

**RECUPERACIÓN DE Pt y Pd DE
CONVERTIDORES CATALÍTICOS DE DESECHO
MEDIANTE SISTEMAS LIXIVIANTES DE BAJO
IMPACTO AMBIENTAL**

Que presenta:

Lizet Alvarado Hernández

Para obtener el grado de:
Maestra en Ciencias e Ingeniería Ambientales

ASESOR: DRA. JULIA AGUILAR PLIEGO

CO-ASESOR: DR. ALEJANDRO R. ALONSO GOMÉZ

México, D.F. Enero 2016.

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

Esta tesis se realizó, bajo la dirección de la Doctora Julia Aguilar Pliego y el Doctor Alejandro Rafael Alonso Gómez, en el área de Química Aplicada y del departamento de Energía en UAM-Azcapotzalco.

Agradezco al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACYT), por la beca otorgada para la realización de este proyecto de tesis: “Recuperación de Pt de convertidores catalíticos de desecho mediante sistemas lixiviantes de bajo impacto ambiental”. Número de CVU 572029

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

Agradezco profundamente a los miembros del jurado, Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine, Dra. Julia Aguilar Pliego, Dr. Alejandro Rafael Alonso Gómez y la Dra. Rosa María Luna Sánchez, por sus comentarios, sugerencias hechas para la realización de este trabajo de tesis.

Maestra. Candy A. Domínguez. Y el Ing. Oscar del PIREC por su aportación y disponibilidad en el material para realizar este trabajo de tesis.

Dra. Jessica Osorio Ramos y M.C. Elizabeth Refugio García. Por las posibilidades y disposición de utilizar el molino de bolas de UAM-Azcapotzalco.

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

Deseo agradecer especialmente a:

Un especial reconocimiento a mi MADRE, por apoyarme toda la vida y estar al pendiente de mis necesidades, cuidar a mi hermosa Pina y estar día a día alentando, por sus palabras, su amor y dedicación a que sea una mejor persona día a día con dedicación y constancia se puede lograr todo. Y sobre todo por quererme.

A mi hermano Valentín por su paciencia, por su apoyo incondicional, por impulsarme a tener una vida más completa, por sus palabras de aliento y que nunca me dejo caer y por comprender este ritmo de vida.

A mi hermana Gissel, por que es motivador tenerte a mi lado y que compartimos esta etapa, en la sala a las 3 de la mañana y nos preguntamos ¿como vas? y la respuesta solo era una sonrisa de “ya casi”.

A mi hermano Mario, Angel y Oscar.

A mi padre y sobrinos Noemi, Brenda, Sasid, Emi, Valeria y Regina.

A ti Eliezer que estuviste cerca-lejos siempre apoyando en todos los sentidos. Contribuyendo a tener esta vida holística, que a veces pareciera tan ideal... pero tu contribución hace que tenga cada día más características de realidad.

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

A mi querida GRETCHEN, gracias por su apoyo, por creer en mi, por animarme a dar este paso, por las instalaciones, reactivos, confianza, por las charlas de Café, por los consejos, etc, etc. No tengo más palabras para expresarle mi gratitud.

A todos mis amigos que están cerca y no tan cerca, Robinson, Monserrat, Lalo, Juan Antonio, Marius, Berna, Mary, Ana, Edgar, Alinne, Norma, Mili, Marlene, Brisia, Liliana, Karla Vanesa, Marcos, por apoyarme, alentarme y comprender este ritmo de vida.

A mis compañeros de generación: José Antonio, Vero, Estefania e Israel.

CONTENIDO.

CAPÍTULO 1.

1.1 INTRODUCCIÓN	9
1.1.1 Antecedentes.....	11
1.1.2 Justificación.....	16
1.2 REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.....	17

CAPÍTULO 2.

2.1 HIPÓTESIS.....	23
2.2 OBJETIVOS.	
2.2.1 Objetivo General	23
2.2.2 Objetivos Particulares	23
2.3 ANÁLISIS TERMODINÁMICO (DIAGRAMAS TIPO POURBAIX).....	24
2.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.....	26
2.4.1 Limpieza del Convertidor Catalítico de Automóvil (CCA).....	26
2.4.2 Molienda del Convertidor Catalítico de Automóvil (CCA).....	27
2.4.3 Análisis Energy dispersive X-ray (E.D.S).....	28
2.4.4 Pretratamientos al Convertidor Catalítico de Automóvil (CCA) agotado.....	28

2.4.5 Lixiviación del CCA molido.....	30
2.4.6 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, Scanning Electronic Microscopy).....	31
2.4.7 Diagrama de Flujo de la Metodología Experimental.....	32
CAPÍTULO 3.	
3.1 RESULTADOS	34
3.2 TAMAÑO DE PARTÍCULA.....	34
3.3 EXTRACCIÓN DE Pt y Pd EN CONVERTIDORES CATALÍTICOS DE AUTOMÓVIL (CCA) AGOTADOS.....	39
3.4 VARIACIÓN DE LOS PARAMETROS DE LA SOLUCIÓN LIXIVIANTE.....	41
3.5 PRETRATAMIENTOS.....	51

CAPÍTULO 4.

4.1 CONCLUSIONES.....61

BIBLIOGRAFÍA63

ANEXOS

ANEXO I.....64

ANEXO II.....65

ANEXO III.....66

ANEXO IV.....69

CAPÍTULO 1.

1.1 INTRODUCCIÓN

El Platino (Pt) y el Paladio (Pd) son dos de los seis metales del grupo del platino PGM (Platinum Group Metals ,por sus siglas en inglés) que están disponibles en la naturaleza como compuestos de arsenito o en un sulfuro asociado con cobre, níquel, hierro, entre otros. El platino y el paladio se emplean en diversas industrias para diferentes aplicaciones en aparatos eléctricos y electrónicos, como catalizadores, en joyería, en los materiales dentales, la producción de las celdas de combustible y muchos más aplicaciones. Como catalizadores, son ampliamente utilizados en la industria automotriz, química y petroquímica.

Los recursos naturales de platino, paladio y PGM's, son limitados y se encuentran principalmente en Rusia, Estados Unidos de Norteamérica, Canadá y Sudáfrica. Sudáfrica es el mayor productor mundial de platino, en la zona llamada el Complejo Bushveld ígnea.

La concentración de PGM's es baja, en el intervalo de 2-10 ppm (g/T), y generalmente asociado con minerales a base de sulfuro. Los PGM's se recuperan como un subproducto o co-producto en función de su concentración en el mineral.

La demanda de Pt está aumentando en todo el mundo. Se registraron incrementos entre 16 y 19% en el periodo de 2010 y 2011, respectivamente, en comparación con 2009 (Matthey, 2011), esto es debido a sus aplicaciones diversas en diferentes industrias.

Se ha aumentado la tasa de agotamiento de PGM's en el mineral de origen natural debido a la creciente demanda, y por ende el costo de producción se ha incrementado. Por lo tanto, existe la necesidad de obtener dichos metales de fuentes secundarias, tales como catalizadores agotados o catalizadores de desecho, desechos electrónicos, mercancías fabricadas y conjuntos de electrodos de membrana, para la recuperación y reciclaje de Pt. El reciclaje ayuda a conservar los recursos para satisfacer la demanda futura de Pt y otros PGM's y también a reducir

la contaminación ambiental. El Pt se emplea como catalizador en varias reacciones químicas; por lo tanto, los catalizadores de desecho son una importante fuente secundaria para su recuperación, así como la de otros metales asociados.

Los PGM's son empleados actualmente como especies activas en convertidores catalíticos automotrices, para reducir las emisiones de monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) y óxidos de nitrógeno (NOx) por debajo de los niveles ambientales permitidos, como se muestra en las ecuaciones 1 a 3. Se emplean tanto en los motores de gasolina o de ciclo Otto como más recientemente en motores diésel. El más común de los convertidores catalíticos es el del tipo panel, hecho de corderita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) en forma de esqueleto, con una densidad de 60-120 celdas/cm² y el espesor entre las paredes de la celda de alrededor de 150 μm (Lucerna et al, 1999).

Oxidación de Monóxido de Carbono a dióxido de carbono:



Oxidación de Hidrocarburos a dióxido de carbono:



Reducción de óxidos nitrosos a nitrógeno



Los PGM's están localizados en la superficie del convertidor catalítico, donde son expuestos a los gases de combustión. Aunque hay una gran variedad de combinaciones de estos metales en los convertidores catalíticos automotrices, en todos los casos el contenido de PGM's es siempre por debajo del 0.1%. No obstante lo anterior, debido a la escasez y altos precios de paladio, platino (<http://www.kitco.com/charts/liveplatinum.html>) y otros PGM's, se tiene un gran interés por recuperarlos de convertidores catalíticos desechados, favoreciendo el ámbito económico y ambiental (Angelidis y Skovraki, 1996; Nowottny et al, 1997; Baghalha et al, 2009).

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

Algunos autores han investigado métodos para la recuperación del grupo de metales de platino de convertidores catalíticos desgastados a través de diferentes métodos, tales como los pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos o volatilización gaseosa.

Los procesos pirometalúrgicos consumen grandes cantidades de energía. Por otro lado los procesos hidrometalúrgicos están basados en la disolución del metal noble en una solución generalmente acuosa. Una gran variedad de agentes complejantes han sido utilizados, de los que destacan las soluciones de amonio, iones cloruro, yoduro y bromuro. Para que la lixiviación se lleve a cabo, es indispensable contar con un agente oxidante. Los agentes oxidantes comúnmente utilizados son el oxígeno, bromato, yodato y nitrato. No obstante, todos utilizan condiciones de elevada temperatura, presión ó corrosividad (ácidos concentrados). (Duyvesteyn et al, 1994; Meng y Han, 1995,1996).

1.1.1 Antecedentes.

Como es bien sabido, la metalurgia extractiva consta de técnicas que permiten procesar minerales para obtener metales o fases metálicas. La hidrometalurgia es la rama de la metalurgia que cubre la extracción y recuperación de metales empleando soluciones acuosas y/u orgánicas. Actualmente, la hidrometalurgia ha tomado un giro, hacia el reciclaje de materiales que contienen metales en desechos electrónicos, recuperación de plata de las placas radiográficas y metales preciosos como el platino y paladio de los convertidores catalíticos usados de automóviles, entre otros.

Una de las técnicas de la hidrometalurgia para la extracción de metales es la lixivaciones, el cual es un proceso de separación que a través de un agente oxidante en medio acuoso permite la extracción de un ión metálico. En este proceso, se llevan reacciones heterogéneas sólido-líquido, en donde existen procesos de transferencia de masa y difusión de reactivos y productos así como reacciones de oxidación-reducción.

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

Las variables que influyen en los parámetros para llevar a cabo la lixiviación de un material son las siguientes:

- a) Naturaleza de la mena o material sólido a tratar
- b) Acción corrosiva del agente lixivante y condiciones operacionales tales como temperatura, tiempo de contacto, concentración y pH. (Alonso, 2004)
- c) Posibilidades de recirculación y regeneración de la solución lixivante.
- d) Costos de operación

El presente trabajo se centra en la recuperación de metales preciosos como el platino, paladio u otros PGM's contenidos en convertidores catalíticos de automóvil (CCA) de desecho, mediante sistemas lixiviantes de bajo impacto ambiental, como el sistema SCN^- -Cit-Fe(III), Zarate et al, 2012.

Los convertidores catalíticos de automóviles consisten de una carcasa de acero inoxidable, portador del cerámico con una estructura de nido de abeja y el sistema catalítico, depositado en la superficie de éste último (Figura 1).

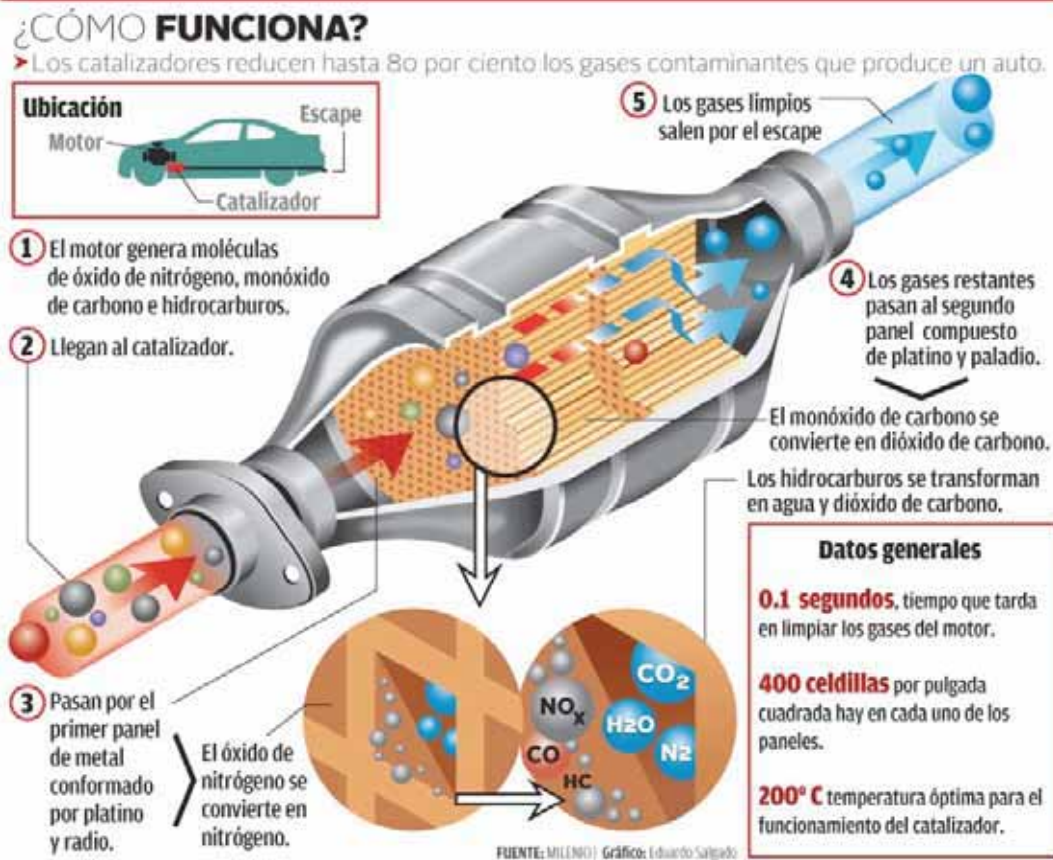


Figura 1. Convertidor catalítico de automóvil. (www.milenio.com/df/catalizador-autos-reglaafinados_0_340166016.html, 22/07/14)

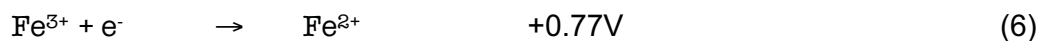
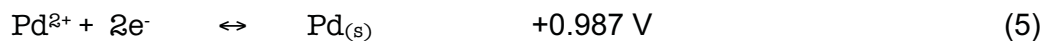
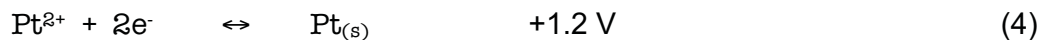
La estructura de nido de abeja implica que hay una red densa de agujeros cuadrados a través del cual fluye el gas de combustión. Los PGM's como Pt, Pd y Rh son responsables de la función catalítica.

Los gases de combustión, al contactar los PGM's, sufren una oxidación rápida en el caso de los hidrocarburos y monóxidos de carbono y una reducción de los óxidos de nitrógeno. Productos tales como: dióxido de carbono, el agua y el nitrógeno obtenidos después del proceso de combustión catalizada son menos perjudiciales para el medio ambiente, que los gases directos de la combustión (<http://www.semanart.gob.mx/temas/gestion-ambiental/calidad-del-aire/retrofit-y-convertidor-catalitico>).

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

Hoy en día casi la mitad de platino y paladio producidos, así como un 80% de Rodio se utiliza en los convertidores catalíticos de automóviles. Estos dispositivos desechados dan la posibilidad de recuperar una cantidad considerable de platino. Teniendo en cuenta que el precio es de 829USD/oz (<http://www.kitco.com/charts/liveplatinum.html>) de este metal y la influencia nociva en el proceso metalúrgico para su obtención a partir de minerales y concentrados, reciclarlo podría resultar beneficioso. El reciclaje da beneficios como la disminución de residuos, el ahorro de recursos naturales, electricidad y la disminución de emisiones contaminantes (Fornalczyk y Saternus, 2011).

Como un sistema alternativo al tradicional uso de agua regia a altas temperaturas, se propone el uso de ion férrico como agente oxidante (Zarate et al, 2012), cuyas reacciones pueden representarse mediante las medias celdas en la ecuación (6)



La presencia de un agente oxidante no garantiza la solubilización de metales, sobre todo de los PGM's, que tienen potenciales de oxidación relativamente muy positivos (ecuaciones 4 y 5)

El uso de un agente complejante puede disminuir considerablemente este valor de potencial, facilitando así la disolución del metal y manteniéndolo estable en forma de ion en una solución acuosa. Además el agente lixivante o complejante puede evitar la formación de óxidos y la pasivación del platino y paladio, aunque también es común utilizar agentes aditivos para este fin. En este caso, se propone utilizar el ion tiocianato, el cual forma la siguiente reacción general de complejación:



M, representa PGM's (Pt, Pd, Rh, otros)

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

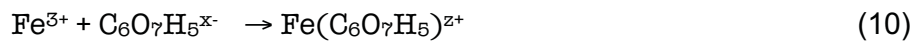
Los iones férricos y ferroso producidos en la reacción pueden combinarse con el ion tiocianato formando varias especies (ecuación 7). En la ecuación (8) se observa la forma general (las reacciones para todas las especies se plasman en el Anexo I).



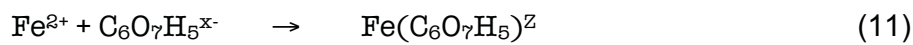
$$x=1,2,3,4 \quad ; \quad z=+2,+1,0,-1$$



Para evitar que el ion tiocianato se compleje en gran cantidad con los iones Fe(III) y Fe(II), se puede agregar ion citrato que compleja tanto al ion férrico como al ion ferroso, de acuerdo con las siguientes reacciones:



$$x=2,3 \quad ; \quad z=0,1$$



$$x=1,2,3 \quad ; \quad z=+1,0,-1$$

El Fe(III) puede hidrolizarse y formar hematita de acuerdo a la reacción esquematizada por la ecuación 12, limitando su poder oxidante. Por lo anterior el ion férrico se utiliza comúnmente como un oxidante para los sistemas de lixiviación ácida debido a su alta solubilidad en valores de pH bajos.



Aunque es prometedor como sistema de lixiviación, no se conocen trabajos sobre el Pt/Pd-Citrato-Tiocianato-Fe(III). En este proyecto se estudia el efecto de varias variables (tamaño de partícula, variación de la concentración del sistema SCN^- -Cit $^-$ -Fe(III)), pretratamientos: térmico, lavado con agua y jabón, HCl y aire como oxidante) sobre la extracción de platino y paladio de convertidores catalíticos automotrices de desecho o agotados, empleando soluciones de tiocianato-citrato con el ion férrico como agente oxidante. Las condiciones para producir una máxima extracción de platino y paladio en soluciones tiocianato-citrato son discutidas.

1.1.2 Justificación.

La demanda de los metales pertenecientes a los PGM's aumenta año con año por la creciente demanda de equipos, joyería y múltiples usos que se les dan a estos, su reciclaje es necesario, aunque esto por si sólo no pueda satisfacer su creciente demanda. No obstante, es una manera de aliviar la escasez y mantener el equilibrio entre la demanda y la producción de PGM's. El reciclaje es la Nueva MINERIA.

En esta investigación, la innovación es el procesamiento de materiales que contienen PGM's como metodologías hidrometalúrgicas alternativas como lo es el uso de Fe(III)-SCN-Citrato que se utiliza y que no han sido informadas (no se encuentran artículos científicos) o que simplemente no tienen aplicación industrial.

La solución lixivante en el sistema propuesto (Fe(III)-SCN-Citrato) tiene la habilidad de poder recircularse después de despojarla de sus valores (Pt y Pd), lo anterior constituye ventajas desde los puntos de vista ambiental y económico. En el primer aspecto, se disminuyen los requerimientos tanto de reactivos como del agua. Además al utilizar este sistema para la extracción de Pt y Pd, se reduce la utilización de métodos tradicionales que son altamente contaminantes (uso de ácidos concentrados 12M HCl, 18M de H_2SO_4) y difíciles de tratar como desechos. En lo económico, el hecho de recircular implica que el costo de los insumos se distribuye en los ciclos de recirculación. Este sistema se utiliza en condiciones de presión y temperatura ambiente.

1.2 REVISIÓN DEL ESTADO DEL ARTE.

El platino es uno de los elementos más raros en la corteza terrestre (Wedepohl, 1995). Es uno de los seis elementos del grupo del platino (PGM's), que también incluyen el osmio (Os), iridio (Ir), paladio (Pd), rutenio (Ru), y el rodio (Rh). PGM's son muy buscados debido a sus propiedades físicas y químicas únicas (Macdonald, 1987). El platino es un metal refractario no reactivo con elevados puntos de ebullición y de fusión. Es resistente a la oxidación y la corrosión (Bond, 1991). Debido a su reactividad con hidrógeno para formar especies monoatómicas, los compuestos de Pt son comúnmente utilizados como catalizadores en la hidrogenación, deshalogenación, reacciones de isomerización y oxidación (Bond, 1991).

Actualmente, el uso más importante de Pt es en unidades de convertidor catalítico de automóvil. Adicionalmente se emplea el Pt como catalizador en pilas, la producción de petróleo y otros petroquímicos, y para la oxidación de amoníaco. Además, Pt se utiliza en termómetros de resistencia y termopares, joyería, odontología, prótesis y medicamentos contra el cáncer (Brenan, 2008). Debido a estos numerosos usos industriales y su rareza, Pt tiene el estatus de un bien estratégico para muchos países, por ejemplo, los EE.UU., China y los países de la zona euro (Koek et al, 2010; Mudd, 2012).

La República de Sudáfrica y la Federación de Rusia controlan más del 95,9% de las 80,000 Toneladas de PGM's de reservas conocidas (Koek et al, 2010). Con depósitos en el Complejo Bushveld y Norilsk también representan más del 90% de la producción mundial anual (Mudd, 2012). La producción en otros países se limita a la explotación de los yacimientos más pequeños, refinación de Pt de yacimientos lateríticos secundarios y el reciclado de Pt a partir de residuos industriales (Mungall y Naldrett, 2008; Mudd, 2010). Para romper el estrangulamiento de Sudáfrica y Rusia sobre los suministros de Pt, la exploración de depósitos de Pt y la investigación sobre su génesis ha aumentado drásticamente en los últimos 20 años (Maier, 2005). Zonas potenciales de explotación en los E.U., Canadá, Finlandia, Australia y partes

de África han sido el centro de gran número de estudios geofísicos y geoquímicos de exploración (Hoatson, 1998; Fiorentini et al, 2010; Lapworth et al, 2012).

El costo que implica la obtención del platino presente en minerales, hace atractiva su recuperación a partir de convertidores catalíticos de desecho, ya que comparado la ley de un mineral donde se recuperan 7.3 g /T. (Micheal W. George, 2004), para convertidores catalíticos que contienen 818.3 g/T (Kumar et al, 2013) de Pt y 153 g/T que se encontraron en el Lote I y 1193 g/T en el Lote II de esta investigación, se observa claramente que el proceso de reciclaje tiene un alto potencial de ser económicamente sustentables. En este sentido, existen investigaciones en las que se proponen diferentes métodos para lograrlo.

Jimenez de Alberasturi et al. (2011) proponen un método alternativo a la tradicional lixiviación con agua regia, que incluye la adición de H_2O_2 como agente oxidante implicando una disminución de los gases contaminantes generados en los procesos pirometalúrgicos. La composición del reactivo final que se propone, contiene 12M de HCl, H_2O_2 (30%), y 18M de H_2SO_4 , a $90^\circ C$ durante 6 h, con un pretratamiento térmico a $250^\circ C$ durante 22 horas. Con este tratamiento es posible recuperar más de 95% de los PGM's presentes en los convertidores catalíticos de automóviles, cabe mencionar que este método propuesto implica condiciones ambientales riesgosas y de manejo peligroso.

Por otro lado, Fornalczyk et al, 2011 determinaron que los métodos hidrometalúrgicos para la recuperación de platino de los catalizadores de automóvil usados (convertidores catalíticos de desecho), utilizando lixivitaciones con agua regia dan un 85% de recuperación de metal. Concluyeron que la combinación de agua regia con ácido fluorhídrico no incrementa la recuperación de platino y el manejo de ácido fluorhídrico requiere condiciones y material especial para su manejo, además de las consideraciones ambientales que deberán tomarse en cuenta.

Sin embargo, las lixiviaciones con métodos tradicionales, como el agua regia, ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$), ácido clorhídrico en presencia de un agente oxidante, no son bien vistos desde un punto ambiental, ya que generan NO_x y vapores de cloro durante la lixiviación (Kumar et al, 2013). Aunque la tasa de lixiviación de Pt es alta, la economía del proceso necesita una mejora adicional debido a la disolución de la matriz de alúmina y su posterior separación.

Para reducir la emisión de humos de HCl durante la lixiviación, se han adicionado ácido sulfúrico y sales de iones de cloruro, tales como AlCl_3 o de NaCl , con el fin de formar cloro-complejos estables sin afectar a la eficiencia de lixiviación de Pt.

Un enfoque alternativo para disolver el sustrato es el uso de ácido sulfúrico y posteriormente un tratamiento alcalino, dejando al Pt en el residuo. Finalmente éste podría ser lixiviado en agua regia. El proceso consume una gran cantidad de ácido para lixiviar los metales de base y álcali para disolver alúmina, además de que requiere temperatura arriba de los 170°C y presión de $\approx 9\text{bar}$ (Kumar et al, 2013).

En sustitución de HNO_3 como agente oxidante se ha utilizado H_2O_2 que tiene un potencial de oxidación adecuado, en la lixiviación de Pt. Del mismo modo, se han propuesto otros agentes de lixiviación, tales como cianuro de sodio y soluciones de yoduro, que también son eficaces como agentes de lixiviación para la disolución de Pt. La extracción de Pt por cianuración tiene una cinética pobre a temperatura ambiente y presión atmosférica; además, el consumo de cianuro también es alto, y se ve afectado por la composición de catalizador. La lixiviación deseada de las PGM's requiere presión y temperatura elevadas. La lixiviación de Pt es también eficaz en soluciones de yoduro, pero se requiere alta presión para disolver los metales.

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

En resumen, los sistemas utilizados tradicionalmente para la recuperación de PGM's, implican el uso de grandes cantidades de energía o bien de reactivos altamente agresivos.

Recientemente (Zarate et al, 2012) reportaron el uso de un sistema de Pt/Pd-Citrato-Tiocianato-Fe(III), usando soluciones de tiocianato-citrato con el ion férrico como agente oxidante. Los autores concluyeron que el ion férrico favorece la extracción de platino y paladio, en el intervalo de concentración entre 0.01-0.1 M; sin embargo una parte del hierro precipita en forma de hematita.

Por otra parte, la adición de ion citrato aumenta la disolución de paladio, lográndose extracciones del 100 % con 0.05 y 0.1 M de Citrato. En el caso del platino se obtienen separaciones del 60 % con 0.1 M de citrato y se observó que el pH juega un papel muy importante debido a las características de complejación y solubilidad, sobre todo del ion férrico. Se obtiene el 100% de extracción para ambos, paladio y platino, con un pH igual a 1.5.

Como una alternativa al tradicional método de agua regia (ver Anexo II) y soluciones corrosivas, el trabajo realizado por Zárate et al (2012), incluyó el tratamiento de catalizadores nuevos con soluciones de Tiocianato-Citrato-Fe(III). La recuperación de PGM's por esta vía, a partir de convertidores agotados, aun no ha sido explorada, aunque promete convertirse en una opción viable y económicamente atractiva. Para ello deben considerarse en primer lugar los fenómenos que causaron el agotamiento del catalizador. Debe analizarse si los sitios activos cambiaron de naturaleza, o simplemente fueron pasivados por la formación de una capa inerte. Adicionalmente, el efecto de la presencia de aceites dentro del CCA usado es una realidad que no puede soslayarse cuando se considera el proceso de reciclaje.

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

En el presente trabajo se realiza un estudio sistemático, para comprender la naturaleza de los procesos de lixiviación de PGM's que se encuentran en convertidores catalíticos usados en soluciones de tiocianato, y el efecto por el agotamiento del catalizador. Así mismo se explorarán los posibles tratamientos para romper la pasivación de la superficie favoreciendo la solubilización de los valores.

Como una primera etapa, es indispensable desarrollar un análisis termodinámico de las soluciones lixiviantes que se proponen. Cabe señalar que como en la mayoría de los casos, es necesario un agente lixiviante o complejante y un agente oxidante. Este último debe proporcionar el gradiente de potencial necesario para oxidar y solubilizar al platino, cuyo potencial redox es altamente positivo. El par lixiviante oxidante será SCN^{2-} - Fe(III) a temperatura ambiente o moderada, es decir debajo de 40° C y presión atmosférica.

CAPÍTULO 2.

2.1 HIPÓTESIS

Las soluciones de Tiocianato pueden utilizarse para lixiviar de forma selectiva el Platino y Paladio contenidos en catalizadores agotados.

2.2 OBJETIVOS

2.2.1 Objetivo General:

Lixiviar selectivamente el paladio y platino contenidos en catalizadores automotrices agotados, por vía hidrometalúrgica, utilizando soluciones de bajo impacto ambiental (tiocianato de sodio, ácido cítrico y sulfato férrico).

2.2.2 Objetivos particulares:

- Caracterizar fisicoquímicamente los catalizadores agotados utilizados en vehículos automotores.
- Construir los diagramas termodinámicos, para determinar las condiciones para la solubilización de platino y paladio en medios de tiocianato.
- Establecer el proceso de pretratamiento idóneo para eliminar la capa pasiva de hollín, que podría limitar el contacto entre los sitios activos y la solución lixivante de tiocianato.
- Estimar experimentalmente las condiciones en las que la solución lixivante a base de tiocianato, es capaz de solubilizar de forma selectiva al platino y paladio, presentes en los catalizadores agotados.

2.3. ANÁLISIS TERMODINÁMICO (DIAGRAMAS TIPO POURBAIX)

El uso de gráficos multidimensionales es conveniente para predecir la posibilidad termodinámica de lixiviar bajo condiciones específicas. Los Diagramas de Zonas de Predominancia (PZD, Predominance Zone Diagrams por sus siglas en Inglés), incluyendo diagramas de Pourbaix son empleados para entender la química compleja, variando la concentración de dos componentes simultáneamente, manteniendo las otras constantes (Zarate et al, 2012)

Se elaboraron los diagramas considerando una solución con la siguiente composición: 0.5 M SCN^- , 0.1 M Cit^- , 0.1 M Fe(III) y 0.001 M Pt(II)/Pd(II), que son valores típicos reportados por Zárate et al (2012). Se estimaron las concentraciones de platino y paladio, considerando que durante la lixiviación de 10 g de convertidor catalítico de automóvil (CCA), en un litro de solución, ambos metales pasan a forma iónica en su totalidad.

Los diagramas se construyeron utilizando el software MEDUSA© (**M**aking **E**quilibrium **D**iagrams **U**sing **S**ophisticated **A**lgorithms), desarrollado por Puigdomenech (<http://www.kemi.kth.se/medusa>). Esta suite utiliza el algoritmo Solgaswater, reportado por Eriksson (Eriksson,1979), en el que se determina el punto mínimo de las energías libres de cada una de las especies consideradas, estableciéndose así cuál de ellas es la más estable para cada punto de un mallado predeterminado.

Es importante mencionar que MEDUSA© incluye una base de datos propia, HYDRA©, la cual fue corroborada y complementada con datos de la base publicada por Martell y digitalizada por NIST (2004).

Los diagramas de tipo Pourbaix para los sistemas Pt y Pd con Fe-SCN-Cit³⁻ a 25°C, de acuerdo a las condiciones citadas en la sección de introducción, aparecen en las Figuras 2 y 3, respectivamente. Como puede observarse, el platino y paladio pueden ser oxidados en soluciones de tiocianato-citrato-ion férrico a potenciales mayores de 0.2 y 0.15 V correspondientemente, en un amplio intervalo de pH, formándose las especies solubles Pt(SCN)₄²⁻ y Pd(SCN)₄⁻. En potenciales superiores a 0.27 V y valores de pH igual a 12, se presenta la formación de los óxidos insolubles PtO y PdO; este último ocupando una región comparativamente menor que el óxido de platino. Sólo en condiciones de potencial superior a 0.5 V se forman los dióxidos sólidos de platino y paladio cuando la solución se encuentra en niveles de alta alcalinidad.

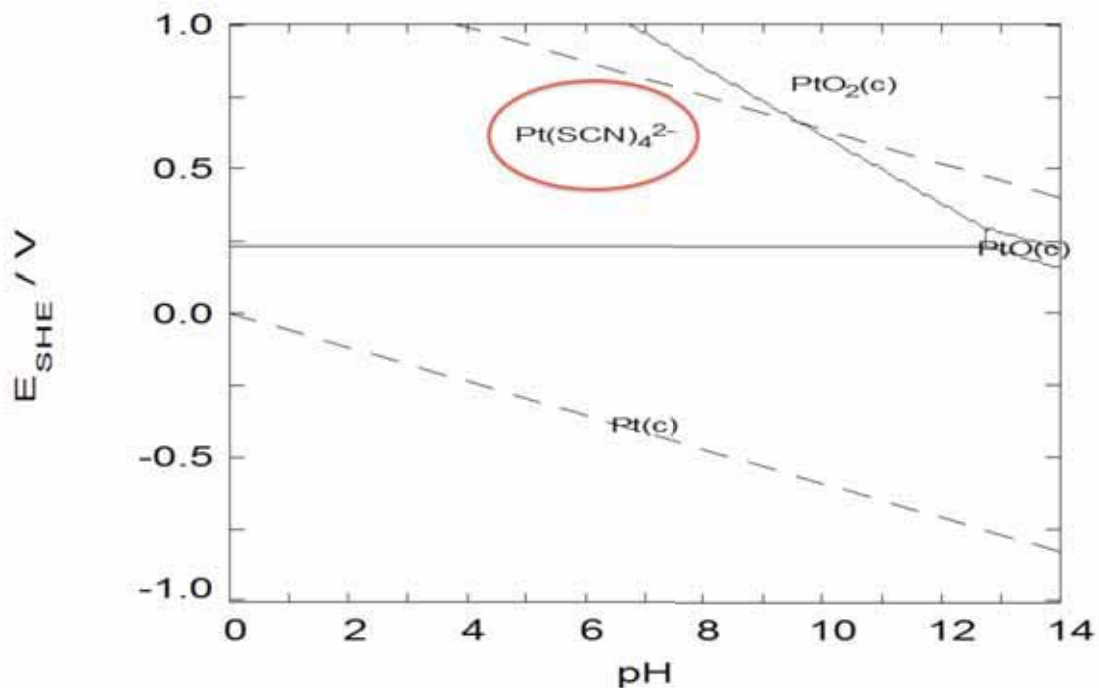


Figura 2. Diagrama tipo Pourbaix. Eh vs. pH con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE) del sistema Pt-Fe-SCN-Cit-H₂O a 25 °C con la siguiente composición: 0.001 M Pt(II), 0.1 M Fe(III), 0.5 M SCN⁻ y 0.1 M C₆H₈O₇.

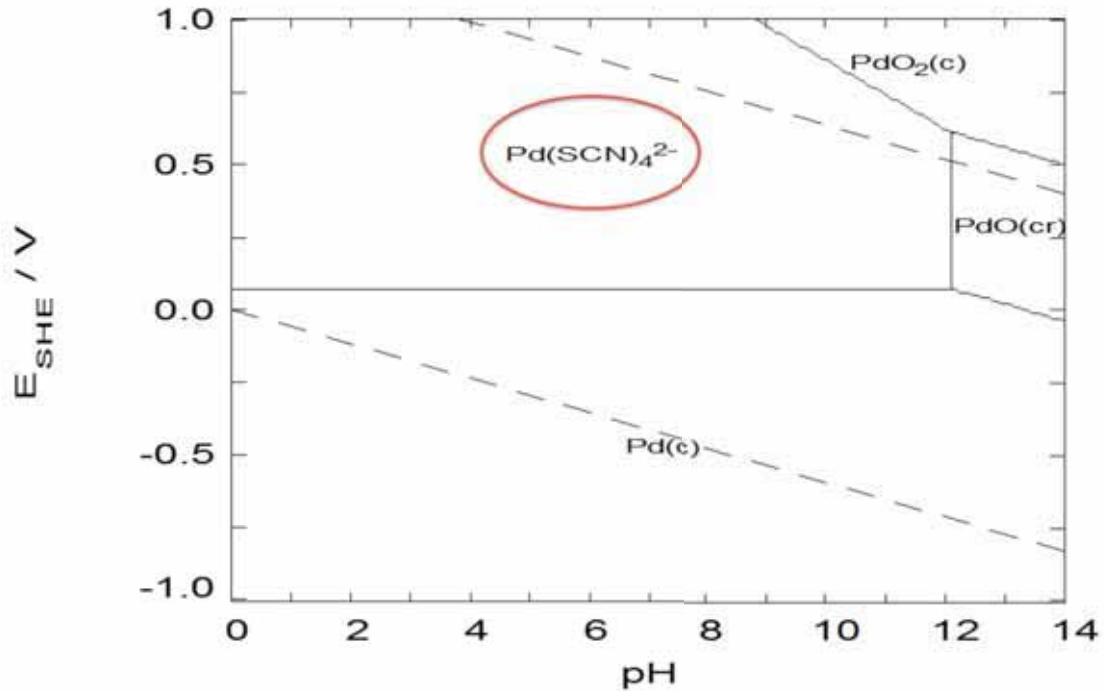


Figura 3. Diagrama tipo Pourbaix. Eh vs. pH con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE) del sistema Pd-Fe-SCN-Cit-H₂O a 25 °C con la siguiente composición: 0.001 M Pt(II), 0.1 M Fe(III), 0.5 M SCN⁻ y 0.1 M C₆H₈O₇.

2.4 METODOLOGÍA EXPERIMENTAL.

2.4.1 Limpieza de Convertidor Catalítico de Automóvil (CCA).

En esta sección debe recordarse que el CCA (convertidor catalítico de automóvil) proviene de automóviles fuera de uso, o el cambio de este por uno nuevo, por consiguiente se hizo una limpieza de la pieza de CCA, seguido de un desmantelamiento, es decir quitar la parte metálica de la cubierta que es de aluminio o algunas veces de hierro.

El PIREC (Programa Integral de Reducción de Emisiones Contaminantes) contribuyó a esta investigación proporcionando convertidores de desecho con las siguientes características: marca TSURU, 4 cilindros y un motor 1.6 L a gasolina (NISSAN)

Lote I. (NISSAN)

Se realizó una limpieza del mismo, abriendo y quitando la carcasa de Aluminio o Hierro, ya que es la cerámica contenida en el interior la que contiene impregnados los metales de interés (Figuras 4 y 5).



Figura 4. Carcasa de Hierro del Convertidor catalítico completo, Cerámica de CCA del Lote I. (NISSAN)

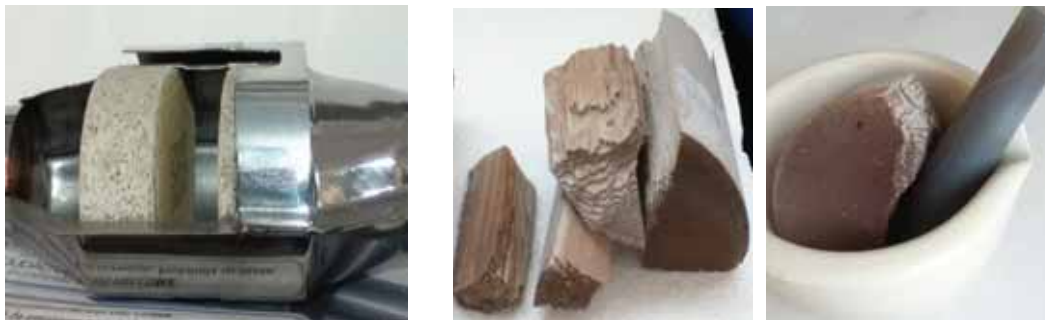


Figura 5. Carcasa de Aluminio del Convertidor catalítico completo, Cerámica de CCA del Lote II (Mezcla de CCA).

2.4.2 Molienda del Convertidor Catalítico de automóvil (CCA).

Se realizó una exploración de diferentes tamaños de partícula, haciendo un barrido desde -37 a $-74 \mu\text{m}$ (-400 a -200 mallas). El material se molió en un molino de bolas durante seis horas. El molino pulverizó los materiales previamente triturados por aplastamiento, mediante una carga de bolas de acero o sílex en movimiento libre en el interior de un tambor giratorio. Al aumentar la temperatura, provocado por la fricción del molino, los cuerpos se dilatan en todas direcciones y adquieren un mayor volumen. Además el material está siendo dañado en sus propiedades mecánicas. Principalmente la deformación plástica del material, está sufriendo un alargamiento

permanente, dejando la muestra no homogénea por la fuerza de los choques en el molino de bolas. (Appold 1985).

Para determinar la cantidad de Pt y Pd presente en cada fracción, se realizaron digestiones con agua regia con las siguientes características: HCl y HNO₃ 3:1. Se colocó 1 g de muestra de CCA de desecho en contacto con el agua regia y se mantuvo en agitación y calentamiento constante a una velocidad de 500 rpm, por un tiempo de 3 horas hasta tener un volumen de 50 mL. Se dejó enfriar, se filtró y aforó a 100ml (Anexo II). Se determinaron concentraciones de los PGM's por Espectrometría de Absorción Atómica (EAA).

Se pulverizó la estructura de cerámica (panal) cargada de catalizador, a un tamaño promedio inferior a 38µm (-400 malla), para minimizar los efectos de difusión interna en las lixiviaciones. Se realizó una digestión con agua regia para determinar la composición del material mediante EAA (VARIAN SpectrAA220fs).

2.4.3 Análisis Energy dispersive X-ray (E.D.S)

Así mismo se realizaron pruebas de E.D.S (Energy dispersive X-ray), en un equipo Oxford Silicon Drift Detector (SDD) de 80 mm², para ubicar las posibles zonas en las que la lixiviación tuvo efectos limitados o nulos. Se realizó con un mapeo por zonas.

2.4.4 Pretratamientos al Convertidor Catalítico de Automóvil (CCA) agotado.

Los pretratamientos son previos a la lixiviación ya que se cree que el hollín formado por los hidrocarburos en el proceso de combustión dentro del CCA impide la extracción de Pt y Pd, con el fin de incrementar la extracción se realizan pretratamientos. Se realizaron los siguientes pretratamientos a la muestra de CCA:

1. Lavado con Extran® y agua.
2. Pretratamiento con 0.1M HCl y aire.
3. Pretratamiento térmico.

1. Lavado con Extran® y agua.

Este pretratamiento se realizó con 200 ml agua y 10 ml Extran (detergente) por 2 horas a 500 rpm; pasado dicho tiempo se enjuagó y se secó en mufla a 50°C. Se lixivió la muestra seca con 0.1M SCN⁻, 0.05M Cit⁻, 0.1M Fe(III) durante seis horas a un pH igual a 1.5

2. Pretratamiento con 0.1M HCl y aire.

Este pretratamiento se realizó con 0.1M HCl y un burbujeo de aire por tres horas, se enjuagó con agua desionizada y posteriormente se secó. Se lixivió la muestra seca con 0.1M SCN⁻, 0.05M Cit⁻, 0.1M Fe(III) durante seis horas a un pH igual a 1.5

3. Pretratamiento térmico.

El procedimiento del tratamiento térmico, tiene la finalidad de modificar la textura del material y ayudar a romper la capa pasiva de hollín o el encapsulamiento, que es lo que impide la extracción de Pt y Pd.

El tamaño de grano tiene un notable efecto en las propiedades mecánicas del metal. Los efectos del crecimiento de grano provocados por el tratamiento térmico son fácilmente predecibles. La temperatura, y el tiempo de impregnación (tiempo que tarda en tener efecto la temperatura sobre la partícula expuesta a temperatura) afectan al tamaño de grano. En los metales por lo general, es preferible un tamaño de grano pequeño que uno grande. Los metales de grano pequeño tienen mayor resistencia a la tracción, mayor dureza y se distorsionan menos durante el temple, así como son menos susceptibles al agrietamiento (Appold 1985) . Se realizó un pretratamiento térmico al CCA agotado, utilizado en una mufla Turbe Furnace Termolyne 21100, con corriente de aire caliente a 600, 700 y 800°C por 2 horas. Posteriormente se realizó una lixiviación con condiciones similares a los experimentos mencionados anteriormente.

2.4.5 Lixiviación del CCA molido.

Se realizaron lixiviaciones en un reactor de vidrio de 100 ml, marca Pyrex con una solución con las siguientes características: se preparó 50ml de solución lixivante con tiocianato de sodio (0.5 M), ácido cítrico (0.05 M) y sulfato férrico (0.1 M) a pH de 1.5. Se colocaron 5g de muestra de CCA proveniente del Lote I ó II poniéndose en contacto con la solución lixivante y se mantuvo en agitación constante a una velocidad de 600 rpm durante 6 horas. Se tomaron muestras de 500µl cada 20 minutos durante la primera hora y después cada hora, hasta completar las 6 horas (tiempo exploratorio de comportamiento) Figura 6. Se utilizó agua desionizada para preparar soluciones con una resistividad específica de $18.2 \text{ M}\Omega\text{cm}^{-1}$. Todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico.

Volumen de reactor cargado 50ml
 Tiocianato de Sodio (NaSCN) 0.5M
 Ácido Cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 0.05M
 Sulfato Férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) 0.1M
 Tiempo de Lixiviación 6 horas
 Tiempo de muestreo 20 minutos
 Agitación 600rpm
 Relación masa-volumen 100g/L

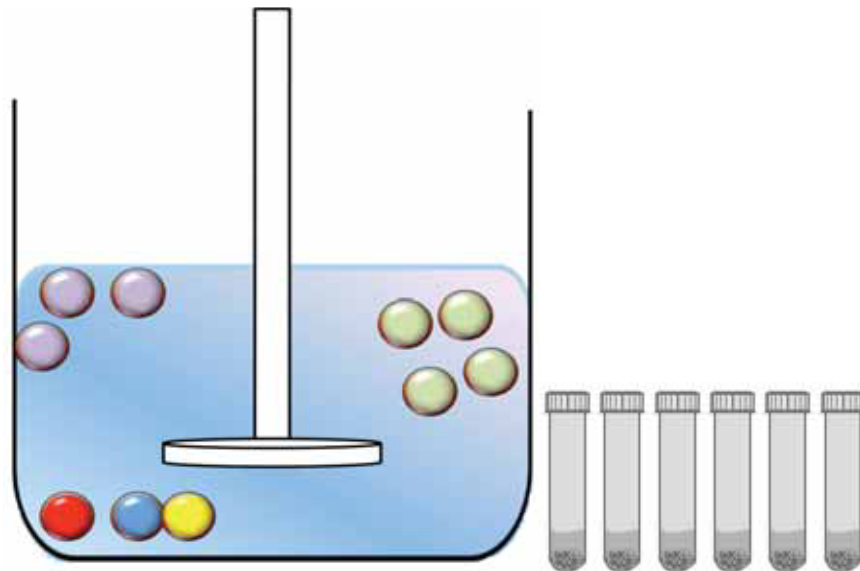


Figura 6. Lixiviación en el Reactor Pirex y las condiciones de lixiviación.

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

Para comprobar la reproducibilidad de los resultados se realizaron lixiviaciones por triplicado. Una vez terminada la experimentación se separaron los residuos sólidos del licor de lixiviación. Se analizaron los licores de lixiviación y las muestras líquidas, tomadas durante la experimentación, por EAA.

Se realizó lixiviación insitu con sonda sónica, se empleó una solución lixivante de la misma composición que las empleadas en las pruebas anteriores, poniéndola en contacto con 10 g de CCA agotado sin pretratamiento. Se mantuvo agitación constante y se aplicó una onda ultrasónica con un ciclo de 0.5 a 14kHz. El tiempo de lixiviación fue de 3 horas y se tomaron muestras cada 15 minutos, hasta completar las 3 horas.

2.4.6 Análisis de Microscopía Electrónica de Barrido (SEM)

Se le realizó el análisis de microscopía de barrido electrónico (SEM) a muestras con tamaño de partícula de $-74+50\mu\text{m}$ ($-200+300$ mallas), sin pretratamiento y después del pretratamiento térmico a temperaturas de 600 y 700°C.

2.4.7 Diagrama de Flujo de la Metodología Experimental.

En la figura 7 se muestra el diagrama de proceso de la experimentación, en el que se puede observar sus diferentes etapas, como son la molienda o trituración, pretratamientos, lixiviación, análisis cualitativo (E.A.A). Siendo la lixiviación el corazón del proceso. El residuo de CCA agotado no representa riesgo ambiental a la salud, ya que en su mayoría es corderita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$). Anexo IV.

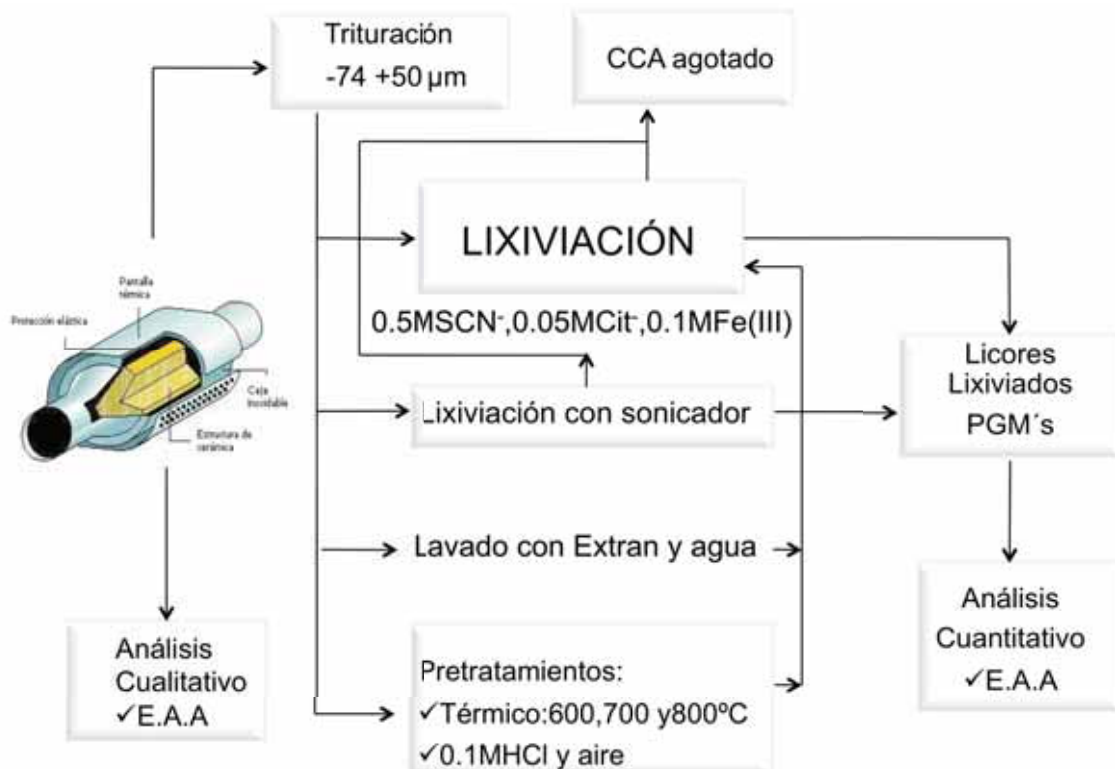


Figura 7. Diagrama de flujo de la Metodología Experimental.

CAPÍTULO 3.

3.1 RESULTADOS

3.2 TAMAÑO DE PARTÍCULA.

En el estudio del reciclaje se encuentran algunas dificultades para la investigación de la lixiviación de los PGM's, por la variación en los contenidos de cada metal, dependiendo del modelo, año y marca del automóvil (Fornalczy et al 2014).

En este trabajo el mayor obstáculo para tener reproducibilidad y sistematicidad es el tamaño de partícula. Como es bien sabido, se busca tener un tamaño de partícula menor, para tener una mayor área de contacto y para que la transferencia de masa sea mayor, obteniendo una lixiviación homogénea. Bajo esta premisa en un principio se buscó un tamaño de partícula de $-37 \mu\text{m}$ (-400 mallas). Se realizaron pruebas de lixiviación en las que no existía reproducibilidad aceptable.

Se observó que la mayor cantidad de metales de interés no necesariamente se encuentra en el tamaño de partícula más pequeño, esto se debe a la cohesión, es decir la fuerza que hay entre dos partículas, esta fuerza es realmente pequeña, pero en un trozo de metal hay muchas partículas, para dividirlo han de emplearse fuerzas considerables capaces de vencer la cohesión (Appold 1985). Recordemos que primero se trituro el material cerámico del CCA y después paso por el molino de bolas y aunque se dejó un tiempo considerable de trituración, el molino de bolas tenía capacidad de 50g, teniendo que cargarlo varias veces para triturar el Lote completo (300g), al mezclarlo para obtener un Lote homogéneo y dividir en diferentes tamaños de partícula pudo haber mayor adherencia entre el material triturado. Este principio se ve reflejado en los resultados: para el caso del Lote I (NISSAN) se encontró que la cantidad mayor de Pt es 187 g/Ton en un tamaño de $-50+37 \mu\text{m}$ ($-300 +400$ mallas) y la de Pd es 3552 g/Ton en un tamaño de $-74+50 \mu\text{m}$ ($-200 +300$ mallas). Figuras 8 y 9.

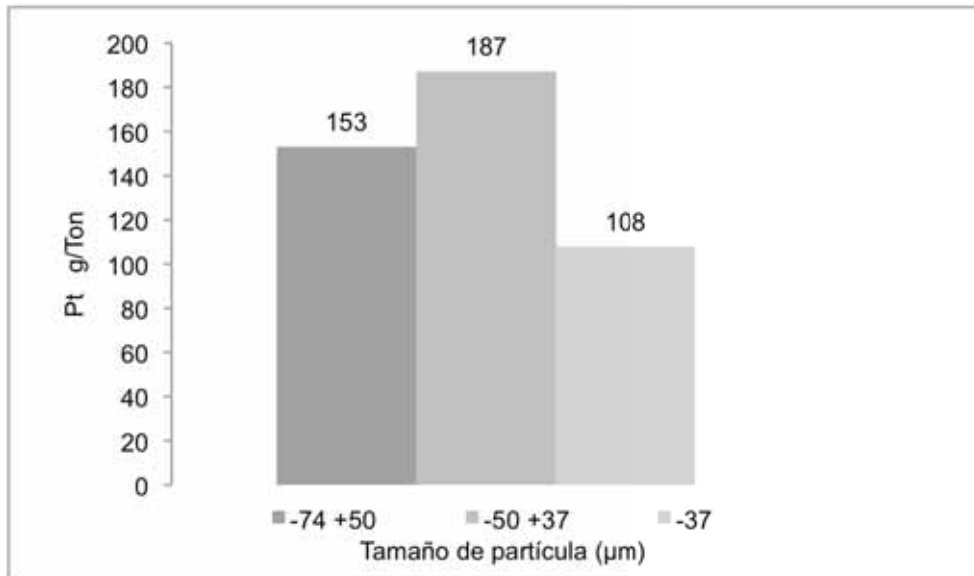


Figura 8. Diferentes tamaños de partícula vs. Pt (g /Ton) para el material Lote I (NISSAN).

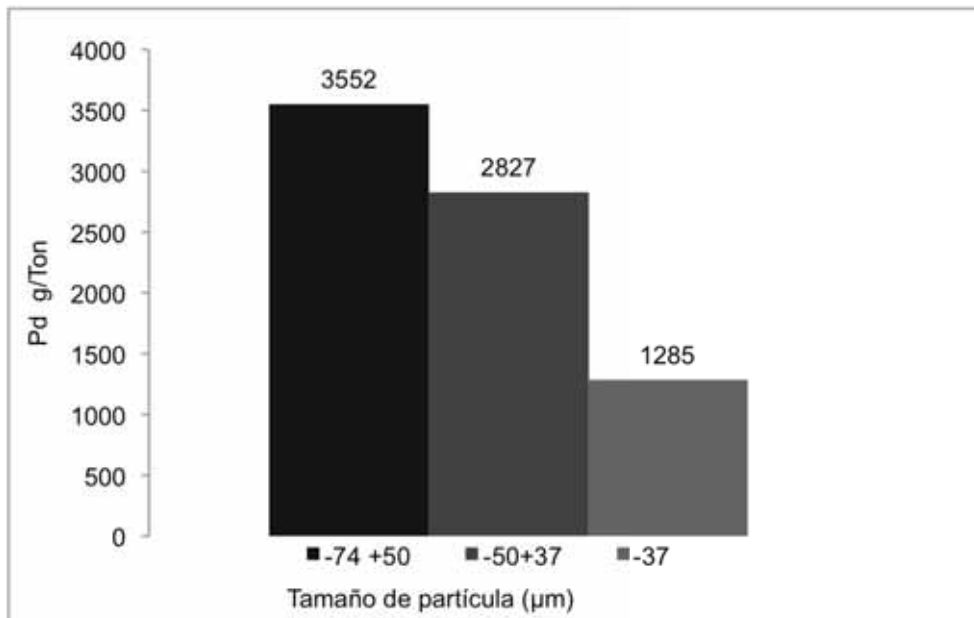


Figura 9. Diferentes tamaños de partícula vs. Pd (g /Ton) para el material Lote I (NISSAN).

Observando que el tamaño de partícula es de gran importancia, en el Lote II (Mezcla de CCA) se realizó un estudio más amplio de tamaño de partícula, en un intervalo de -37 a $-177 \mu\text{m}$ (-400 a -80 mallas) para descartar que la mayor cantidad de material estuviera en algún tamaño intermedio (Figuras 10 y 11). Se observó que la concentración máxima de Pt es 1313 g/Ton y se encontró en un tamaño de partícula de $-50+37 \mu\text{m}$ ($-300 +400$ mallas). Esto es el mismo intervalo de tamaño de partícula que en el Lote I, aunque en una concentración diferente.

Es importante recordar que cada lote contiene diferente concentración de los metales de interés. Para el Pd es 1423 g/Ton en un intervalo de tamaños de partícula entre $-177+149 \mu\text{m}$ ($-80 +100$ mallas). De las figuras 10 y 11, se observa la diferencia del máximo contenido en el Lote I.

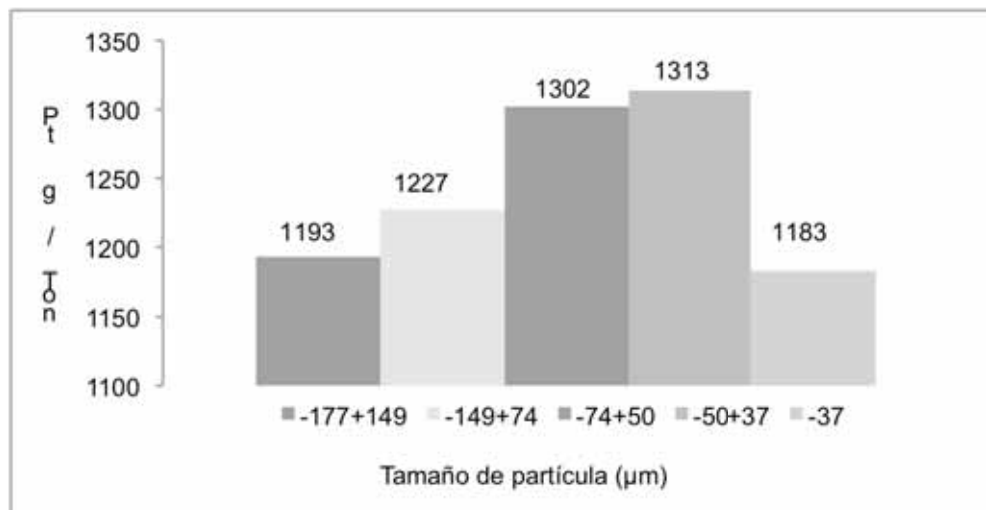


Figura 10. Diferentes tamaños de partícula vs. Pt (g /Ton) para el material Lote II (Mezcla de CCA).

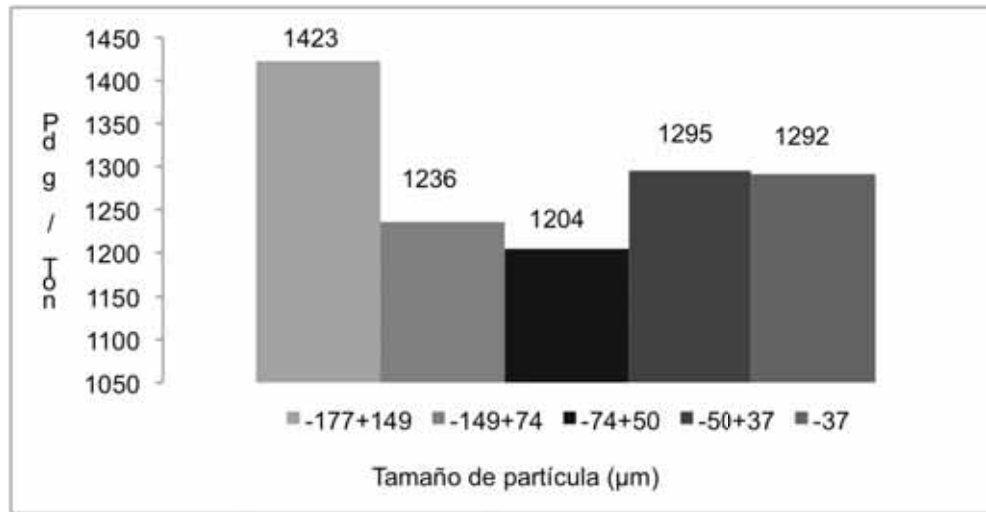


Figura 11. Diferentes tamaños de partícula vs. Pd (g /Ton) para el material Lote II (Mezcla de CCA).

Esto indica que el Pt probablemente está sufriendo una deformación plástica provocada por la fuerza de trituración en el molino de bolas. Las distancias entre los átomos en la retícula cristalina aumentan y se presenta un alargamiento permanente, hasta que, bajo ciertas fuerzas, se parte el material (Appold 1985). Por esta razón se observa que en ambos Lotes se encuentra la máxima concentración en $-50+37\mu\text{m}$ ($-300 +400$ mallas), para verificar estos resultados, estrictamente se tuvo que haber hecho un estudio del rango de deformación elástica, existe una relación directa entre el esfuerzo y la deformación. El esfuerzo está dado por:

$$\sigma = F/A$$

Donde: σ = Esfuerzo expresado en N/mm^2 , (Psi) F = La carga aplicada en N, (lb) A = Al área de la sección transversal de la probeta en mm^2 , (in^2). Este trabajo no esta considerado en esta investigación.

El Pd también sufre una deformación plástica, por las fuerzas de trituración provocadas por la molienda (Appold 1985), pero que es menor en comparación con el de Pt, ya que la máxima concentración está en el tamaño de partícula más grueso es decir en $-177+149 \mu\text{m}$ ($-80 +100$ mallas). En la Figura 11 se plasman los resultados para el Lote I, donde la concentración máxima se encuentra en $-74+50 \mu\text{m}$ ($-200 +300$ mallas) que sigue siendo la malla más gruesa.

En la primera parte de esta investigación sólo se contaba con el Lote I (NISSAN), se eligió el valor más alto en Pd (Tabla 1).

Tabla1. Concentración de los metales de interés para la experimentación.

Tamaño de partícula	Pt [g/Ton]	Pd [g/Ton]
$-74 +50 \mu\text{m}$ ($-200+300$ mallas)	153	3552

Con estos resultados, se llevaron las muestras de los diferentes tamaños de partícula a un análisis cuantitativo de EDS (Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy). Es una técnica analítica utilizada para el análisis elemental o caracterización química de una muestra mediante análisis puntuales, con el fin de determinar el contenido de Pt, Pd y Au. Sin embargo, al parecer el aglutinante con el que se prepararon las muestras se enmascara a los PGM's. No obstante eso, apareció Ce (elemento perteneciente a las tierras raras), un resultado concordante con lo reportado por Fornalczyk et.al, quienes mencionaron que la capa de PGM's soportado en la cerámica de Al_2O_3 contiene otros óxidos, como CeO_2 .

En la Tabla 2 se reportan los elementos presentes en el análisis, se puede observar la presencia de Ti en 19.64 y Ce en 2.34% en peso, respectivamente. Los elementos de Al, Ca, K, Si, son básicamente de la composición de la cerámica del CCA.

Tabla 2. EDS(Energy-Dispersive X-ray Spectroscopy) para CCA de desecho

Elemento presente en el Análisis E.D.S	Tamaño de partícula (μm)	% en peso de los elementos presentes
Ti	-74+50	19.64
Ce	-74+50	2.34
Al, Ca, K, Si	-74+50	-
Ti	-50+37	2.5
Ce	-50+37	1.0
Al, Mg,	-50+37	-

Los resultados de EDS muestran que se encuentra presente Cerio, así como una gran cantidad de Br; esto se debe a la preparación de las pastillas con aglutinante KBr. Por esta razón se realizó el análisis sin este aglutinante para que no existan interferencias y elementos que no tienen interés en esta investigación.

3.3 EXTRACCIÓN DE Pt y Pd EN CONVERTIDORES CATALÍTICOS AGOTADOS (CCA).

Para la extracción de Pt y Pd se realizaron lixiviaciones con una solución con las siguientes características: se preparó 50ml de solución lixiviante con tiocianato de sodio (0.5 M), ácido cítrico (0.05 M) y sulfato férrico (0.1 M) a pH de 1.5. Se colocaron 5g de muestra de CCA proveniente del Lote I poniéndose en contacto con la solución lixiviante y se mantuvo en agitación constante a una velocidad de 600 rpm durante 6 horas

Se observa que en esta primera exploración en lixiviación la extracción de Pt es de 77% y para el Pd 4% como se puede notar en la Figura 12.

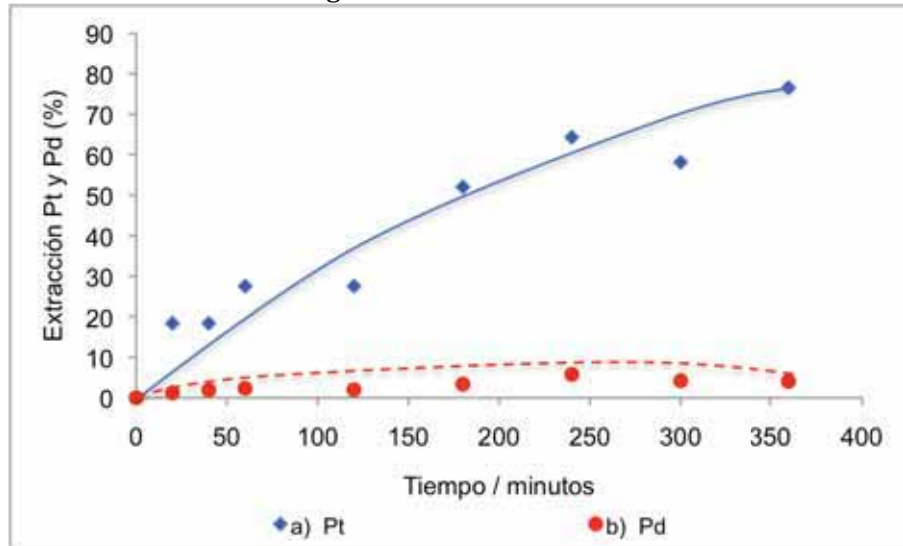


Figura 12. Lixiviación de CCA del Lote I para extracción de a) Pt y b) Pd, condiciones de 0.5M SCN^- , 0.05M Cit^- y 0.1 M Fe(III) a pH de 1.5 y 600rpm por seis horas.

Con los resultados de esta primera exploración ya se tiene un indicio de que la extracción de Pt se facilitara con la formulación de 0.5M SCN^- , 0.05M Cit^- y 0.1M Fe(III) (Zarate et al), y por otro lado teniendo un reto con la extracción de Pd, dado que con esta formulación sólo se consigue una extracción de 4%. Como ya se había mencionado el Fe(III) en la lixiviación tiene la función de oxidante. Por otro lado, para promover la disolución de los metales del grupo de platino (PGM's), evitando la formación de óxidos y la pasivación, se agregó SCN^- como complejante. Además, para impedir que el ion SCN^- se compleje mayoritariamente con el Fe(II) y Fe(III), dejando poco para actuar sobre los metales por lixiviar, se añade el ion citrato (Cit^-) que compleja también al ion Fe(II) y Fe(III).

Habiendo identificado el tamaño de partícula en donde se encuentran la mayor concentración de los PGM's y el efecto de los diferentes pretratamientos, se realizó un análisis del efecto de los diferentes parámetros de solución sobre la extracción de los metales de interés.

3.4 VARIACIÓN DE LOS PARÁMETROS DE LA SOLUCIÓN LIXIVIANTE.

Como ya se había mencionado en párrafos anteriores la combinación de estos tres reactivos un complejante como el SCN^- y el Cit^- y como oxidante el Fe(III) , son los indicados para la extracción de los metales de interés, sin embargo para la extracción de Pt el poder oxidante que generan estos reactivos en solución no es suficiente (0.456 V), por lo tanto se realizó un sondeo dejando dos de los tres reactivos de este sistema y variando el pH vs. Tiempo. Midiendo potencial con un electrodo ORP.

Bajo esta visión, se realizaron sistemas experimentales a diferentes condiciones, midiendo la variación de pH con respecto al tiempo. Todas las soluciones se iniciaron a un pH de 1.5, sabiendo que este es el mejor valor de acuerdo a los diagramas termodinámicos (Pourbaix). Los experimentos emplearon combinaciones de los tres reactivos del sistema $0.05\text{MCit}^- - 0.5\text{MSCN}^- - 0.1\text{MFe(III)}$, es decir con las concentraciones originales fijas de estos reactivos, la variación consistió en medir el pH vs. Tiempo (tomando muestra cada 20 minutos la primer hora y después cada hora hasta completar tres) de diferentes combinaciones manteniendo dos de los tres reactivos, como se puede observar en la Tabla 3.

Tabla 3. Variación del sistema $0.05\text{MCit}^- - 0.5\text{MSCN}^- - 0.1\text{MFe(III)}$

Sistema	pH inicial	pH final	Eh / V
$0.05\text{MCit}^- - 0.5\text{MSCN}^-$	1.5	1.49	0.397
$0.05\text{MCit}^- - 0.5\text{MSCN}^- - 0.1\text{MFe(III)}$	1.5	1.39	0.456
$0.5\text{MSCN}^- - 0.1\text{MFe(III)}$	1.5	1.52	0.459
0.05MCit^-	1.5	1.30	0.489
$0.05\text{MCit}^- - 0.1\text{MFe(III)}$	1.5	1.51	0.597

Con los datos de la Tabla 3 se graficó pH vs. Tiempo para cada sistema (3 horas) con su respectivo potencial, ver Figura 13.

Se observa en la Figura 13, que el pH permanece prácticamente constante en todos los casos, en tanto que el potencial varía de sistema en sistema, es decir que el sistema Cit-Fe(III) , tiene un valor de potencial mayor (0.597V) que el resto de los sistemas (0.397-0.489V).

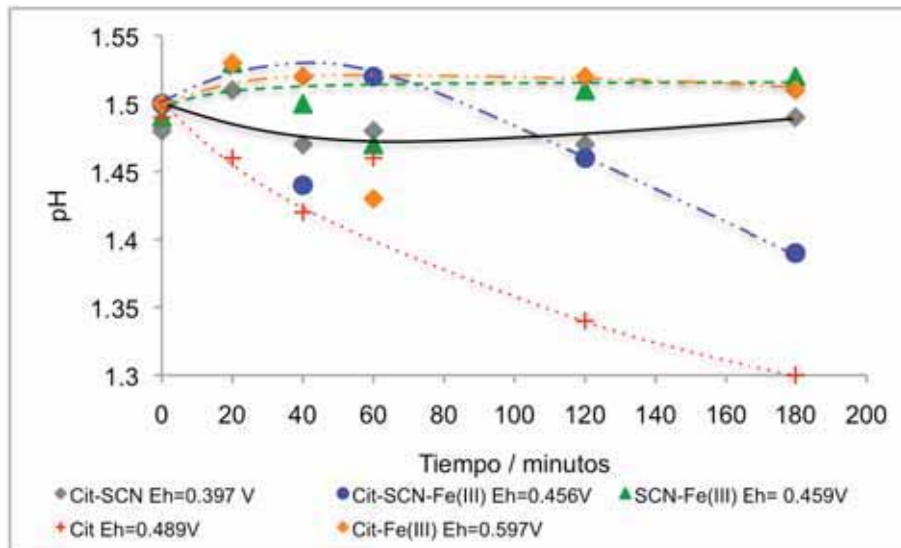


Figura 13. Variación de pH vs Tiempo. En diferentes sistemas: a) $0.05\text{MCit}^- - 0.5\text{MSCN}^-$, b) $0.05\text{MCit}^- - 0.5\text{MSCN}^- - 0.1\text{MFe(III)}$, c) $0.5\text{MSCN}^- - 0.1\text{MFe(III)}$, d) 0.050Cit^- , y e) $0.05\text{MCit}^- - 0.1\text{MFe(III)}$, con sus respectivos potenciales.

Para el sistema $0.05\text{MCit}^- - 0.1\text{MFe(III)}$ se alcanza experimentalmente un potencial de 0.595V, este valor se puede observar teóricamente en el diagrama de Pourbaix, en el que se encuentra en la zona de predominio del complejo (ver Figura 14). Se sabe que al agregar un tercer reactivo al sistema $0.05\text{MCit}^- - 0.1\text{MFe(III)}$ para tener lo propuesto por Zarate et al (2012), es decir $0.05\text{MCit}^- - 0.5\text{MSCN}^- - 0.1\text{MFe(III)}$, el potencial alcanzado experimentalmente es de 0.456V, se puede decir que el 0.5MSCN^- está consumiendo una cantidad de 0.1MFe(III) , disminuyendo el poder oxidante de Fe(III) y por ende disminuyendo el potencial.

Por esta razón se decide realizar lixiviaciones variando la concentración de SCN^- de 0.1, 0.25 hasta 0.5M, para corroborar el efecto que tiene sobre el sistema $0.05\text{M Cit}^- - 0.1\text{M Fe(III)}$ en la lixiviación.

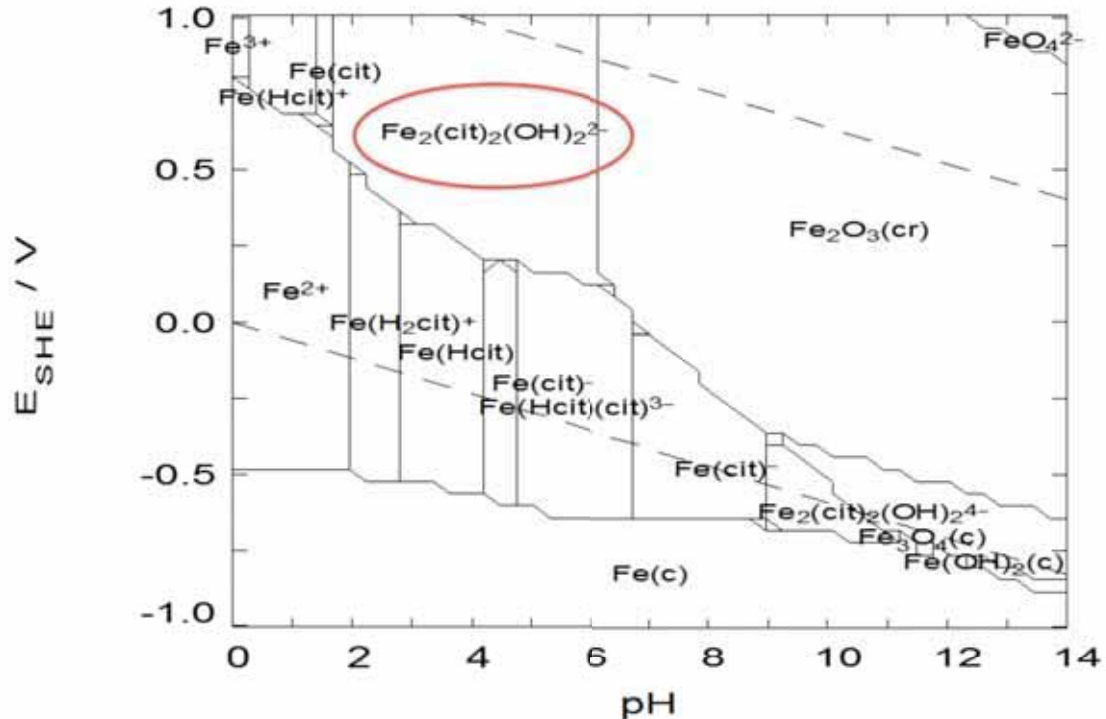


Figura 14. Diagrama tipo Pourbaix. Eh vs. pH con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE) del sistema Cit-Fe(III)-H₂O a 25 °C con la siguiente composición: 0.1 M Fe(III), 0.05 M C₆H₈O₇.

En la Figura 15, se observa cómo varía la cantidad de Pt extraída cuando se aumenta la concentración de SCN^- , la máxima concentración 0.5M SCN^- , es la que proporciona una extracción de 77%, mientras que en la extracción con 0.1 y 0.25M SCN^- es de 28 y 23% respectivamente.

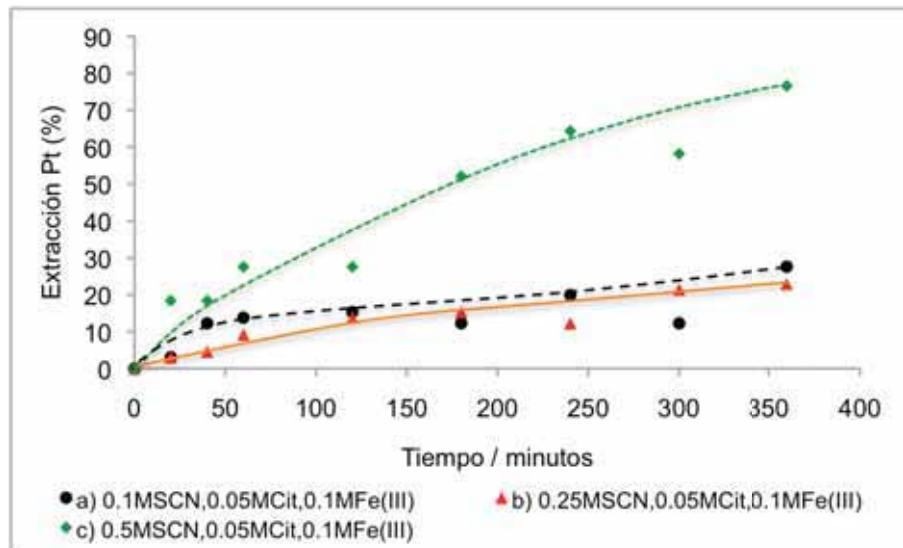


Figura 15. Lixiviación de CCA del Lote I para la extracción de Pt. Condiciones variación de SCN^- a) 0.1, b) 0.25 y c) 0.5M manteniendo constante 0.05M Cit^- y 0.1M Fe(III) , durante seis horas. En una relación de 100 g/L de solución lixivante a pH igual a 1.5

Sin embargo en la extracción de Pd se mantiene prácticamente constante (4%) en la variación de la concentración de SCN^- . Figura 16.

Se observa que 0.5M SCN^- es la cantidad estequiométricamente necesaria para actuar como agente complejante en el sistema $\text{Cit}^- \text{SCN}^- \text{Fe(III)}$, dejando así poder oxidante del Fe(III) para actuar sobre los metales.

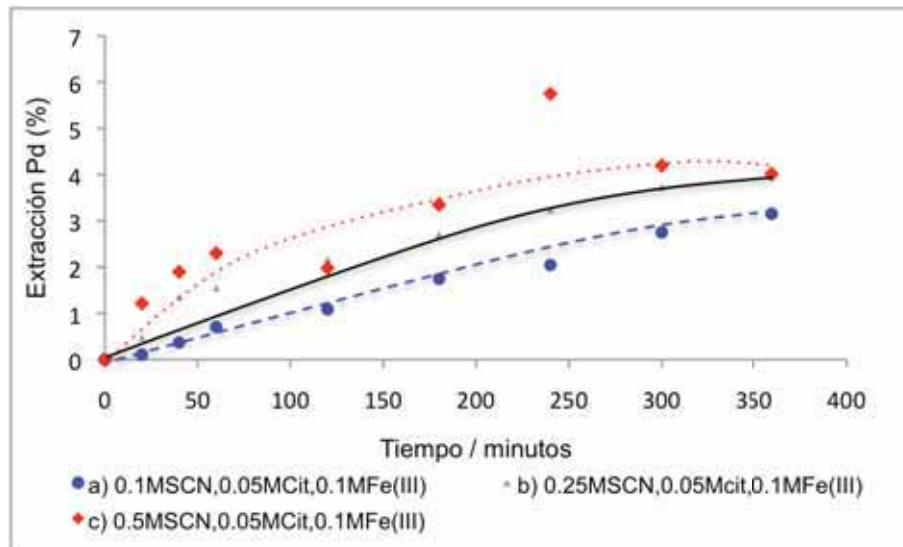


Figura 16. Lixiviación de CCA del Lote I para la extracción Pd a las condiciones de variación de SCN^- a) 0.1, b) 0.25 y c) 0.5M manteniendo constante 0.05M Cit^- y 0.1M Fe(III) , durante seis horas. En una relación de 100 g/L de solución lixivante a pH igual a 1.5

Siguiendo con la combinación de los tres reactivos del sistema Cit^- - SCN^- - Fe(III) , se analizó el sistema SCN^- - Fe(III) , experimentalmente se alcanza un potencial de 0.458 V. Este sistema se encuentra por debajo del potencial mínimo necesario para tener como ión a las especie Fe(III)-SCN^- , que tiene un valor de potencial de 0.6 V (Figura 17). Esta observación se ve reflejada en la lixiviación (Figura 18), donde se observa que la extracción de Pt en el sistema SCN^- - Fe(III) solo alcanza un 6% en ausencia del ion citrato.

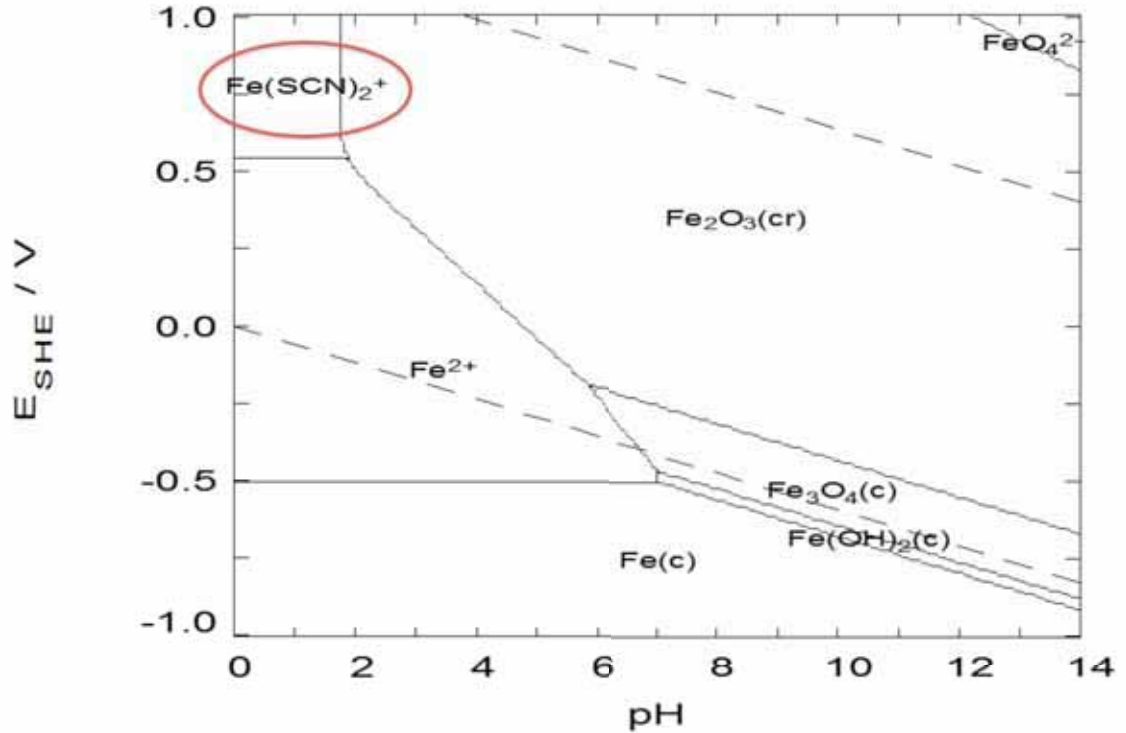


Figura 17. Diagrama tipo Pourbaix. Eh vs. pH con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE) del sistema SCN-Fe(III)-H₂O a 25 °C con la siguiente composición: 0.1 M Fe(III), 0.5 M SCN-

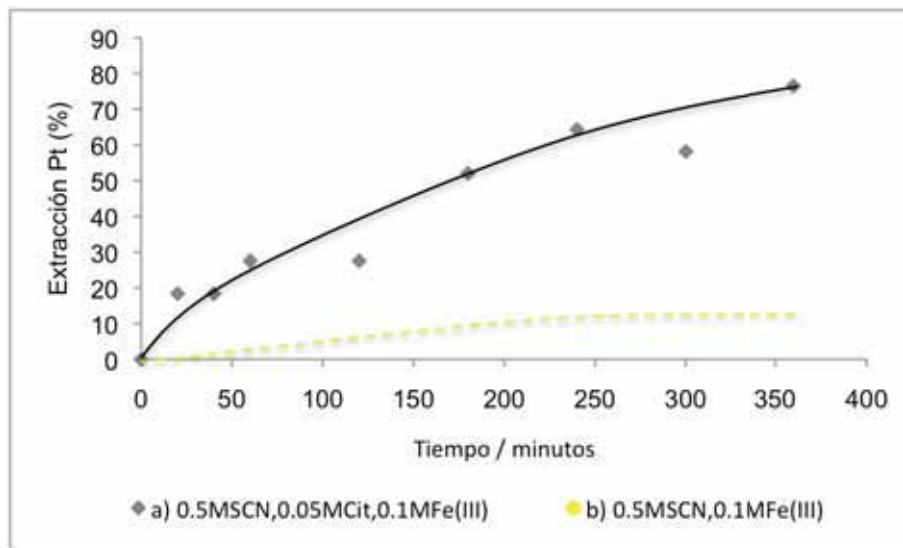


Figura 18. Lixiviación de CCA del Lote I para la extracción Pt. a) 0.5M SCN⁻, 0.05M Cit⁻ y 0.1M Fe(III) y b) 0.5M SCN⁻, 0.1M Fe(III), durante seis horas. En una relación de 100 g/L de solución lixiviante a pH igual a 1.5

Para la extracción de Pt, parece que es necesario el Cit⁻ para complejar al SCN⁻ y evitar que el Fe(III) se compleje totalmente con el Tiocianato, estabilizándolo.

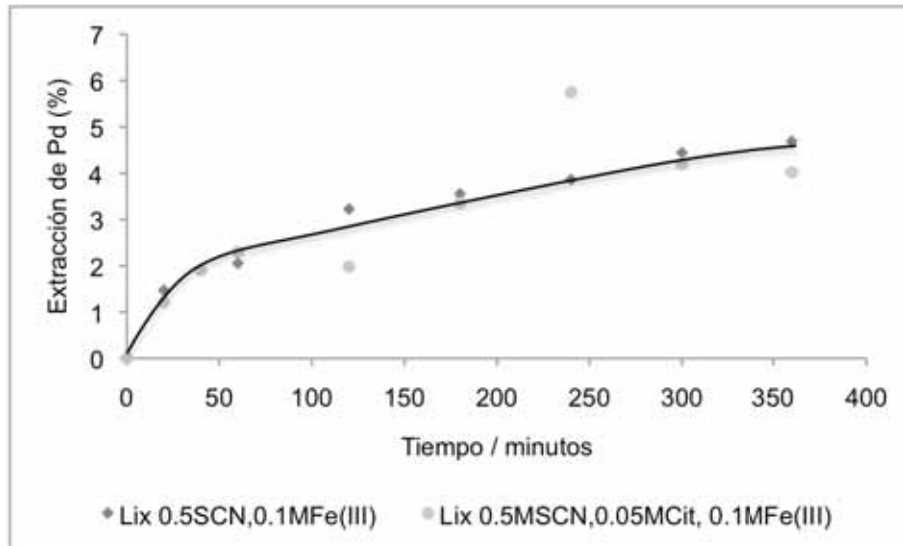


Figura 19. Lixiviación de CCA del Lote I para extracción Pd a las condiciones de a) 0.5M SCN⁻, 0.05MCit⁻ y 0.1MFe(III) y b) 0.5M SCN⁻ y 0.1MFe(III), durante seis horas. En una relación de 100 g/L de solución lixivante a pH igual a 1.5

Para el Pd la ausencia de Cit⁻ en el sistema SCN-Fe(III) marca poca diferencia en la extracción (5%), mientras que en la presencia de Cit⁻ se alcanza 4%.

Ahora bien para el sistema propuesto por Zarate et al (2012) se observa que alcanza experimentalmente un potencial de 0.456 V. Revisando el diagrama de Pourbaix, se encuentra que Fe(SCN)₂⁻ se forma en potenciales mayores a 0.5V y pH menores de 2, de acuerdo a lo mostrado en la Figura 20.

Se requiere un potencial arriba de los 0.5V para asegurar que la especie soluble exista, en el caso del sistema SCN-, Cit-, Fe(III) tiene un potencial experimental de 0.456V estando por debajo del mínimo. Lo anterior explica el bajo nivel de extracción de Pt.

Sin embargo, en vista de que la extracción del Pt se encuentra en un 77%, el sistema está funcionando, al menos de forma parcial. Para aumentar la extracción de platino, quizás sería necesario utilizar un oxidante más fuerte; sin embargo, esta

medida probablemente destruiría el citrato y, por lo tanto disminuiría aun más la extracción de los metales de interés (Figura 20).

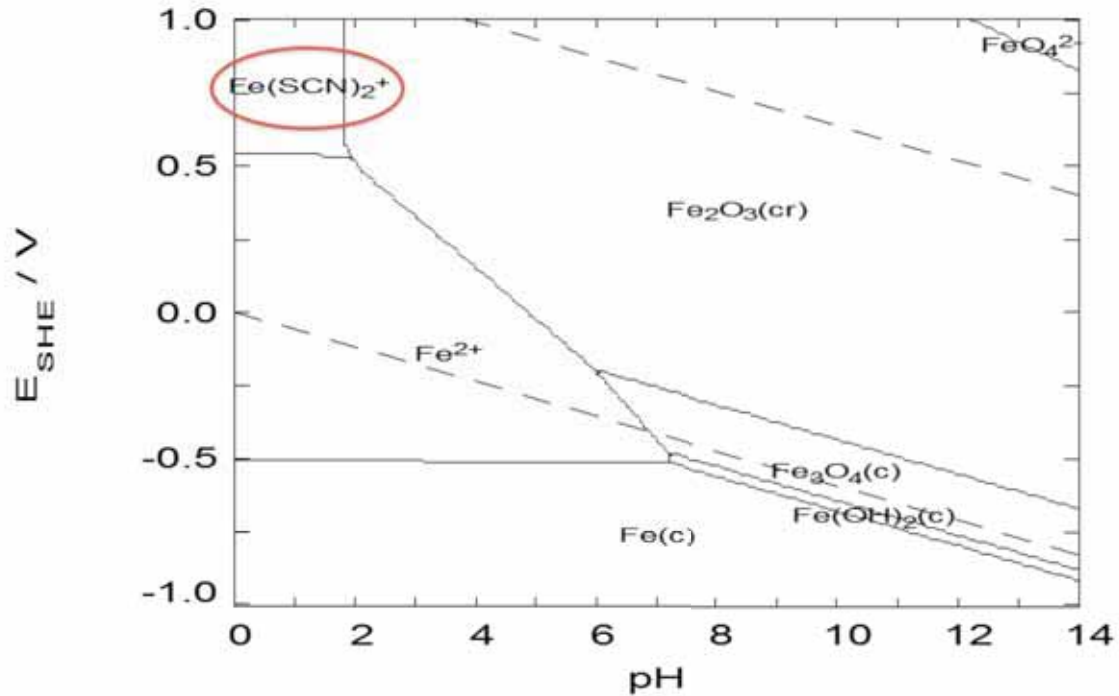


Figura 20. Diagrama tipo Pourbaix. Eh vs. pH con respecto al electrodo estándar de hidrógeno (SHE) del sistema SCN-Fe(III)-Cit-H₂O a 25 °C con la siguiente composición: 0.1 M Fe(III), 0.5 M SCN⁻, 0.05M Cit⁻.

Se doblo la concentración de los reactivos para descartar la posibilidad que fuera un problema de solubilidad. Además la hipótesis de aumentar la concentración del oxidante al doble y que esté destruyendo al SCN⁻ también se ha presentado este fenómeno en el grupo de trabajo de Hidrometalurgia en el sistema de Tiosulfato. Alonso,2004.

Se realizo una prueba manteniendo constante la concentración de 0.5M SCN⁻- 0.05M Cit⁻ y aumentando el doble de la concentración de Fe(III), es decir de 0.1M Fe(III) a 0.2M Fe(III). Efectivamente se observa que el exceso de oxidante esta destruyendo al SCN⁻ ya que los resultados de lixiviación se encuentran por debajo

de los resultados con 0.5M SCN^- - 0.05M Cit^- - 0.1M Fe(III) , pruebas no mostradas en este trabajo.

En la Figura 21, se observa la disminución de la extracción de Pt al aumentar la concentración del oxidante Fe(III) de 0.1 a 0.2M.

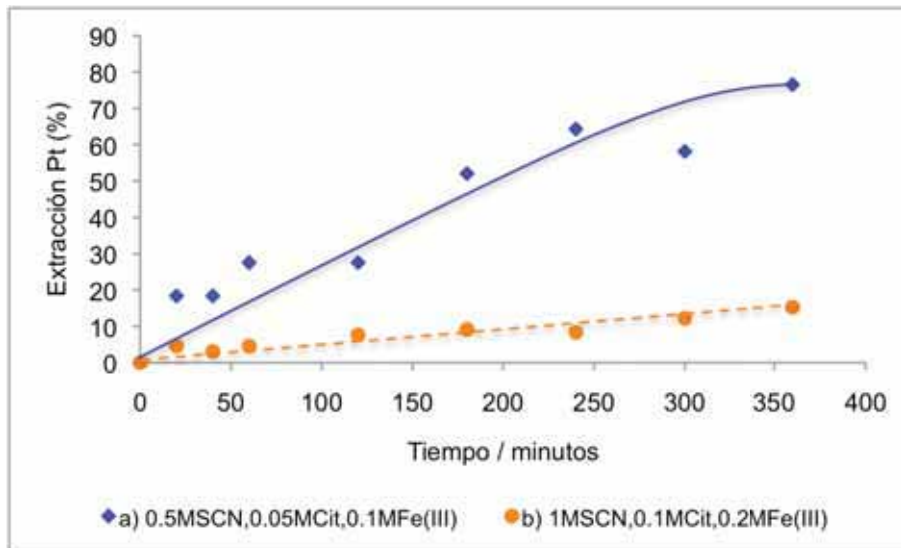


Figura 21. Lixiviación de CCA del Lote I para la extracción Pt a las condiciones a) 0.5M SCN^- , 0.05M Cit^- y 0.1M Fe(III) y b) 1M SCN^- , 0.1M Cit^- y 0.2M Fe(III) , durante seis horas. En una relación de 100 g/L de solución lixivante a pH igual a 1.5

Sin embargo para el Pd hay una ligera mejoría de 4 a 7% de extracción. Figura 22.

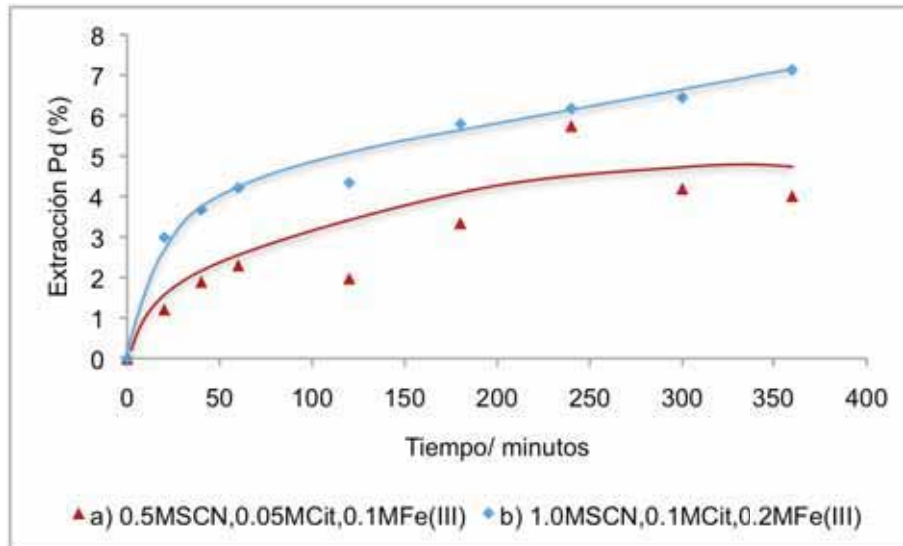


Figura 22. Lixiviación de CCA del Lote I para la extracción Pd a las condiciones a) 0.5M SCN^- , 0.05M Cit^- y 0.1M Fe(III) y b) 1M SCN^- , 0.1M Cit^- y 0.2M Fe(III) , durante seis horas. En una relación de 100 g/L de solución lixivante a pH igual a 1.5

Ya que este cambio de concentración en los reactivos funciona en un 3% de extracción para el Pd, se decide hacer la lixiviación con muestra pretratada a 700°C ver Figuras 29 y 30.

El tratamiento con sonicador se realizó insitu en la lixiviación con las especificaciones de la Figura 12, por tres horas de lixiviación. Cabe mencionar que esta lixiviación acompañada con el sonicador fue una prueba exploratoria y sólo se determinó Pd en E.A.A

En la Figura 22, se observa que la aplicación de la radiación ultrasónica permitió una extracción de 47% para paladio, en comparación con el 4% sin utilizar la radiación ultrasónica en la lixiviación.

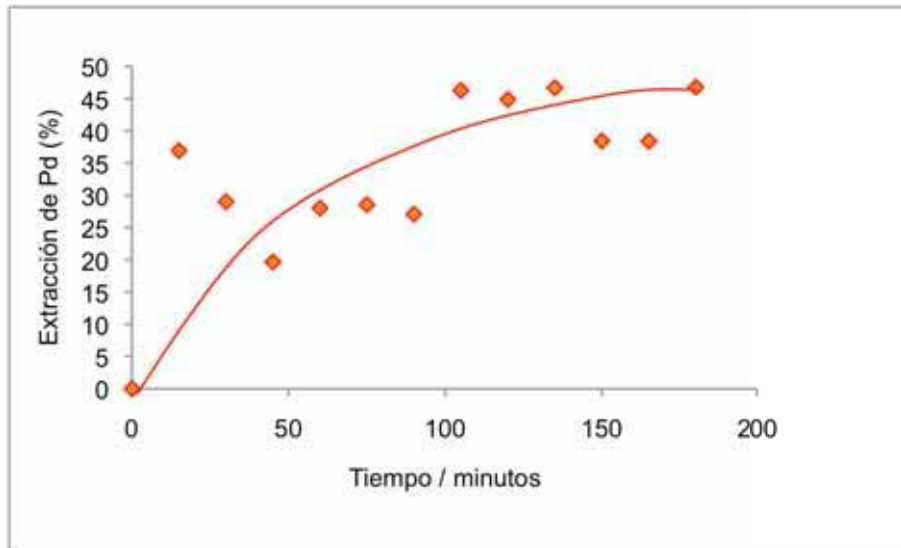


Figura 23. Lixiviación de CCA del Lote I para la extracción de Pd tratado con sonicador a Cicly 0.5 y Amplitud 70%, a las condiciones de 0.1 M Fe(III) 0.5M SCN⁻ y 0.05M Cit⁻ a pH igual a 1.5 a 600rpm.

3.4 PRETRATAMIENTOS.

Con el objetivo de incrementar la extracción de Pt y Pd en las lixiviaciones, se exploró el efecto de los pretratamientos antes de la lixiviación.

Como se mencionó anteriormente, el convertidor de desecho está sucio debido a que a través de sus microcanales, fluyen los gases de combustión provenientes del motor, así que se le dio un pretratamiento, consistente en un lavado con detergente neutro concentrado libre de fosfatos (Extran Marca HYCLIN-PLUS).

Después del lavado con Extran® y agua, la muestra se secó y se llevó a cabo la lixiviación con una solución de la misma composición que la especificada en la Figura 12. Se colocaron 5g del sólido en contacto con la solución lixivante y se mantuvo agitación constante a una velocidad de 600 rpm durante 6 horas. Se tomaron muestras cada 20 minutos durante las primera hora y después cada hora.

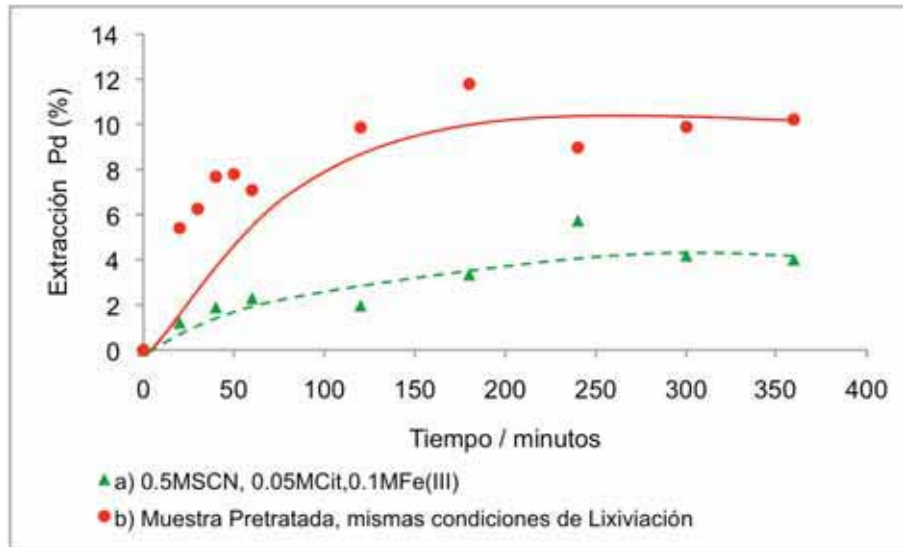


Figura 24. Lixiviación de CCA del Lote I para la extracción de Pd con muestra a) sin pretratamiento y b) lavada con detergente-agua, condiciones de 0.5M SCN^- , 0.05M Cit^- y 0.1M Fe(III) a pH igual a 1.5 a 600rpm.

Se puede observar que el lavado mejora la extracción de 4 a 10% para Pd (Figura 24). Siguiendo esta temática se realizaron diferentes pretratamientos con el fin de aumentar las extracciones de Pt y Pd.

El oxígeno atmosférico contenido en el aire es el agente oxidante más económico empleado en los sistemas lixiviantes oxidantes. Combinado con el HCl en el pretratamiento es una buena forma de lixiviar los metales bases (Fe, Cu, Ni, Pb, entre otros) contenidos en el material de CCA de desecho y así dejar expuestos al Pt y Pd para su posterior lixiviación con el sistema SCN^- - Cit^- - Fe(III) .

Se puede observar en la Figura 25, que el pretratamiento con 0.1M HCl con aire no tiene un beneficio para la extracción de Pt ya que el máximo extraíble fue de 3% comparado con la lixiviación sin material pretratado es de 77%.

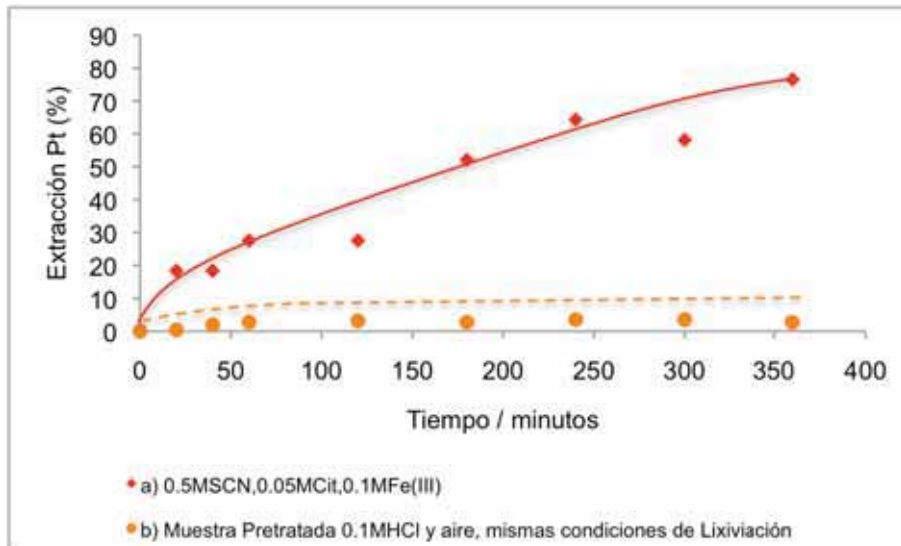


Figura 25. Lixiviación de CCA del lote II para la extracción de Pt con material a) sin pretratamiento y b) pretratamiento con 0.1M HCl y aire por tres horas, a las condiciones de 0.5M SCN^- , 0.05M Cit^- y 0.1M Fe(III) durante seis horas. En una relación de 100g/L de solución lixivante a pH igual a 1.5.

Para el caso del Pd el pretratamiento es favorable. Extrae el 20% del Pd, muy superior al resultado sin pretratamiento (4%). Figura 26.

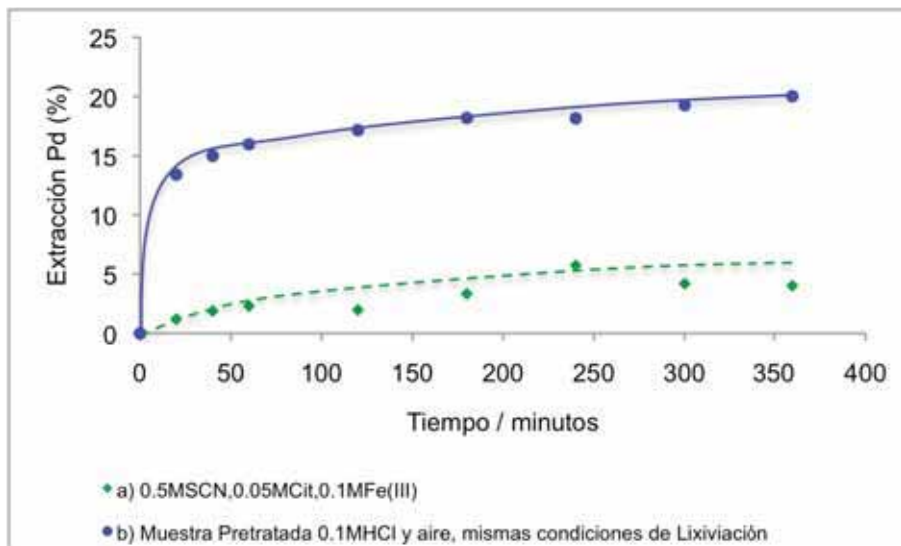


Figura 26. Lixiviación de CCA del Lote II para la extracción de Pd con material c) sin pretratamiento y d) pretratamiento con 0.1M HCl y aire por tres horas a las condiciones de 0.5M SCN^- , 0.05M Cit^- y 0.1M Fe(III) durante seis horas. En una relación de 100g/L de solución lixivante a pH igual a 1.5.

Todos los metales experimentan crecimiento de grano a altas temperaturas, es decir al aumentar la temperatura, los cuerpos se dilatan en todas direcciones y adquieren un volumen mayor (Appold, 1985) en este trabajo se realizó una variación de temperatura de 600, 700 y 800°C por 2 horas con el fin de eliminar el hollín, así conforme aumenta la temperatura, existe un rápido crecimiento de grano. Como se observa en la Figura 27, los pretratamientos térmicos de 600 hasta 800°C perjudica la extracción de platino probablemente debido al crecimiento del tamaño de los granos, ya que dificulta la difusión interna de reactivos y productos. La extracción máxima sigue siendo en la lixiviación sin pretratamiento a la muestra.

Para la extracción de Pd, se puede observar que los pretratamientos térmicos son beneficiosos, se obtuvo un 3% más de extracción con el pretratamiento a 800°C en comparación con la lixiviación sin pretratamiento. Figura 28.

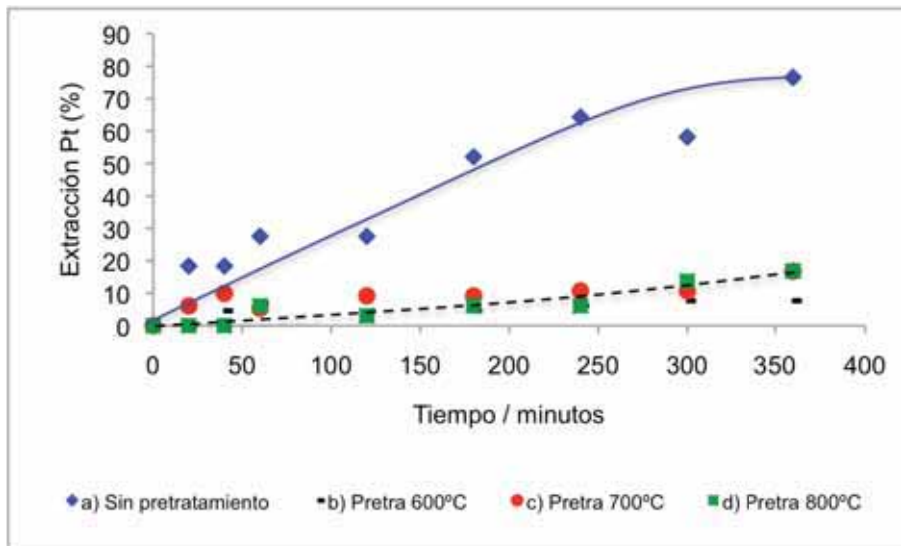


Figura 27. Lixiviación de CCA del Lote I para la extracción de Pt (%) condiciones de 0.5M SCN⁻, 0.05M Cit⁻ y 0.1M Fe(III) a pH igual a 1.5 en 100g/L, con muestra a) sin pretratamiento y con pretratamiento a b) 600, c) 700 y d) 800°C.

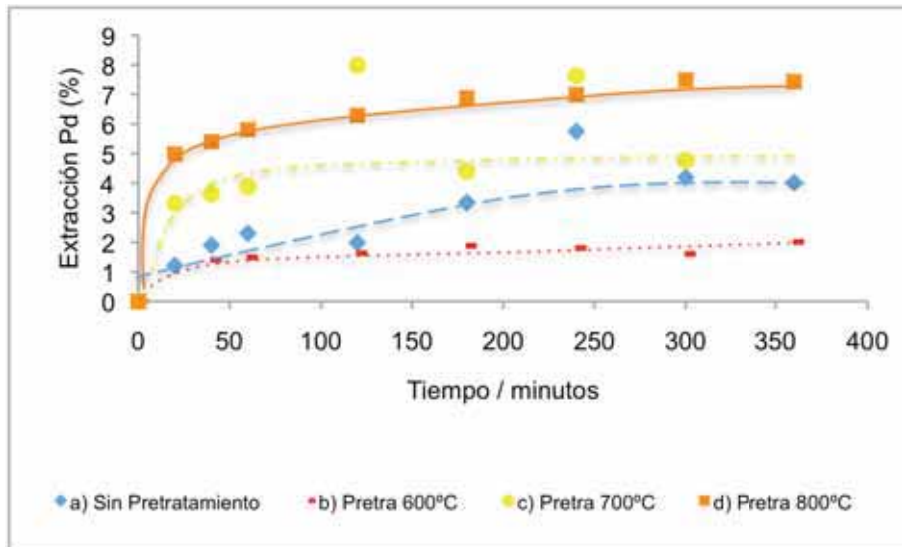


Figura 28. Lixiviación de CCA del Lote I para la extracción de Pd a las condiciones de 0.5M SCN⁻, 0.05M Cit⁻ y 0.1 M Fe(III) a pH igual a 1.5 en 100g/L, con muestra e) sin pretratamiento y con pretratamiento a f) 600, g) 700 y h) 800°C.

En las Figuras 29 y 30, se comparan las extracciones de Pt y Pd respectivamente con y sin pretratamiento térmico a 700°C, utilizando el doble de reactivos, es decir 1M SCN⁻, 0.1M Cit⁻ y 0.2M Fe (III).

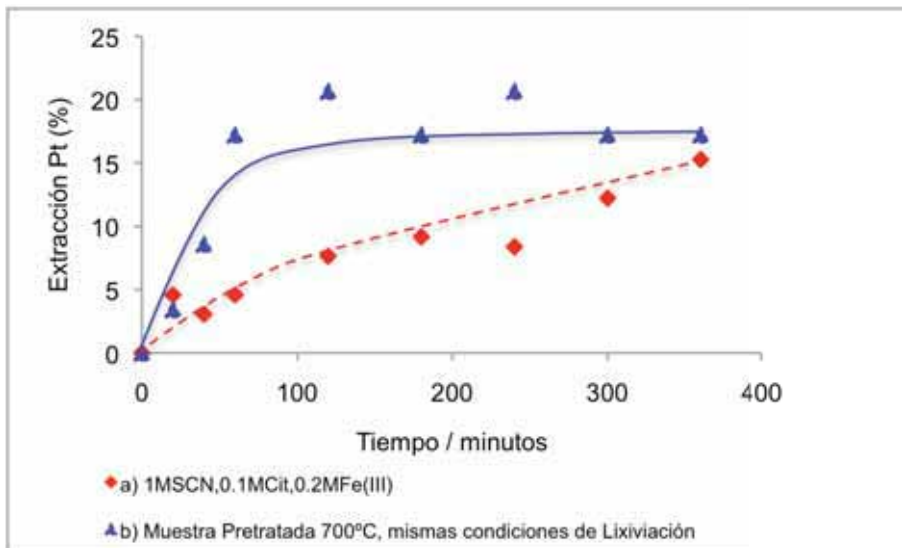


Figura 29. Lixiviación de CCA del Lote I para la extracción de Pt con material a) sin pretratamiento y b) pretratamiento a 700°C por dos horas, condiciones de 1M SCN⁻, 0.1M Cit⁻ y 0.2M Fe(III) durante seis horas. En una relación de 100g/L de solución lixiviante a pH igual a 1.5.

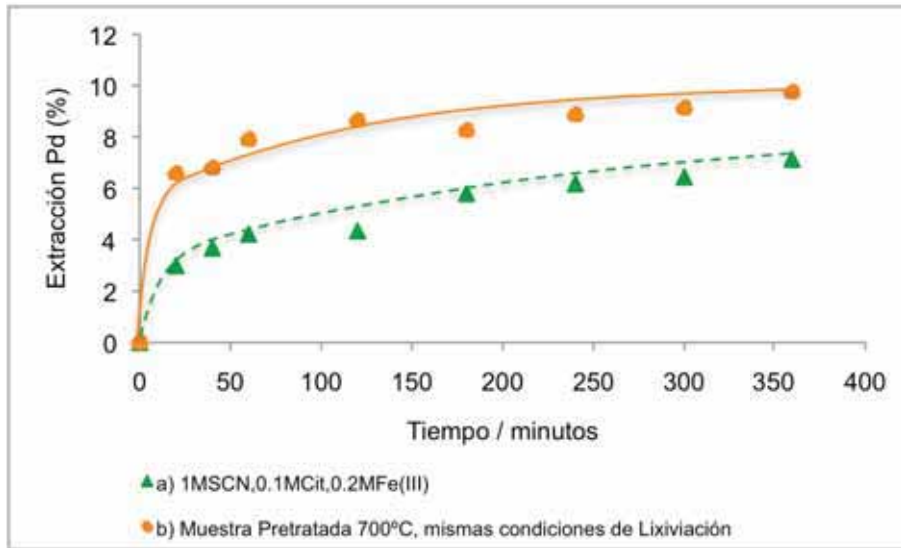


Figura 30. Lixiviación de CCA del Lote I para la extracción de Pd con material c) sin pretratamiento y d) pretratado a 700°C por dos horas a las condiciones de 1M SCN⁻, 0.1M Cit⁻ y 0.2M Fe(III) durante seis horas. En una relación de 100g/L de solución lixivante a pH igual a 1.5.

Se encontró que bajo estas condiciones, la lixiviación tiene una mejora para la extracción de Pt y Pd, pero no tan significativa como en el caso de la lixiviación con 0.5M SCN⁻, 0.05M Cit⁻ y 0.1M Fe(III).

La microscopía electrónica de barrido (SEM) proporciona información morfológica y topográfica sobre la superficie de los sólidos que son normalmente necesarias para entender el comportamiento de las superficies.

El análisis de SEM se realizó en un equipo LEO Electron Microscopy 430, con un vacío en la columna de 9.8 x10⁻³ Torr, y condiciones en el filamento de 1.2nA y 15KV, sin recubrimiento de grafito. La finalidad de este análisis fue conocer el efecto que los pretratamientos térmicos tienen sobre la estructura del CCA agotado.

En la Figura 31, se observa que el pretratamiento térmico está teniendo efecto benéfico en la estructura del material comparando la muestra A (muestra sin pretratamiento térmico) con la muestra B y C (tratamiento a 600 y 700°C). Ya que

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales
 se observa una muestra más homogénea en color y estructura con pretratamiento que sin pretratamiento.

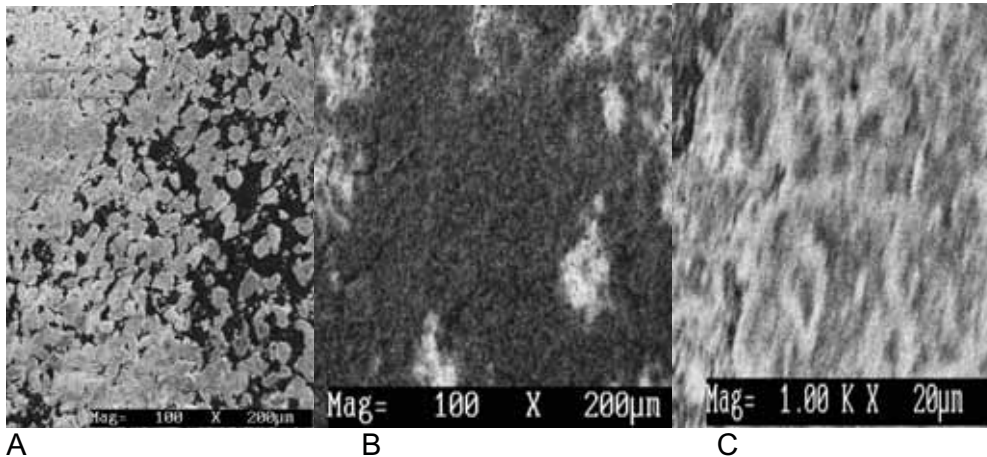


Figura 31. Tamaño de partícula $-74+50\mu\text{m}$ ($-200+300$ malla), muestra sin pretratamiento (A), muestra pretratada a 600°C (B) y muestra pretratada a 700°C (C).

Esto se ve claramente reflejado en la Figuras 27 y 28. Teniendo una extracción mayor de 8 a 17% (muestra B a C) para Pt y 2 a 5% (muestra B a C) para Pd.

En la figura 32, se muestra la muestra sin pretratamiento (A), la muestra pretratada a 700°C (C) y la muestra pretratada a 700°C lixiviada (D) con la formulación mencionada en la Figura 12.

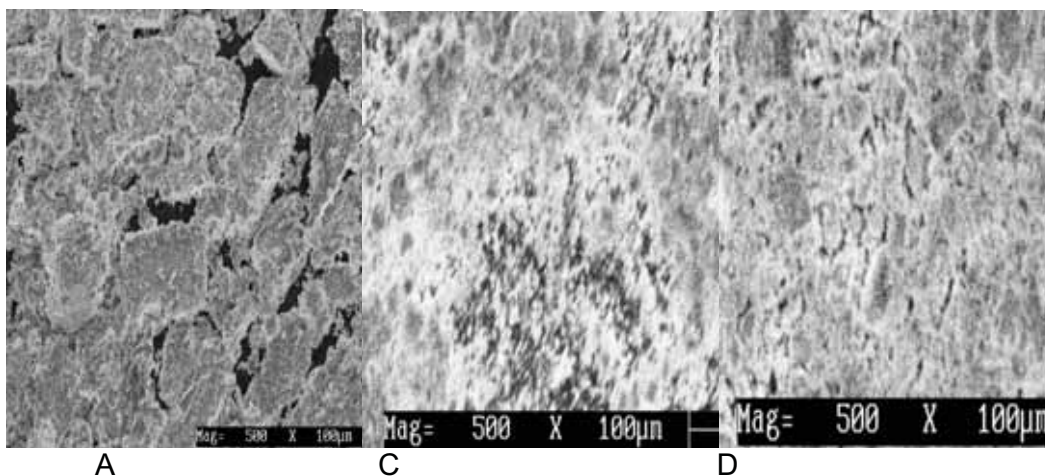


Figura 32. Tamaño de partícula $-74+50\mu\text{m}$ ($-200+300$ malla), A=muestra sin pretratamiento, C=muestra pretratada 700°C y D= muestra pretratada 700°C y lixiviada por seis horas.

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

En la Tabla 4, se plasma un resumen de los resultados obtenidos con los pretratamientos que se realizaron a lo largo de esta investigación.

Se puede observar que la máxima extracción de Pt (77%) se obtuvo sin pretratamiento con el sistema $0.5\text{M}\text{SCN}^- - 0.05\text{M}\text{Cit}^- - 0.1\text{M}\text{Fe(III)}$.

Los pretratamientos tuvieron efecto benéfico para Pd, teniendo un 47% de extracción con la lixiviación en situ con la Sonda Ultrasónica, seguida del pretratamiento con $0.1\text{M}\text{HCl}$ y aire como oxidante con extracción del 20% y con un 10% con Lavado con surfactante y agua en el sistema $0.5\text{M}\text{SCN}^- - 0.05\text{M}\text{Cit}^- - 0.1\text{M}\text{Fe(III)}$. También se obtuvo un 10% de extracción con el pretratamiento térmico a 700°C en el sistema $1.0\text{M}\text{SCN}^- - 0.1\text{M}\text{Cit}^- - 0.2\text{M}\text{Fe(III)}$.

Tabla 4. Resultados de la extracción de PGM's de los CCA de desecho con diferentes pretratamientos.

Pretratamiento	Sistema de Lixiviación	Extracción de Pt(%)	Extracción de Pd(%)
Sin pretratamiento	0.5MSCN,0.05MCit, 0.1M Fe(III)	77	4
Sin pretratamiento	1.0 MSCN,0.1MCit, 0.2M Fe(III)	15	7
Lavado con surfactante y agua	0.5MSCN,0.05MCit, 0.1M Fe(III)	-	10
Sonda Ultrasónica	0.5MSCN,0.05MCit, 0.1M Fe(III)	-	47
Térmico 600 °C	0.5MSCN,0.05MCit, 0.1M Fe(III)	8	2
Térmico 700 °C	0.5MSCN,0.05MCit, 0.1M Fe(III)	17	5
Térmico 700 °C	1.0 MSCN,0.1MCit, 0.2M Fe(III)	17	10
Térmico 800 °C	0.5MSCN,0.05MCit, 0.1M Fe(III)	17	7
0.1M HCl y aire	0.5MSCN,0.05MCit, 0.1M Fe(III)	3	20

CAPÍTULO 4.

4.1 CONCLUSIONES

A lo largo del presente trabajo se mostró que el proceso de lixiviación con el sistema $0.5\text{M}\text{SCN}^- - 0.05\text{M}\text{Cit}^- - 0.1\text{M}\text{Fe(III)}$ en convertidores de desecho funciona para la extracción del Pt (77%), sin embargo para el Pd se tuvo que recurrir a pretratamientos para aumentar la extracción. Así se pueden concluir lo siguientes puntos: El uso de diagramas de predominio fueron muy necesarios para predecir el comportamiento termodinámico de los sistemas lixiviantes.

El uso de pretratamientos para aumentar la extracción de Pt y Pd, fueron beneficiosos sólo para Pd, siendo el pretratamiento con la Sonda Ultrasonica el más benéfico con 47% de extracción en la lixiviación, seguido por 0.1M HCl y aire con 20% y lavado con surfactante o Extran® y agua con 10%, y por ultimo los pretratamientos térmicos, prácticamente no hubo extracción. El Citrato juega un papel importante en la extracción, ya que compleja fuertemente con los iones férrico y ferroso, aumentando la disponibilidad de Tiocianato. Para la extracción del Pt es necesario el Citrato. El sistema $\text{SCN}^- - \text{Cit}^- - \text{Fe(III)}$ está limitado en la proporción 0.1M Fe(III), ya que al aumentar la concentración del oxidante, se tienen evidencias de que se está destruyendo el ion citrato.

CAPÍTULO 5.

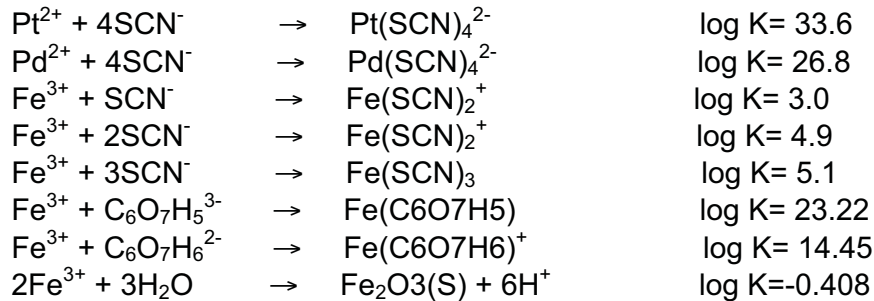
BIBLIOGRAFÍA

1. Alonso A. Tesis de Maestría. Estudio de la eficiencia electrodepositación de plata a partir de soluciones amoniacaes, 70 (2004).
2. Appold H, Feiler K, Reinhard, Schmidt P. Tecnología de los metales. 30,33-42 (1985)
2. Angelidis T.N., Skouraki E., Preliminary studies of platinum dissolution from a spent industrial catalyst. Applied Catalysis A: General 142, 387 (1996).
3. Baghalha M., Khosravian Gh, H., Mortaheb H.R., Kinetics of platinum extraction from spent reforming catalysts in aqua-regia solutions. Hydrometallurgy 95, 247–253 (2009).
4. Duyvesteyn W.D.C., Liu H., Duyvesteyn S., Method for Dissolving Platinum-group Metals from Waste Materials Containing those Metals. US Patent
5. Eriksson, G., An algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria, Anal. Chim Acta, 112(1979)375-383.
6. Jimenez de Aberasturi. D.,Pinedo, I. Ruiz de Larramendi, J.I. Ruiz de Larramendi, T. Rojo. Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters, 2011.
7. Kumar Jha.M., Lee J., Kim M., Jeong J., Kim B., Vinay Kumar. Hydrometallurgical recovery/ recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review, 2013.
7. Langle Martinez E. (subsecretario de recursos no renovables). Los Recursos Naturales de México. Consejo de Recursos Naturales No Renvables. 8-10.
8. Lucena P., Vadillo J.M., Laserna J.J., Mapping of platinum group metals in automotive exhaust three-way catalysts using laser-induced breakdown spectrometry. Analytical Chemistry, 71, 4385–4391 (1999).
9. Micheal W. George. GeoloGiCal surVey minerals yearBooK u.s, 2004
10. Puigdomenech I., Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA), Inorganic Chemistry, Royal Institute of technology, Stockholm, Sweden (2004). Puigdomenech,I, Chemical Equilibrium Software, www.kemi.kth.se/medusa/
11. Zarate-Gutierrez Y G. T. Lapidus. Lixiviación de platino y paladio a partir de convertidores catalíticos automotrices en soluciones de Tiocianato/Citrato/Fe(III), 2012

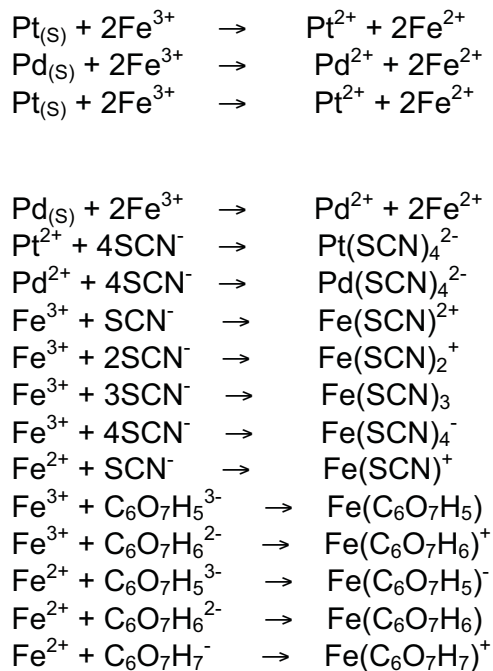
ANEXOS

ANEXO I

Constantes de formación más importantes empleadas para la construcción de los diagramas de distribución de especies:



Los iones férricos y ferroso producidos en las reacciones también pueden combinarse con el ion tiocianato formando las siguientes especies:



ANEXO II

AGUA REGIA.

El agua regia es una solución altamente corrosiva y fumante, de color amarillo, formada por la mezcla de ácido nítrico concentrado y ácido clorhídrico concentrado en la proporción de una a tres partes en volumen.

Es una de las pocas mezclas capaces de disolver el oro, el platino, paladio y el resto de los metales. Fue llamada de esa forma porque puede disolver aquellos metales regios, reales o metales nobles. Es utilizada en el agua fuerte y algunos procedimientos analíticos. El agua regia no es muy estable, por lo que debe ser preparada justo antes de ser utilizada.

Aunque el agua regia disuelve dichos metales y los modela de una forma indescriptible, ninguno de sus ácidos constituyentes puede hacerlo por sí solo. El ácido nítrico, es un componente oxidante, que puede disolver una cantidad minúscula (prácticamente indetectable) de oro, formando iones de oro. El ácido clorhídrico, por su parte, proporciona iones cloruro, que coordina a los iones de oro, sacando el oro de la disolución. Esto permite que siga oxidándose el oro, por lo que el oro acaba disolviéndose. Este procedimiento se aplica a platino, paladio, etc.

ANEXO III.

HOJA DE SEGURIDAD PARA EL SULFATO FÉRRICO (FERRIC SULFATE)

IDENTIFICACIÓN El sulfato férrico es un sólido en forma de polvo blanco grisáceo o un sólido cristalino amarillo (como arena). Se emplea en pigmentos y fertilizantes, para colorear textiles, y en el tratamiento de agua y el acabado de metales (desoxidación y pulimento).

RAZONES PARA SU MENCIÓN

El límite recomendado de exposición en el aire es de 1 mg/m^3 como promedio durante un turno laboral de 8 y 10 horas.

MANERAS DE REDUCIR LA EXPOSICIÓN

* Donde sea posible, encierre las operaciones y use ventilación por extracción localizada en el lugar de las emisiones químicas. Si no se usa ventilación, deben usarse respiradores.

* Use ropa de trabajo protectora.

* Lávese a fondo inmediatamente después de exponerse al sulfato férrico.

* Exhiba información sobre los peligros y advertencias en el área de trabajo. Además, como parte de un esfuerzo continuo de educación y capacitación, comunique toda la información sobre los riesgos de salud y seguridad del sulfato férrico a los trabajadores que pudieran estar expuestos.

INFORMACIÓN SOBRE LOS RIESGOS PARA LA SALUD

Efectos agudos sobre la salud

Es posible que los siguientes efectos agudos (a corto plazo) sobre la salud ocurran inmediatamente o poco tiempo después de la exposición al sulfato férrico:

* El contacto puede irritar los ojos y la piel.

* Respirar el sulfato férrico puede irritar la nariz y la garganta, y causar tos y respiración con silbido.

Efectos crónicos sobre la salud

Los siguientes efectos crónicos (a largo plazo) sobre la salud pueden ocurrir algún tiempo después de la exposición al sulfato férrico y pueden durar meses o años:

Riesgo de cáncer

* Según la información de que actualmente dispone el Departamento de Salud y Servicios para Personas Mayores de New Jersey, no se han realizado pruebas para determinar si el sulfato férrico tiene la capacidad de causar cáncer en animales.

Riesgo para la reproducción

* Según la información de que actualmente dispone el Departamento de Salud y Servicios para Personas Mayores de New Jersey, no se han realizado pruebas para determinar si el sulfato férrico tiene la capacidad de afectar la reproducción.

Otros efectos a largo plazo

* Es posible que el contacto prolongado con los ojos cause que los ojos tomen una coloración marrón.

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

- * La exposición alta y repetida puede llevar a una acumulación excesiva de *hierro* en el cuerpo y causar náusea, vómitos, dolor de estómago, estreñimiento y heces de color negro.
- *Es posible que el sulfato férrico cause daño al hígado.

MANIPULACIÓN Y ALMACENAMIENTO

- *Antes de trabajar con sulfato férrico, Ud. debe estar capacitado en el almacenamiento y la manipulación apropiados de esta sustancia química.
- *Almacene en recipientes bien cerrados, en un área fresca, bien ventilada y lejos de la LUZ y la HUMEDAD.
- *El sulfato férrico es corrosivo para los METALES PELIGROSOS DE INCENDIO
- *Extinga el fuego mediante un agente que sea adecuado contra el tipo de incendio circundante. El sulfato férrico por sí mismo no arde.
- *AL INCENDIARSE, SE PRODUCEN GASES TÓXICOS, entre ellos *óxido de azufre*.
- * AL INCENDIARSE, ES POSIBLE QUE LOS RECIPIENTES EXPLOTEN.
- * Si son los empleados quienes deben extinguir los incendios, deben estar capacitados y equipados, de acuerdo con lo establecido en la norma de la OSHA: 29 CFR 1910.156.

DERRAMES Y EMERGENCIAS En caso de derrame de sulfato férrico, tome las siguientes medidas:

- *Evacue a toda persona que no use equipo de protección desde el área del derrame o escape, hasta que se complete la limpieza.
- * Reúna el material pulverizado de la manera más conveniente y segura y deposite en recipientes herméticos.
- * Quizás sea necesario contener y eliminar el sulfato férrico como DESECHO PELIGROSO. Para obtener recomendaciones específicas, póngase en contacto con el Departamento de Protección al Medio Ambiente (DEP) de su estado, o con su oficina regional de la Agencia de Protección al Medio Ambiente (EPA) federal.

HOJA DE SEGURIDAD DEL ÁCIDO CITRICO

Formula: $H_3C_6H_5O_7$

Sinónimos: Acido 2- hidroxí-1, 2, 3-propanotricarboxílico; 1, 2, 3 Acido propanetricarboxílico; Acido beta hidroxítricarboxílico; Acido beta-hidroxítricarbalílico; Hidrocerol.

Inhalación: Causa irritación del tracto respiratorio con síntomas como tos, falta respiración.

Ingestión: Causa irritación del tracto gastrointestinal. Los síntomas pueden ser náuseas, vómitos y diarrea. Dosis orales extremadamente altas puede producir malestar gastrointestinal. En casos de ingestión severa se puede producir deficiencia de calcio en la sangre.

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

Contacto con la Piel: Causa irritación de la piel. Los síntomas incluyen enrojecimiento.

Contacto Ocular:

Altamente irritante; puede ser también abrasivo.

Efectos Crónicos

El contacto continuo y prolongado puede producir dermatitis. Por ingestión crónica o de grandes dosis produce erosión dental e irritación del sistema digestivo. El ácido cítrico no se acumula en el cuerpo

PRIMEROS AUXILIOS

Inhalación: Trasladar al aire fresco. Si no respira administrar respiración artificial. Si respira con dificultad suministrar oxígeno. Mantener la víctima abrigada en reposo. Buscar atención médica inmediatamente.

Ingestión: Lavar la boca con agua. Si está consciente, suministrar abundante agua. No inducir el vómito. Buscar atención médica inmediatamente.

Contacto con la Piel: Retirar la ropa y calzado contaminados. Lavar la zona afectada con abundante agua y jabón, mínimo durante 15 minutos. Si la irritación persiste repetir el lavado. Buscar atención médica inmediatamente.

Contacto Ocular: Lavar con abundante agua durante 30 minutos sin interrupción. Levantar y separando los párpados ocasionalmente. Cubrir con gasa esterilizada. Llevar al oftalmólogo.

TIOCIANATO DE SODIO

EXPOSICION

- INHALACION

Tos, jadeo. Extracción localizada o protección respiratoria.

Aire limpio, reposo, respiración artificial si estuviera indicada y someter a atención médica.

- PIEL

Enrojecimiento, sensación de quemazón. Guantes protectores, traje de protección. Aclarar la piel con agua abundante o ducharse y solicitar atención médica.

- OJOS

Enrojecimiento. Gafas ajustadas de seguridad o protección ocular combinada con la protección respiratoria. Enjuagar con agua abundante durante varios minutos (quitar las lentes de contacto si puede hacerse con facilidad), después consultar a un médico.

- INGESTION

Calambres abdominales, diarrea, vértigo, dolor de cabeza, vómitos, convulsiones. No comer, beber ni fumar durante el trabajo. Enjuagar la boca y someter a atención médica.

DERRAMAS Y FUGAS
ALMACENAMIENTO
ENVASADO Y ETIQUETADO

Ventilación. NO verter en el alcantarillado. Barrer la sustancia derramada e introducirla en un recipiente hermético. NO permitir que este producto químico penetre en el ambiente.

Separado de alimentos, ácidos fuertes y oxidantes. Mantener en la oscuridad; mantener bien cerrado.

ANEXO IV.

ARCILLAS REFRACTARIAS.

Las arcillas refractarias son esencialmente silicatos de aluminio hidratado con proporciones mínimas de otros minerales de fórmula típica general para los silicatos de aluminio ($\text{Al}_2\text{O}_3, 2\text{SiO}_2, 2\text{H}_2\text{O}$), correspondientes a 39.5% de alumina, 46.5% de sílice y 14% de agua. A elevadas temperaturas el agua es expulsada, el producto resultante, contiene teóricamente el 45.9% de alumina y 54.1% de sílice. Sin embargo las arcillas más puras contienen pequeñas cantidades de otros componentes tales como: calcio, litio, magnesio, óxido de hierro, potasio, sodio, titanio y generalmente algo de sílice libre. La caolinita suele ser el elemento más común de este grupo.

Estos minerales también se conocen con otras denominaciones como: barros, tierras o caolines refractarios. El término barro se aplica a las arcillas muy plásticas y de colores oscuros.

La mayoría de los autores que han escrito sobre las arcillas refractarias, definen a éstas tomando como base su resistencia a las altas temperaturas.

Norton considera como refractarias a las arcillas que tienen un punto de fusión superior a 1600°C y que originan productos cocidos de color blanco o crema.

Según Ries, las arcillas refractarias son objetos de la siguiente clasificación:

1. Arcillas altamente refractarias que son aquellas que poseen un punto de fusión superior a 1743°C
2. Arcillas refractarias o sea las que tienen un punto de fusión comprendido entre 1683°C y 1743°C
3. Arcillas semi-refractarias las que funden entre 1640 y 1665°C
4. Arcillas de bajo poder refractario cuando esta comprendida entre 1564 y 1621°C su resistencia térmica de fusión.

Las arcillas de mayor importancia como refractarias, son las arcillas pedernalosas y semi-pedernalosas, las arcillas refractarias plásticas y semi-plásticas y los caolines.

Maestría en Ciencias e Ingeniería Ambientales

Sus principales usos lo constituyen la elaboración de diversos materiales requeridos en las industrias, especialmente en la siderúrgica, y en general, en aquellas aplicaciones en donde se requiere soportar altas temperaturas.

Una vez molidas sirven como mortero, en la preparación de ladrillos refractarios plásticos, para la fabricación de cajas de arcillas en alfarería, en las retortas de zinc, para enlucidos y parchados, en la industria química, en condensadores hidráulicos, en la manufactura de cemento y en el forrado de las paredes de los hornos rotatorios.

Por sus características físico químicas y mecánicas, y por estar agrupados en este renglón todas las arcillas refractarias, no existen sustitutos, aunque desde luego varios de los elementos incluidos en esta denominación como el coolín, dolomita, diatomita, grafito, magnesita, sílice, pueden ser sustituidos entre sí.