de bórax y carbonato de sodio

Una vez escogida la cantidad de la muestra inicial, se determinó la carga fundente, variando las cantidades de bórax y carbonato de sodio manteniendo constante el resto de elementos de la carga fundente litargirio, carbón y nitrato de potasio.

Tabla 3.4: Resultados de las pruebas variando las cantidades de bórax y carbonato de sodio.

Componentes	No prueba			
	5	6	7	8
Muestra(g)	30	30	30	30
Bórax(g)	60	65	70	70
NaCO ₃ (g)	40	45	50	50
Peso metálico (g)	0,09055	0,08516	0,10205	0,09717
g metálico/g catalizador	0,00302	0,00284	0,00340	0,00324

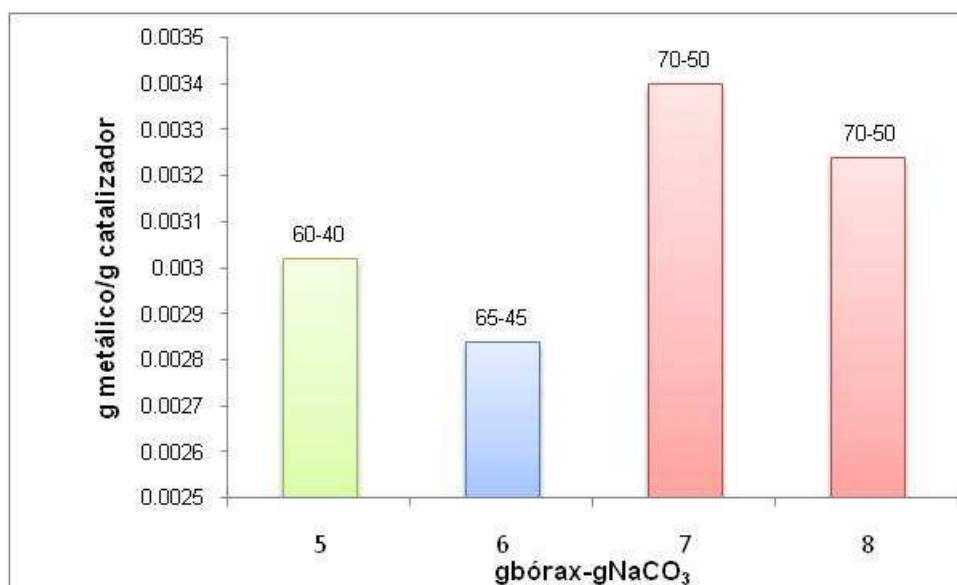
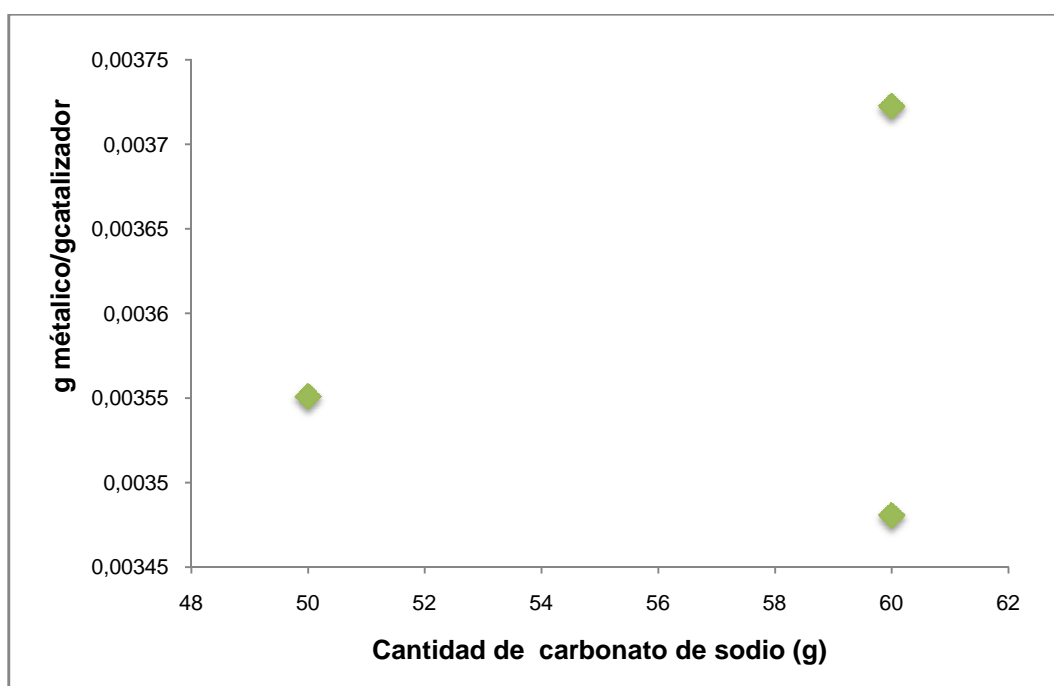


Figura 3.2: Variación de las cantidades de bórax y carbonato de sodio de la carga fundente

En esta prueba variamos la cantidad de bórax y carbonato de sodio manteniendo constante el resto de carga fundente. En la Figura 3.2 analizamos las pruebas 5,6 y 7, donde se aumento progresivamente las cantidades de bórax y carbonato de sodio. En la prueba 7 se obtuvo la mejor recuperación 0.00340 g metálico/g catalizador. Para confirmar se realiza la prueba 8 con las mismas condiciones de la prueba 7 donde se observa una recuperación de 0.00324 g metálico/gcatalizador, con un porcentaje de error 4%, esto se debe a que la muestra de catalizador es heterogénea.

Tabla 3.5: Resultados de las pruebas variando las cantidades carbonato de sodio.

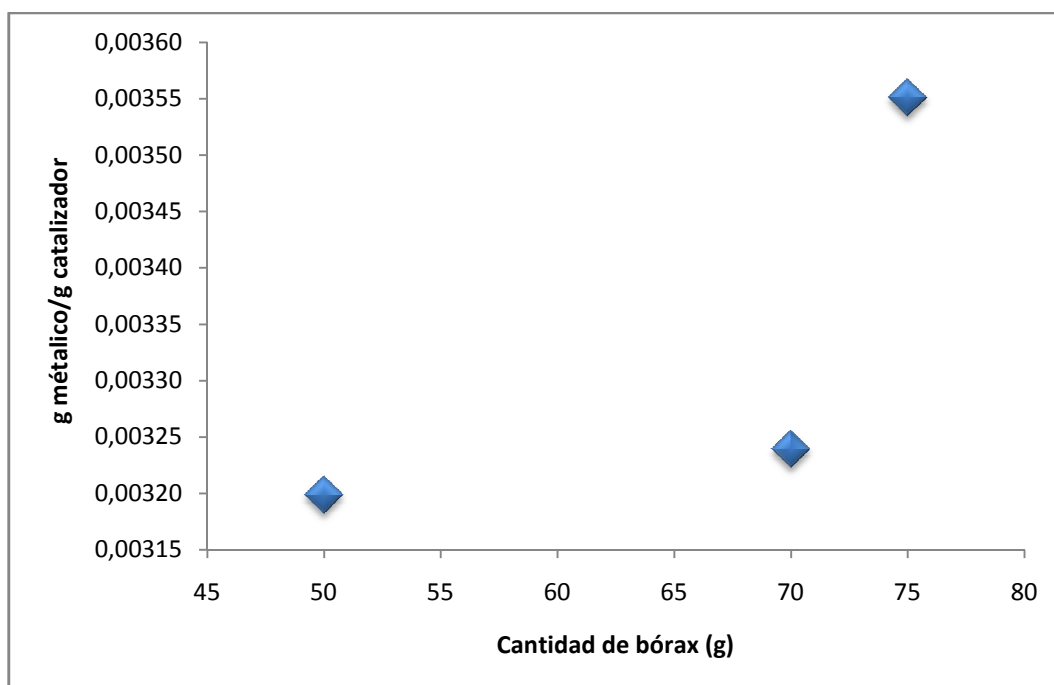
Componentes	N° prueba		
	9	10	11
Bórax (g)	75	75	75
NaCO₃ (g)	50	60	60
Peso metálico (g)	0,10652	0,11167	0,10441
g metálico/g catalizador	0,00355	0,00372	0,00348

**Figura 3.3:** Variación de la cantidad carbonato de sodio en la carga fundente.

En esta prueba variamos la cantidad de carbonato de sodio, trabajamos con 75 g. de bórax y se mantiene constante el resto de los componentes de la carga fundente, en los resultados presentados en la tabla 3.5. Analizamos las pruebas 9 y 10 observamos que la mayor recuperación se obtuvo con 60 g. de carbonato de sodio. Sin embargo en la prueba en duplicado se realiza para confirmar el valor obtenido de recuperación del metálico, en la Figura 3.3 observamos que la recuperación disminuye en un 7%, lo que se puede interpretar preliminarmente que las cantidades mayores a 50 g. de carbonato de sodio no ayuda a mejorar la recuperación del metálico.

Tabla 3.6: Resultados de las pruebas variando la cantidad de bórax

Componentes	N° prueba		
	13	8	9
Bórax (g)	50	70	75
NaCO₃ (g)	50	50	50
Peso metálico (g)	0,09595	0,09717	0,10652
g metálico/g catalizador	0,00320	0,00324	0,00355

**Figura 3.4:** Variación de la cantidad bórax en la carga fundente.

En estas pruebas variamos la cantidad de bórax, trabajamos con 50 g de carbonato de sodio y el resto de carga fundente se mantiene constante. En el Figura 3.4 se observa que cuando usamos 50 y 70 g de bórax no hay un aumento considerable en la recuperación del metálico. Pero cuando se trabaja con 75 g el bórax se tiene una mejor apreciación de la variación de la recuperación del metálico y observa que al aumentar la cantidad de bórax aumento la recuperación del metálico.

3.2.1.3 Pruebas para optimizar la carga fundente agregando sílice como nuevo componente de la carga fundente

En estas pruebas se utiliza a la sílice como nueva componente, para analizar el comportamiento dentro de la carga fundente. En las pruebas 15 y 16 existe un nuevo componente en la carga fundente la sílice, en los resultados mostrados en la Tabla 3.7. Se compara la recuperación del metálico de la prueba 9 la cual obtuvo la mayor recuperación y comparamos con las pruebas 15 y 16. En la Figura 3.5 se observa al aumentar los 50 g de sílice existen pérdidas en la recuperación del metálico. Esta adición del nuevo componente no es beneficiosa para la recuperación de los metales preciosos.

Tabla 3.7: Resultados de las pruebas variando agregando sílice como nuevo componente de la carga fundente

Componentes	N° prueba		
	9	15	16
KNO₃	5	-	-
C	5	3	3
SiO₂	-	50	50
Peso metálico	0,10652	0,08989	0,09244
g metálico/g catalizador	0,00355	0,00300	0,00308

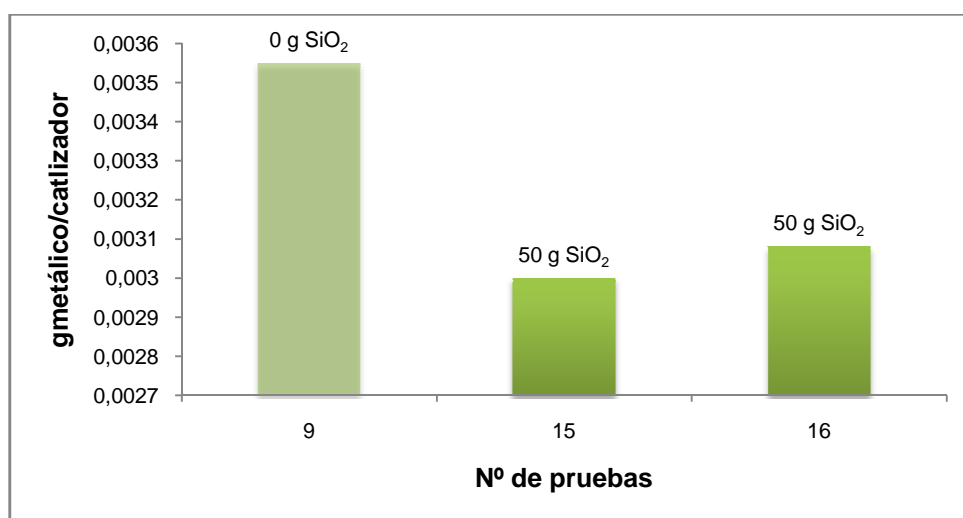


Figura 3.5. Comportamiento de la recuperación del metálico al añadir sílice como nuevo componente de la carga fundente

No todas las pruebas realizadas se discuten en esta sección sin embargo se la incluyen en el Anexo II.

La carga fundente óptima fue determinada de manera experimental y consistió de los elementos descritos en la Tabla 3.8, que reporta un alto contenido de litargirio, el óxido de plomo al combinarse con el carbono tiene la propiedad de coleccionar a los metales preciosos y raros, el nitrato de potasio se descompone en nitrito de potasio y libera oxígeno. El carbonato de sodio es un componente muy importante por que al descomponerse en óxido de sodio y dióxido de carbono, los mismos que bajan el punto de fusión, rompen estructuras y además agita la reacción debido a la producción de CO_2 , el bórax tiene un aporte de 75 g el mismo que actúa como agente limpiador de la fundición por su exceso de óxido de boro y ayuda a escorificar los óxidos metálicos. La muestra fue previamente calcinada.

Tabla 3.8: Carga fundente óptima para el horno tipo mufla a temperatura de 950°C por 1 hora.

	Número de prueba
Carga fundente	9
Muestra (g)	30
Bórax (g)	75
NaCO_3 (g)	50
PbO (g)	80
KNO_3 (g)	5
C (g)	5
SiO_2 (g)	-
Resultados	
Peso metálico (g)	0,10652
g metálico/g catalizador	0,00355

3.2.2 OPTIMIZACIÓN DE LA CARGA FUNDENTE USADO UN HORNO A GAS.

Para la optimización de la carga fundente en un horno a gas se realiza nuevas pruebas aproximadamente a 1100°C. Se usa un crisol de grafito que tiene la propiedad de resistir altas temperaturas y la capacidad del crisol es de 10 Kg, por lo que se trabaja con cantidades de carga fundente superiores a las pruebas anteriores.

3.2.2.1 Variación de la carga fundente (horno a gas)

En esta sección se prueba con dos cantidades de muestras diferente para 100 y 200 g, las cuales se van a fundir con diferentes cantidades de carga fundente. Las mismas que se presentan en la Tabla 3.9.

Tabla 3.9: Carga fundente para el horno tipo a gas.

Componentes	Nº prueba	
	17	18
Muestra (g)	100	200
Bórax (g)	167	100
NaCO ₃ (g)	167	300
PbO (g)	70	300
KNO ₃ (g)	17	10
C (g)	10	5
SiO ₂ (g)	--	50
Peso metálico (g)	0,28920	0,35154
g metálico/g catalizador	0,002892	0,00176

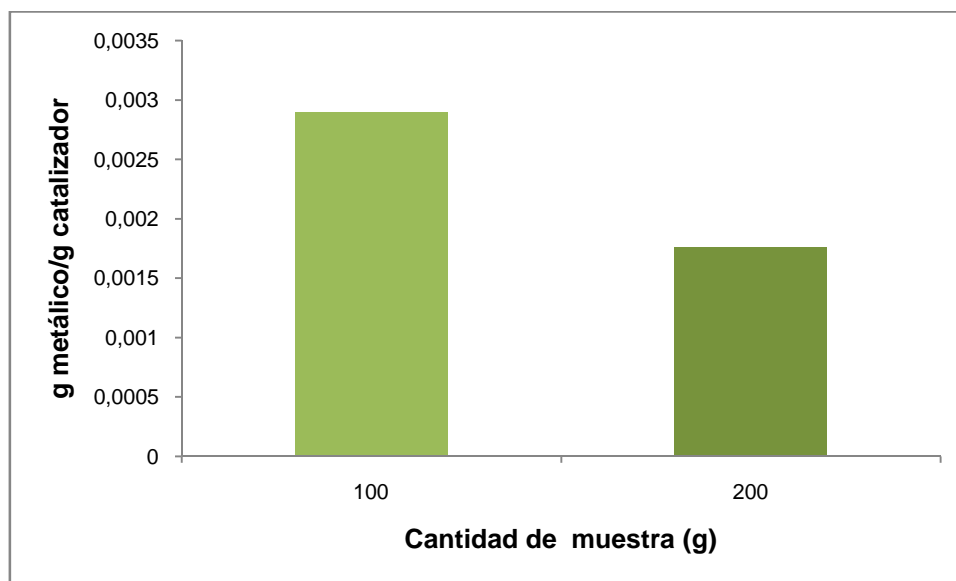


Figura 3.6: Recuperación del metálico con diferentes cantidades de muestra y carga fundente a una temperatura de 1100°C

En la Figura 3.6, se observa que para 100 g de muestra la recuperación es mayor, pero debido a que la capacidad del crisol es para mayor cantidad de carga fundente se realizan pruebas para optimizar la carga fundente para 200 g de muestra.

Tabla 3.10: Comparación de la recuperación del metálico entre la prueba N°9 y las pruebas N° 17 y 18

Resultados	N° prueba		
	9	17	18
Peso metálico (g)	0,10652	0,28920	0,35154
g metálico/g catalizador	0,00355	0,00289	0,00176

Se comparan las pruebas N° 9, 17 y 18. La prueba N° 9 (carga fundente óptima) se realiza con 30g observamos en la Tabla 3.10, que tiene mayor recuperación, la prueba N° 17 se trabajo con 100 g de muestra presenta una recuperación del metálico que es de 0.28920 g metálico/ g catalizador. Por lo cual aumentamos la cantidad de muestra y carga fundente, el resultado de esta prueba no es satisfactorio por que la recuperación disminuye como se muestra en la Figura 3.6, pero las siguientes pruebas se trabajara con 200 g de muestra de convertidor catalítico porque esta cantidad es la adecuada para trabajar con el crisol de grafito.

Las siguientes pruebas se las realiza con el fin de tener una mayor recuperación del metálico. Se trabaja variando la cantidad carga fundente y se mantiene constante la cantidad de convertidor catalítico (200 g). Para las pruebas N°18, 19, 20 y 21 los resultados son presentados en la Tabla 3.11.

Tabla 3.11: Optimización de la carga fundente para el horno tipo a gas.

Resultados	Número de prueba				
	17	18	19	20	21
Peso de metálico	0,28920	0,35154	0,74826	0,79344	0,70905
g metálico/g catalizador	0,00289	0,00176	0,00374	0,00397	0,00355

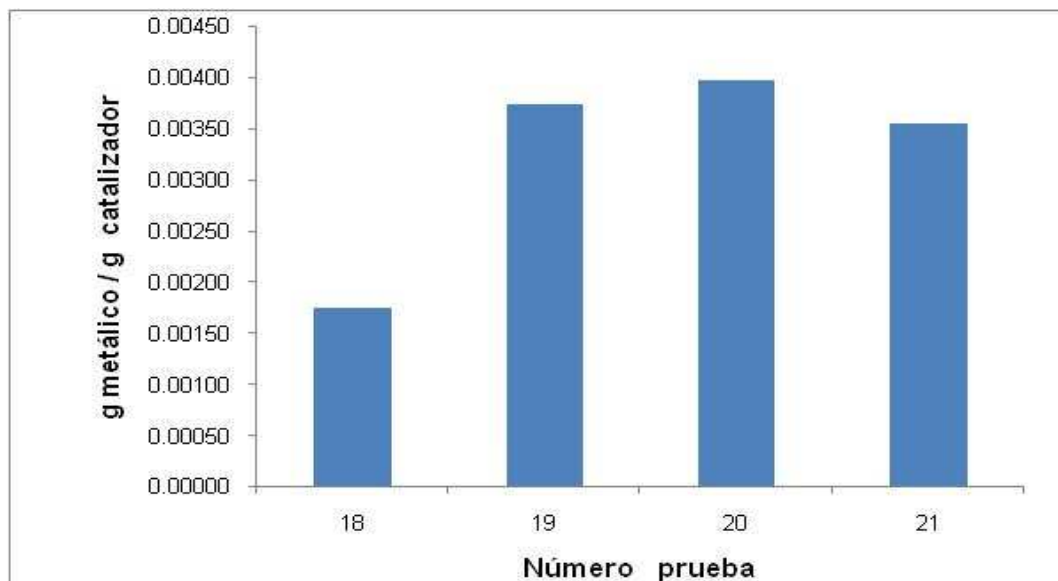


Figura 3.7: Recuperación del metálico con 200g de muestra y al aumentar la cantidad de carga fundente y con una temperatura de 1100°C

En el ensayo N° 3 de la sección 2.2.2.1 se optimizó la cantidad de carga fundente para 200 g de muestra en el horno a gas. En la Figura 3.7 se puede apreciar claramente que en las pruebas 19 y 20 hay mayor recuperación obteniendo un metálico de un peso 0.0037413 g de metálico/g de catalizador para la prueba 19 y para la prueba 20 se obtuvo 0.0039672 g de metálico/g de catalizador

En la ensayos N° 2 y 3 desarrollados en la sección 2.2.2.1, se observa a la sílice como un nuevo componente en la carga fundente se utiliza para operar a altas temperaturas y donde se requiera buena resistencia al calor, es un buen refractario, a diferencia de la variación de la carga fundente en una mufla eléctrica se observa que la cantidad de catalizador, bórax, carbonato de sodio, litargirio y nitrato de potasio se incrementan en relación del doble o triple del valor de los componentes de la carga fundente con el ensayo en un horno a gas, la recuperación del metálico es mayor. Se debe tomar en cuenta que la escoria presenta óxidos generalmente de SiO_2 , silicatos, boratos, fosfatos, arseniatos, carbonatos, óxidos covalentes que dan lugar en estado sólido a redes tridimensionales. En el caso de la sílice cada átomo de silicio está ligado a cuatro átomos de O, y cada átomo de oxígeno está ligado a dos átomos de silicio para dar lugar a una estructura tetraédrica, como se indica en la Figura 3.8

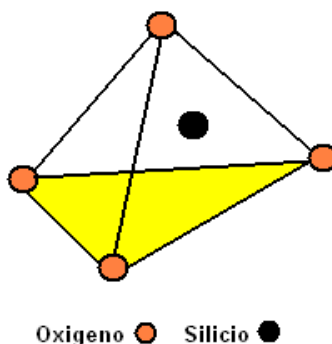


Figura 3.8: Tetraedro de los silicatos compuesto por oxígeno y silicio.

Cuando están fundidos, la red tridimensional se mantiene, pero sufre una cierta distorsión lo que causa un incremento en la viscosidad ($> 10^5$ cp). Cuando la sílice entra en contacto con el sodio rompe su estructura formando silicatos de sodio el mismo que baja el punto de fusión entre 700-900°C.

Los equilibrios termodinámicos que suceden el momento de la fusión entre la fase escoria y la fase metálica condicionan la selectividad y recuperación de el o los metales de interés. La determinación que ayude a evitar pérdidas de metales preciosos en la escoria será aquella que en el equilibrio esté de tal manera que no haya particiones de metales preciosos en la fase escoria, para esto se debe considerar las propiedades en la escoria: Fusibilidad, viscosidad, densidad, basicidad y poder oxidante o reductor.

3.2.3 OPTIMIZACIÓN DEL SECADO Y LA TOSTACIÓN DEL CONVERTIDOR CATALÍTICO EN EL PROCESO DE FUNDICIÓN

Se determinará la influencia del secado y tostación en el peso de la aleación platino, paladio y rodio obtenido del proceso de fusión.

A continuación se presenta en la Tabla 3.12, los resultados de la recuperación del metálico sin pretratamiento de secado y tostación.

El resultado de la recuperación de los metálicos con el convertidor catalítico sin secar y sin tostar, la mejor recuperación fue la prueba 24 en la que se obtuvo 0.00368 gmétalico/gcatalizador.

Tabla 3.12: Recuperación del metálico sin el tratamiento previo de calcinación.

N° prueba	Muestra sin tostar y sin secar				
	22	23	24	25	26
Peso metálico (g)	0,68380	0,70918	0,73580	0,65404	0,00014
g metálico/g catalizador	0,00342	0,00355	0,00368	0,00327	0,00350

En la Tabla 3.13 se presenta los resultados obtenidos de la recuperación del metálico y comparamos entre la prueba N° 20 la cual está sometido a un tratamiento de secado y tostación previo a la fusión y la prueba N° 24 en la cual se realizó la fusión sin ningún tipo de pretratamiento, observamos que la muestra con los pretratamientos hay una mayor recuperación del metálico. En la Figura 3.9, se muestra claramente que los pretratamientos de secado y tostado si influye en la recuperación del metálico.

El secado es operación encargada de eliminar la humedad que está presente en el material de estudio. Para realizarlo es preciso suministrar el calor necesario, que es el calor latente de vaporización del agua, y eliminar el vapor de agua formado, a partir de la humedad del sólido, con objeto de mantener en menor valor la tensión de vapor de agua que rodea al sólido húmedo. Si el gradiente calórico aumenta, más rápidamente pasa el calor al agua y mayor será la cantidad de agua evaporada en un tiempo dado. Por ello es importante y ventajoso realizar el secado a altas temperatura.

La tostación se efectúa dentro de un horno por intercambio calórico entre gases calientes y la mena húmeda. Estos gases calientes pueden ser gases de escape de otro proceso u originados por la combustión de un combustible.

Estas dos operación se la realiza con el fin de eliminar la humedad y los residuos de hidrocarburos no combustionados que se encuentran presentes en las muestras de los convertidores catalíticos, con muestras con tratamientos previos se realizaron varios ensayos al fuego para determinar en cuál de ellos se obtiene la más alta recuperación.

Tabla 3.13: Comparación de la recuperación del metálico con y sin el tratamiento previo de secado y tostación

	*CP	*SP
N° prueba	20	24
Peso metálico (g)	0,79344	0,73508
g metálico/g catalizador	0,00397	0,00368

* CP= muestra previamente secada y tostada
 SP= muestra sin secar y tostar

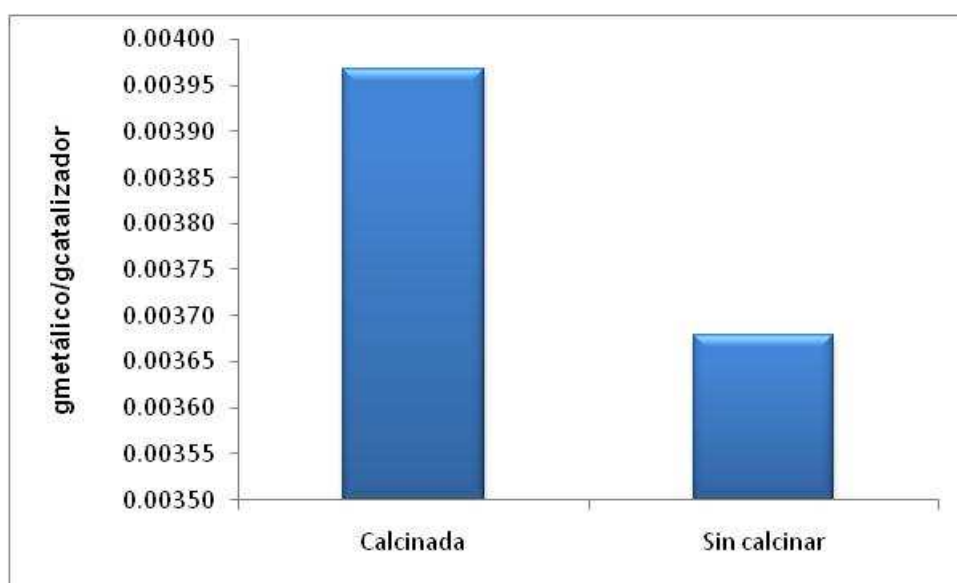


Figura 3.9: Comparación de la recuperación de los metálicos entre una muestra con pretratamientos y la otra sin pretratamientos

3.3 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE DISOLUCIÓN Y PRECIPITACIÓN SELECTIVA DE LOS METALES PRECIOSOS

3.3.1 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE DISOLUCIÓN

3.3.1.1 Tratamiento previo a la disolución del metálico

1) Tratamiento con plata metálica previo a la disolución del metálico

Para mejorar la disolución debido a que los metales preciosos son de difícil disolución, se añadió plata metálica como parte de la carga fundente. Se realizan tres pruebas con diferentes pesos de plata metálica y se obtienen los siguientes resultados que se presentan en la tabla 3.14.

Tabla 3.14: Peso del metálico usando plata como componente adicional de la carga fundente

Prueba	Peso metálico (g)	gmetálico /gcatalizador
P ₁	0,12811	0,00427
P ₂	0,15312	0,00510

El resultado en la fundición es satisfactorio debido a que la plata es un buen colector de los metales preciosos y se obtuvo una buena recuperación. Al metálico que se obtiene en este proceso, se lo trata con una solución de ácido nítrico y agua regia para determinar su solubilidad.

En el tratamiento con la solución de ácido nítrico se obtiene una solución verdosa y un residuo sólido (S₁). A S₁ se ataca con agua regia. Se observa al inicio de la reacción de disolución como un burbujeo que se da alrededor de sólido. Conforme continua la reacción de disolución, aparece un precipitado de cloruro de plata que causa interferencia con la disolución y se lo tendría que redissolver posteriormente por lo que se desecha este procedimiento.

2) Tratamiento con una solución de nitrato de plata previo a la disolución del metálico

El tratamiento con una solución de nitrato de plata. En la Tabla 3.15, se reporta valores muy bajos de peso de la aleación de plata, platino, paladio y rodio, que incluso no se pudieron detectar indicando que no existe colección de los metales preciosos. Estos resultados permiten ver que el nitrato de plata no es un buen colector, por lo que no se recomienda usar una solución, ya que posiblemente interfiere en el proceso de colección de los metales preciosos en el proceso de fundición.

Tabla 3.15: Resultados de las prueba usando nitrato de plata como tratamiento previo a la disolución.

Prueba	Peso plata (g)	Peso aleación (g)	Peso metálico (g)
N ₁	0,45156	0,49411	0,04225
N ₂	0,90313	0,69320	<0,0001
N ₃	1,35470	1,01971	<0,0001

3.3.1.2 Métodos usados en la optimización del proceso de disolución

3.3.1.2.1 Disolución con oxidantes: ácido nítrico y agua regia

A continuación se presentan los resultados de la disolución de los metales preciosos: platino, paladio y rodio cuando se varía la concentración de ácido nítrico y agua regia.

Tabla 3.16: Porcentajes de paladio, platino y rodio disueltos en ácido nítrico.

Muestra N°	HNO ₃ (%)	Pd (%)	Pt (%)	Rh (%)	Sólido Disuelto (%)
1	92	97,82	1,2	0,9	33,01
2	50	97,88	1,15	0,95	29,33
3	33	98,05	1,01	0,93	29,12

Tabla 3.17: Porcentajes de paladio, platino y rodio disueltos en agua regia.

Muestra	Agua Regia (%)	Pd (%)	Pt (%)	Rh (%)	Sólido Disuelto (%)
1	92	1,89	94,54	3,57	66,99
2	46	5,24	90,48	4,29	58,81
3	31	31,24	65,03	3,37	47,24

Como se observa en la Tabla 3.16, la mejor dilución del metálico se determinó cuando el ácido nítrico reporta la máxima concentración del 92%. La disolución del metal en medio ácido (ácido nítrico) va acompañada habitualmente del desprendimiento de óxidos de nitrógeno.

La capacidad de reaccionar el metal en medio ácido depende del valor del potencial de oxidación-reducción de las sustancias reaccionantes cuanto más bajo es el potencial normal de oxidación- reducción, más fácilmente se disuelve el metal en el ácido nítrico. El potencial del paladio es aproximado al del oro (+1.50 V), al ser un potencial de alto valor y positivo, se favorece con ácido fuerte concentrado, lo mismo sucede con la disolución de platino y rodio que poseen valores mas elevados de potencial y es por esta razón que requieren un medio ácido más fuerte como el agua regia, como se enlista en la Tabla 3.17. Los mejores disolventes para las aleaciones son el ácido nítrico y el agua regia, debido a que en el curso de la disolución de los metales en estos ácidos se forman compuestos no volátiles (Skoog, 1997).

Debido a que no existió una disolución total del metálico se desarrollaron otros métodos.

3.3.1.2.2 Otros métodos para disolver los metales preciosos

Este procedimiento se utiliza por que en el método anterior no se obtiene una disolución total del metálico.

a) Reactor cerrado

Para este procedimiento se usa un reactor cerrado que llega una temperatura de 200°C y a altas presiones. Al someter al metálico a la reacción de disolución se obtiene una solución a la cual se analiza por absorción atómica. Los resultados se indican en la

Tabla 3.18. Las concentraciones reportadas en el análisis de absorción atómica son muy bajas, [<0.01(mg/L) para el paladio, <0.1 (mg/L) para el rodio y de 0.1(mg/L) para el platino], lo que determina que este método tampoco funciona para la disolución del metálico.

Tabla 3.18: Resultados de los análisis por absorción atómica en un reactor cerrado a 200°C

Muestra	Pt(mg/l)	Pd(mg/l)	Rh(mg/l)	Color
7	0,1	<0,01	<0,1	Amarillenta
8	0,3	<0,02	<0,1	Transparente
9	0,2	<0,01	<0,1	Amarillenta

b) Reactor abierto

En este procedimiento, no se observan cambios en el tamaño del metálico y la solución que se obtiene es incolora, esto hace pensar que no ocurrió ninguna reacción de disolución por qué no llegó a las condiciones adecuadas para que se complete la reacción.

3.3.1.2.3 Fusión Alcalina

En la fusión alcalina se utilizaron reactivos de disolución como hidróxido de sodio, peróxido de sodio, ácido clorhídrico, ácido nítrico, y agua. En la Tabla 3.19 se indican los resultados del análisis por absorción atómica. Se puede observar una baja disolución del metálico, del orden 34.5 %, que permite establecer que el método de fusión alcalina produce una disolución inferior del metálico comparado con el método de disolución de oxidantes.

Tabla 3.19: Análisis de absorción atómica de las muestras por el método de fusión alcalina

Pt (%)	Pd (%)	Rh (%)	(%) Sólido disuelto
9,9	86,6	3,4	27,7
8,6	87,9	3,5	34,5
9,8	86,5	3,7	26,1

3.3.2 OPTIMIZACIÓN DEL PROCESO DE PRECIPITACIÓN SELECTIVA

3.3.2.1 Precipitación del paladio

Al metálico o aleación de los metales del platino se somete a una digestión previa con ácido nítrico. La solución resultante contiene casi en su totalidad paladio. Para precipitar el paladio, es preciso la volatilización del ácido nítrico, por lo que se calienta la solución y el paladio es precipitado con clorato de sodio. Para optimizar la cantidad de reactivo a utilizarse se hicieron tres pruebas con diferentes cantidades de clorato de sodio, los resultados se muestran en la Tabla 3.20.

Tabla 3.20: Resultados de la optimización de la precipitación del paladio

Pruebas	NaClO₃(g)	Precipitado(g)	Peso del metálico(g)
1	0,52412	0,26231	0,052
2	0,69521	0,32541	0,062
3	1,05121	0,2256	0,041

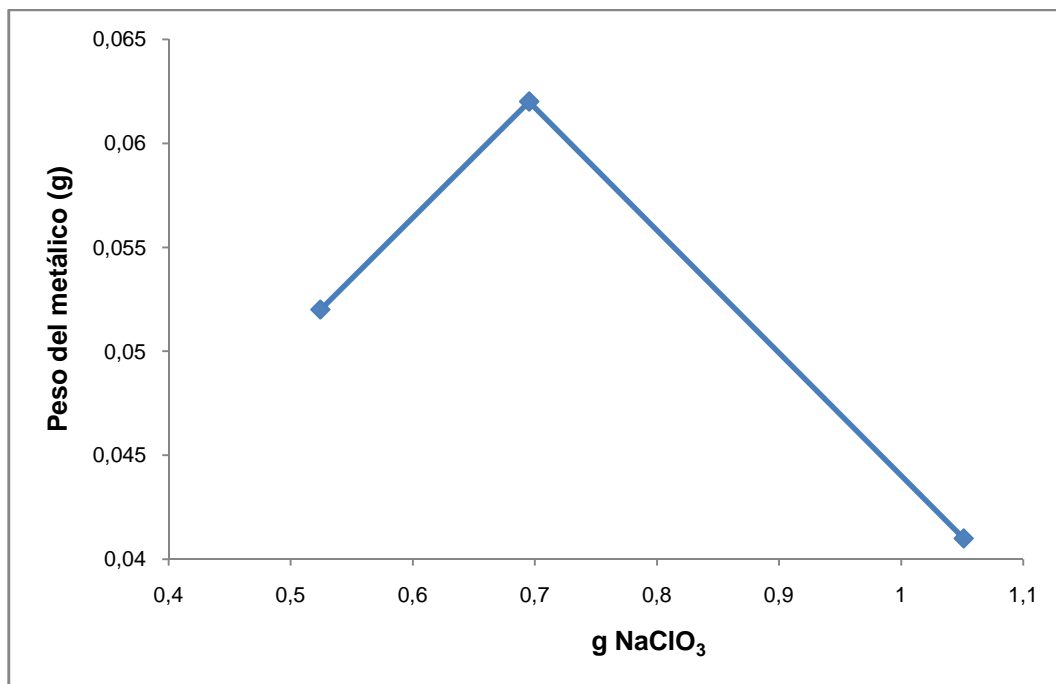


Figura 3.10: Optimización del proceso de precipitación del paladio

Como se observa en la Tabla 3.20 la mayor cantidad de precipitado es 0,32541 g que presentó la prueba N° 2, con una cantidad de reactivo clorato de sodio de 0,69521 g, por la formación del precipitado de color rojo-ladrillo se puede valorar cualitativamente analíticamente la presencia de iones de paladio. Como resultado de estas pruebas se obtuvo partículas grandes y contaminación mínima.

Los factores de una precipitación óptima son:

- ✓ La adición lenta de reactivo precipitante e intensa agitación.
- ✓ Precipitación de disolución caliente.
- ✓ Precipitación en disolución homogénea.
- ✓ El lavado.

En la Figura 3.10 y Tabla 3.20 se observa además que al incrementar la concentración de clorato de sodio, el precipitado se disuelve, el mayor precipitado de paladio obtenido es de 0,062 g cuando se añaden 0,69521 g de clorato de sodio.

3.3.2.2 Precipitación del platino y rodio

Luego de la digestión con ácido nítrico el sólido resultante se digesta con agua regia y la solución resultante contiene aproximadamente el 95% de platino y se procede a precipitación con cloruro de amonio el cual precipita como cloro platinato amónico. Para la optimización de la cantidad de reactivo a utilizarse se realizan cinco pruebas variando la cantidad de cloruro de amonio como se enlista en la Tabla 3.21.

Tabla 3.21: Variación de la optimización de la precipitación del platino

Muestra	NH ₄ Cl (g)	Precipitado (g)	Peso del metálico (g)
1	0,37568	0,16284	0,05428
2	0,41861	0,19593	0,06531
3	0,5235	0,26172	0,08725
4	0,72361	0,26276	0,08731
5	1,01231	0,26299	0,08752

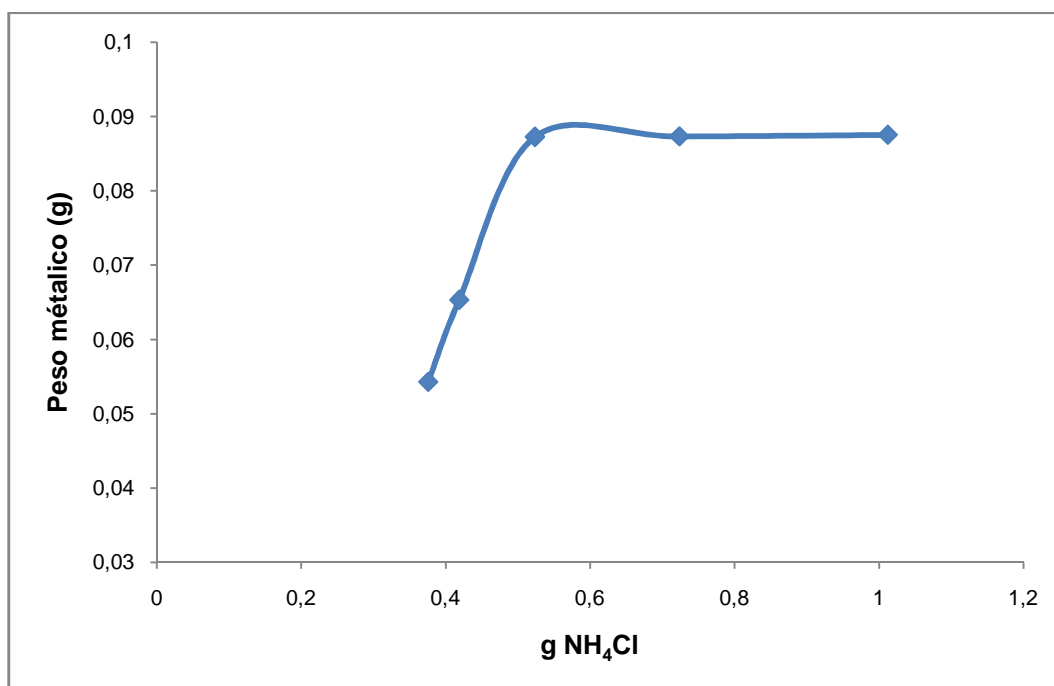


Figura 3.11: Optimización del cloruro de amonio para la precipitación de platino

Por la formación del precipitado de color amarillo se puede juzgar analíticamente la presencia de iones de platino.

Como resultado de la optimización se obtuvo que la muestra N° 3 reportó mayor precipitado de platino con un valor de 0,08725 g, la precipitación se realizó con exceso de cloruro de amonio, para las demás pruebas se observa un comportamiento asintótico, según datos bibliográficos el platino precipita en exceso de cloruro de amonio. En el caso del rodio a la solución filtrada se la analizó por absorción atómica reportando un 3.7% de contenido de rodio (Han, 2007).

Datos de bibliografía sugieren que cuando la solución tenga entre 3.7-20% de rodio es innecesario realizar la marcha analítica de separación del rodio, de esta manera al metálico sobrante se lo definió como rodio (Arias 1996).

La recuperación final se presenta 3.22 en la que se observa que el método por precipitación química es una buena alternativa.

Tabla 3.22. Valores de recuperación del platino, paladio y rodio

	Peso (g)	Recuperación (%)
Pd metálico	0,06231	51,0
Pt metálico	0,08752	48,7
Rh metálico	0,02048	60,0

Comparando con el método de recuperación por electrodeposición que alcanza más del 90% para los tres metales preciosos, en el trabajo se pudo alcanzar la mitad de la recuperación como se detalla continuación para el platino, paladio y rodio, en el método de precipitación selectiva se recuperó 51% para el paladio, alrededor de 50% para el platino y un 60% para el rodio. (Reeze, 1983)

Estos resultados no son óptimos, para ser recomendados para la recuperación de los metales preciosos, pero tenemos que hacer hincapié que por el método pirometalúrgico los resultados de la extracción de los metales preciosos es de aproximadamente 4 Kg de aleación de platino, paladio y rodio por tonelada de catalizador. Con un contenido de platino de 1944 g., de paladio 1448 g. y de rodio 584 g.

4 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 CONCLUSIONES

- La carga fundente experimental que presentó la mayor recuperación se obtuvo en un horno a gas a 1100°C en 45min, en presencia de un alto contenido de carbonato de sodio, bórax, litargirio, sílice, utilizando plomo como colector, cuando se funde 200 g de convertidor catalítico. El contenido de litargirio al combinarse con el carbono colecta a los metales preciosos y raros, el carbonato de sodio se descompone en óxido de sodio y dióxido de carbono, los mismos que bajan el punto de fusión, rompen estructuras y además agita la reacción debido a la producción de CO₂, el bórax actúa como agente limpiador de la fundición por su exceso de óxido de boro.
- La recuperación del metálico fue escasamente beneficiada por los pretratamientos de secado y tostación. La recuperación con el pretratamiento aumentó en un 7 %
- La plata como metal puro es un buen colector de metales preciosos debido a los altos valores de recuperación que se obtuvo; sin embargo interfiere en la disolución del metálico.
- La solución de nitrato de plata no es un buen colector de metales preciosos debido a que el agua presente en la carga fundente interfiere en el proceso de fusión de los metales preciosos disminuye y esto nos da como resultado valores muy bajos de pesos de metálicos.
- En la disolución del metálico por el método de oxidantes; con ácido nítrico al 92% disuelve el 33% del metálico y presenta mayor disolución del paladio en el orden del 97%. El otro lado el metálico al someterse al ataque con agua regia al 92% disuelve el 66% del metálico en estas condiciones se obtiene la máxima disolución del platino del orden 94%.
- La disolución por el método de oxidantes fue deficiente para el rodio, esto se debe a que el rodio se recubre de óxido, que se descompone cuando la temperatura excede 1100°C.

- Se concluye que la optimización de la precipitación del paladio con exceso de clorato de sodio disminuye, la cantidad óptima de clorato de sodio que permite obtener la mayor cantidad de paladio metálico es 0,69521 g, la misma que permite recuperar la mayor cantidad de paladio del orden de 0,062 g.
- En la optimización del platino el peso óptimo del cloruro de amonio es de 0,52350 g, obteniendo así un peso del metálico de 0,08725 g que es independiente a la cantidad de reactivo precipitante en exceso.
- La precipitación selectiva del rodio, es válida para porcentajes de rodio en la solución en el rango de 3.7-20%. En este estudio no se lo pudo realizar debido a que el porcentaje de rodio en la solución fue menor 3.7%
- Las recuperaciones del platino, paladio y rodio en este estudio son del orden 64% para el paladio, 57% para el platino y 40% para el rodio, que no alcanza una eficiencia significativa que no puede ser considerada como una alternativa adecuada para la recuperación de los metales preciosos

4.2 RECOMENDACIONES

- Se podría continuar el trabajo con una fase hidrometalurgica, con el fin de compara que método es el más eficiente en la recuperación de la mayor cantidad de platino, paladio y rodio.
- En el proceso de precipitación selectiva del rodio, se recomienda hacer análisis por absorción atómica de cada una de las soluciones, con el fin de determinar el porcentaje de rodio presente, si éste no está dentro del rango (3.7-20) % en la solución, es innecesario realizar la marcha de precipitación y obtención del rodio.
- Debido a la escases y costo de los metales preciosos, se recomienda realizar un estudio de pre-factibilidad del método de recuperación, con miras a aplicar este proyecto en nuestro país.
- Se recomienda reemplazar la marcha analítica de precipitación selectiva (debido a que el proceso es vulnerable contaminación y pérdidas), por un proceso de deposición electrolítica usando ánodos insolubles, la misma que es menos costosa y que produce un metal más puro y que necesita mayor cantidad de muestra, y es un parámetro de definición para el trabajo a nivel piloto y no de laboratorio.

BIBLIOGRAFÍA

1. Ayres, 1980, "Análisis Químico Cuantitativo", 2da. edición, editorial Harla, New York, pp.193-198.
2. Arias, V., 1996, "Tecnologías de Refinación de los Metales Preciosos", 1era. edición, Universidad de San Marcos, Perú, pp. 167-183.
3. Berl, A., Lunge, D., 1980, "Métodos de Análisis Químico Industrial". 8va. edición, editorial Harla, Alemania, pp. 657-696.
4. Ballester, A., Verdeja L.; Sancho, J., 2001, "Metalurgia Extractiva I", Editorial Síntesis, España, pp.384-400.
5. Castillo, S., Moran, N., 1995, "Convertidores Catalíticos de Automóviles ", <http://digitalcommons.unl.edu/cgi/viewcontent.cgi?article=1004&context=chemenmining> (Mayo, 2007)
6. Chaussin, C. y Hilly, G., 1968, "Metalurgia Elaboración de Materiales" Tomo II, editorial Urmo, S.A, pp. 114-178.
7. Coudurier, L. y Wilkomirsky, I., 1977 "Fundamentos de Los Procesos Metalúrgicos", Escuela de Ingeniería, Universidad de Concepción, Chile, pp.204-216.
8. Droguett, S., 1990, "Elementos de la Catálisis Heterogénea", 1era. edición, editorial Dossat S.A., Madrid , España, pp.89-90.
9. Estructplan Consultora S.A., 2005, "Oxido de Silicio", [http://www.estrucplan.com.mx/boletines/004/SC carburo de silicio.asp](http://www.estrucplan.com.mx/boletines/004/SC%20carburo%20de%20silicio.asp), (Mayo, 2008).

10. Fathi, H., 1970, "Extractive Metallurgy Hidrometallurgy", editorial Extractive Metallurgical office for the United Kingdom, Tucson, Arizona, pp.45-49.
11. Fogler, S., 2001, "Elementos de Ingeniería de las Reacciones Química", 3era. edición, editorial Prentice Hall, Ciudad de México, México, pp. 96-111.
12. Han N., 2007, "Recovery of precious metals", <http://www.unitedstatespatent.com> (Agosto, 2007).
13. Harvey, D., 2002, "Química Analítica Moderna", editorial Mc Graw Hill, España, Madrid, pp. 256-267.
14. Herrera, I., 2005, "Propiedades Químicas y Físicas de los Metales Preciosos", <http://www.iesgaherrera.com/fiqui/platino.pdf> (Junio, 2007)
15. Hougen, "Principios de los Proceso Químicos; Parte III; Cinética y Catálisis", 6tha. edición, editorial Nelson Thornes Ltd, UK, pp.210-215.
16. Jeong, J., Choi, B., 2002, "Improment or Perfomance and Durability of Three Way Catalisyst for Low Emission Vehicles", JSME International Journal, 45 (2), 392.
17. Kubaschewski, O., Alock V., "Metallurgical Thermochemistri", Internacional Series on Materials Science and Thechnology, volumen 24, 1979, 5ta edición , pp. 1-26.
18. Lawiencie, H., 1985, "Tecnología de los Materiales", Fondo Educativo Interamericano, Cuidad de México, México, pp. 227-233.
19. Lenahan, W., Murria-Smith, R. "Assay and Analytical Practice in the South African Mining Industry", Johannesburg, South Africa, 1986, pp. 49-55.
20. Matthey, J., 2007, "Precios de los metales preciosos", <http://www.platinum.matthey.com/prices/index.html> (Marzo 2009)

21. Practiciencia, 2004, "Metales preciosos", <http://www.practiciencia.com.ar/ctierrayesp/tierra/estructura/rocasymn/metalespreciosos/clasifica/platino/paladio/index.html>, (Mayo,2008).
22. Perry, R.,Chilton, C.,2000, "Manual del Ingeniero Químico", 5ta. edición, editorial Mc Graw Hill, Mexico D.F., Mexico, pp 31-33.
23. Radlus, D., The Bullion Desk, 2009, "Cotizaciones de los metales preciosos", <http://www.thebulliondesk.com> (Febrero, 2009).
24. Roveira, A., 1982, "Metalurgía General", editorial Dossat S.A., Madrid, España, pp.55-60.
25. Skoog, D., Wester, D., Holler, J., 1997, "Química Analítica", 6ta. edición, editorial Mc Graw Hill, México, p.120.
26. Smith, E., 1987 "The Sampling and Assay of the Precious Metal", editorial Charles Griffin & Company Ltd, Boulder-Colorado, pp. 208-307.
27. Reeze, D.,1983, "Precious Metals Recovery by The Electrotermic Method from Alumina Base Catalisis", 7th edición, New York, Estados Unidos, pp. 167 – 183.
28. Zysk, E., 1985, "The Physical Recovery and Preparation of used Catalytic Converts up to Refining Stage. Proceeding of the 9 th International Precious Metals Conference", editorial Kame R. Centurion Alloys, New York, pp. 207-233.

ANEXOS