



## ELECTRORRECUPERACIÓN DE METALES DEL GRUPO DEL PLATINO DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS AUTOMOTRICES

B. Gudiño-Guzmán<sup>1</sup>, N. Casillas<sup>1</sup>, B. Solorzano-Villaseñor<sup>1</sup>,  
V. E. Reyes-Cruz<sup>2</sup>, M. Bárcena-Soto<sup>1</sup>

<sup>1</sup>Departamento de Química, Centro Universitario de Ciencias Exactas e Ingenierías, Universidad de Guadalajara. Blvd. Marcelino García Barragán #1451, Guadalajara, Jal., México, CP 44430.

<sup>2</sup>Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, ICBI, UAEH, Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Pachuca, Hidalgo, México, CP 42184.

\*berhgd1@hotmail.com

### RESUMEN

El reciclado de metales es cada vez más necesario con base a su menor disponibilidad en la naturaleza y su creciente demanda a nivel mundial. Dentro del vasto número de metales de uso común en ingeniería, los pertenecientes al grupo del platino (PGMs por sus siglas en inglés), i.e., Pt, Pd, Rh, son de gran interés, debido a su escasez en la naturaleza y su creciente aplicación en la preparación de catalizadores para convertidores catalíticos automotrices (CCAs). Los CCAs son dispositivos empleados para transformar y/o convertir gases tóxicos, tales como, CO, a CO<sub>2</sub> y, los óxidos nitrosos, a N<sub>2</sub>, en el sistema de escape de los automóviles. Datos recientes muestran que cerca de 8 millones de vehículos son retirados de circulación cada año y alrededor del 70% se les remueven los CCAs para la recuperación de los metales. El procedimiento de recuperación más usado involucra la fusión del CCA triturado, en un horno de plasma, en presencia de un colector metálico, e.g, Fe o Ni y óxido de calcio. Un procedimiento que demanda de infraestructura cara y un consumo de energía elevado. Aquí se presenta un estudio que comprende la extracción química y electrorefinado para recuperar los PGMs de CCAs [1,2].

**Palabras Clave:** Platino, Paladio, Rodio, Electrorrecuperación, PGM, Reciclado, Catalizadores.



## 1. INTRODUCCIÓN

La mayor parte de los PGMs se utilizan en la elaboración de los convertidores catalíticos automotrices (CCAs). Pero en sentido opuesto, el abastecimiento de éstos, es cada vez menor. La producción de los PGMs de fuentes naturales se concentra principalmente en Sudáfrica y en las exportaciones de Rusia [3]. Es escasa la información acerca de otras fuentes de obtención de los PGM, sin embargo, va en aumento el número de empresas que se dedican a la recuperación y reciclaje de estos metales. El procedimiento de recuperación más usado involucra la fusión del CCA triturado, en un horno de plasma, en presencia de un colector metálico, e.g, Fe o Ni y óxido de calcio. En nuestro trabajo empleamos la vía húmeda de precipitación selectiva. Estos métodos parten del hecho de que los metales pueden llevarse a su forma iónica solvatada en el licor primario, después de la lixiviación con agua regia, seguida de la formación de precipitados. Algunos autores sugieren que los PGM se lixivian en agua regia formando la siguiente mezcla de ácidos:  $H_2PtCl_6$ , (ácido hexacloroplatínico),  $H_2PdCl_4$  (ácido tetracloropaládico) y  $H_3RhCl_6$  (ácido hexaclororódico) [4]. En este reporte se presenta un trabajo experimental de recuperación de metales preciosos de convertidores catalíticos, acompañado de un análisis y caracterización de los productos de la reacción y el desarrollo de un procedimiento adecuado para la recuperación electrolítica en masa del platino y rodio.

## 2. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

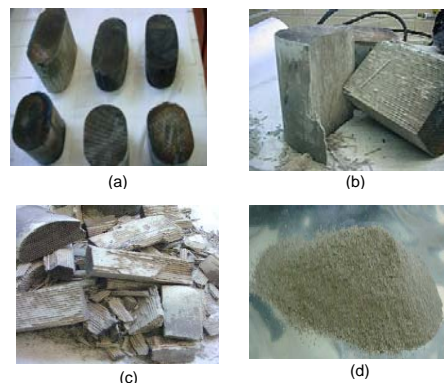
### 2.1. Apertura del Convertidor Catalítico, Molienda y Clasificación Granulométrica del Monolito

La estrategia para abrir los convertidores catalíticos, fue esmerilar cuidadosamente las uniones del cuerpo del convertidor catalítico con un esmeril de mano y después abrir las cubiertas como si se tratara de una almeja.



**Figura 1.** Aspecto físico de un convertidor catalítico automotriz abierto por esmerilado de las uniones. Aparece la cubierta disipadora al lado izquierdo, el cuerpo metálico del convertidor abierto y al lado derecho dos monolitos cerámicos liberados.

Los monolitos tienen un área seccional elíptica, con una longitud aproximada de 22 cm y pesan alrededor de 500 g. Es evidente la presencia de suciedad y restos de aceite quemado procedente de los gases de combustión del automóvil. El grado de desgaste del monolito es un factor importante que debe considerarse en los procesos de recuperación de metales preciosos del convertidor. Para la molienda se utilizó un molino de nixtamal casero, y en otros, un molino de buriles de laboratorio marca Thomas-Wile. La clasificación granulométrica se realizó en un “Rotap” equipado con una serie de tamices. En este trabajo se seleccionó la fracción del polvo que pasa el tamiz de +100 mallas antes de continuar con el proceso de lixiviación.



**Figura 2.** La fotografía (a) muestra la vista superior de 6 catalizadores monolíticos liberados del convertidor, las fotografías (b)-(d) presentan el aspecto del monolito en las etapas de trituración y molienda.

## 2.2. Lixiviación del monolito en medio oxidante (agua regia)

Los reactivos empleados en el proceso de lixiviación de los PGMs, HCl, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, H<sub>3</sub>PO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub>, todos son de la compañía J. T. Baker. El proceso de lixiviación se hizo

empleando una formulación modificada de agua regia, de 2:1 de ácido  $\text{HNO}_3$ : $\text{HCl}$ . El procedimiento se llevó a cabo en un reactor de vidrio de aproximadamente 4.4 L de capacidad. Se mantuvo a una temperatura de 90 a 100 °C, y los gases resultantes (óxidos nitrosos y cloro) fueron enviados a una solución de  $\text{NaOH}$  al 15% en peso para neutralizarlos.

Se realizaron lixiviaciones a diferentes tiempos, cuidando mantener un volumen constante la cantidad de agua regia en el digestor. Se repite el procedimiento de adicionar agua regia durante 9 horas como mínimo hasta completar el proceso de lixiviación. La última adición se deja consumir totalmente hasta sequedad y se añaden 100 mL de  $\text{HCl}$  con las mismas precauciones que en las adiciones previas de agua regia hasta sequedad. Este proceso se repite dos veces más, con el fin de desalojar totalmente el  $\text{HNO}_3$  remanente del digestor y se deja el contenido del digestor totalmente seco, hasta observarse la generación de humos blancos.



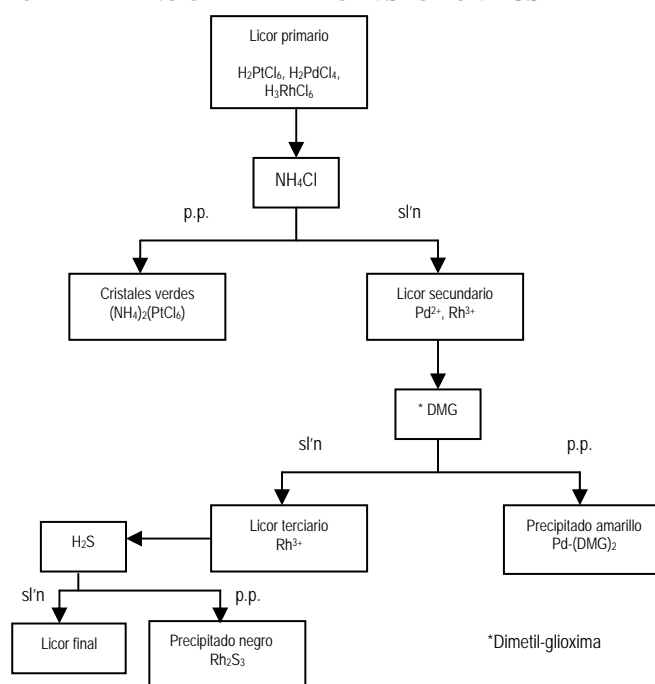
**Figura 3.** Fotografía del digestor de vidrio en operación.

### 2.3. Cuantificación y análisis de PGM por espectroscopia de plasma

El análisis de la concentración de PGM en los licores de lixiviación muestreados a diferentes tiempos se llevó a cabo empleando dos tipos de espectrofotómetros de emisión atómica de plasma acoplados inductivamente (AE-ICP), uno de la marca Spectro Analytical Instrument modelo F-MA-03, y otro, de la marca: Termo Jarrel ASH, modelo Iris Intrepid.

### 2.4. Precipitación selectiva de PGM

La Figura 4 muestra el esquema general de la separación por precipitación vía húmeda de los tres metales aplicado en este trabajo.



**Figura 4.** Diagrama de flujo de la precipitación selectiva de los PGMs

#### 2.4.1. Precipitación de Platino

Se ajustó el pH del licor a un valor muy ácido ( $\text{pH} \ll 0.0$ ) empleando HCl. Después, se preparó una solución saturada de cloruro de amonio y se agregó 3 mL de ésta solución por cada 100 mL de licor a temperatura ambiente, seguida de una agitación vigorosa durante 2 minutos. Se dejó reposar la solución por un lapso de 24 horas.



**Figura 5.** Precipitación de  $(\text{NH}_4)_2(\text{PtCl}_6)$ , tras la adición de cloruro de amonio al licor primario.

#### 2.4.2. Precipitación de Paladio

La precipitación del paladio se realiza en el licor secundario, donde teóricamente existe solamente paladio y rodio. Se ha reportado que el acomplejamiento  $\text{Ni}-(\text{DMG})_2$  ocurre a pHs

alcalinos, mientras que el  $\text{Pd}(\text{DMG})_2$  se forma a valores ácidos, aproximadamente a pHs de 3 [5]. Por lo que se ajustó el pH del licor secundario a un pH de 3 utilizando  $\text{NH}_4\text{OH}$  y  $\text{HCl}$ . Se preparó una solución alcohólica de DMG al 1% y se agregó 3 mL al licor y lentamente y se agitó. No se obtuvo ningún precipitado.

#### 2.4.3. Precipitación del Rodio



**Figura 6.** Burbujeo de  $\text{H}_2\text{S}$  sobre el licor terciario y formación del precipitado de rodio

Según el diagrama de Pourbaix del azufre [6], el ion sulfuro es estable a pH de 13.9, por lo que se procedió a alcalinizar el licor terciario antes de burbujear  $\text{H}_2\text{S}$ . Se realizó el burbujeo del gas durante 20 minutos con agitación constante.

#### 2.5. Caracterización de los Subproductos Generados

Los cristales obtenidos de cada especie, se filtraron y se desecaron a una temperatura de  $40^\circ\text{C}$  para evitar la descomposición.



**Figura 7.** Cristales lavados y desecados de (a) Platino y (b) Rodio

##### 2.5.1. Difracción de rayos X

Para el análisis se utilizó un Difractómetro de rayos X marca Rigaku modelo Miniflex con radiación de  $\text{Cu K}\alpha$ . Se realizó un barrido de 2 grados/ min. en escala de  $2\theta$ .

### 2.5.2. Voltamperometría Cíclica

Las pruebas de voltamperometría cíclica se efectuaron en una celda de tres electrodos, con un electrodo auxiliar de platino, un electrodo de referencia de calomel saturado (SCE) de la marca Corning y electrodos de trabajo de platino. Los experimentos se llevaron a cabo en un bipotenciostato PINE Instrument Company, modelo AFCBP1. Las soluciones patrón de Pt, Pd y Rh utilizadas fueron preparadas de estándares primarios de 1000 mg/L de la marca Assurance Spex Certiprep, empleando en todas 1M de HCl como electrolito soporte.

### 2.6. Electrorrecuperación de PGM

El sistema de electrorrecuperación utilizado tanto para platino como para rodio, fue similar y consistió en una electrólisis en masa simple (celda con 2 electrodos de Pt en serie con multímetro y rectificador de corriente).



**Figura 8.** Sistema de electrólisis en masa para la electrorrecuperación de los PGMs

#### 2.6.1. Electrorrecuperación de Platino

Se realiza sobre una solución preparada con 1 gramo del hexacloroplatinato obtenido en la precipitación en medio ácido (15 mL/L HCl), a 65 °C empleando un ánodo y cátodo de platino [7]. La electrorrecuperación se hace directamente en una celda electroquímica empleando un rectificador de corriente en serie con un multímetro digital para monitorear la corriente aplicada. El área del cátodo fue de 0.67 dm<sup>2</sup> el cual es previamente pesado. El tiempo de prueba fue de 98 min, haciendo pasar una densidad de corriente de 2.2 A/dm<sup>2</sup>.

#### 2.6.2. Electrorrecuperación de Rodio

El precipitado negro de rodio obtenido se digiere con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a fin de convertirlo a sulfato y seguir la metodología recomendada [7]. El producto azul-verdoso formado indica la

conversión del sulfuro a sulfato de rodio. La sal se redissuelve en ácido sulfúrico diluido (5 % v) y se filtra para eliminar impurezas. El contenido de rodio en la solución resultante fue de 2 g/L, la temperatura empleada fue de 45 °C y la densidad de corriente aplicada de 5 A/dm<sup>2</sup>.

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 3.1. Tiempo de Lixiviación

El tiempo de lixiviación óptimo, se estableció a 9 horas, pues después de ese tiempo, hay un poco incremento de la liberación de los PGMs, según el siguiente gráfico:

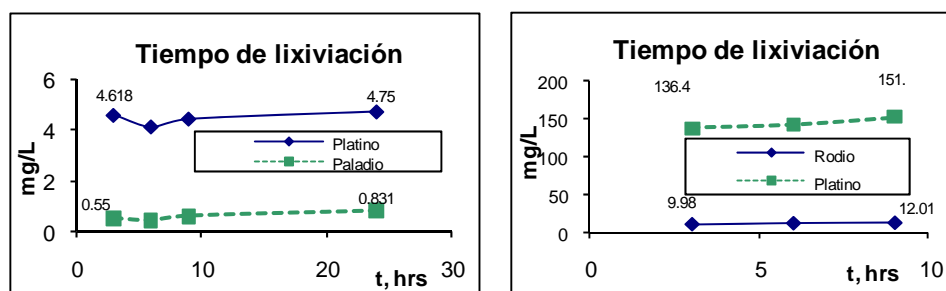


Figura 9. Tiempo de lixiviación vs concentración de PGMs.

En términos generales, los complejos formados de los PGM de interés, tienen la fórmula general  $H_y(PGM)Cl_x$ . Cuyos nombres para los metales de interés son: el ácido hexacloroplatínico  $H_2PtCl_6$ , ácido tetracloropaládico  $H_2PdCl_4$  y el ácido hexaclororódico  $H_3RhCl_6$  [4].

#### 3.2. Eficiencia de Precipitación

Como podemos observar en la Tabla I, la precipitación del platino es más eficiente que la del rodio:

Tabla I. Eficiencias de precipitación para Pt y Rh

ID Muestra	Pt ICP [mg/L]	Factor de dilución	Conc. corregida	Remoción	% Eficiencia
LP1-M4-9	1.547	100	154.70	150.95	95.27
LS1-M4-9	3.749	1	3.75		
ID Muestra	Rh ICP [mg/L]	Factor de dilución	Conc. corregida	Remoción	% Eficiencia
LP1-M4-9	16.73	1	16.73	14.89	80.20
LF1-M4-9	1.838	1	1.84		

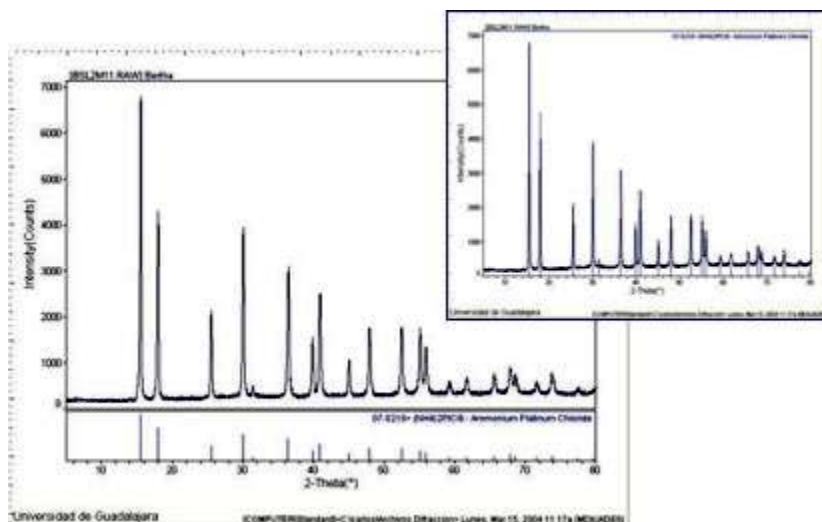
LP: Licor primario, LS: Licor secundario, LF: Licor final. M4: Monolito 4, 9:Tiempo de lixiviación, hrs.



Sin embargo, en ambos casos la eficiencia es bastante viable en términos técnicos, lo que comprueba que la elección del método clásico de química húmeda es una buena elección para la recuperación de los PGM en CCAs exhaustos.

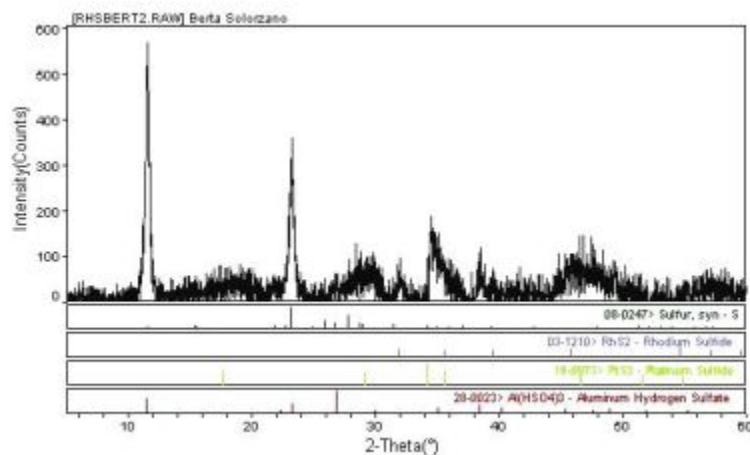
### 3.3. Caracterización por Difracción de Rayos X

Los difractogramas obtenidos para cada uno de los precipitados, se compara directamente con la base de datos de la Joint Comité of Powder Diffraction Files (JCPDF-International Centre for Diffraction Data).



**Figura 10.** Difractograma de los cristales verdes obtenidos después de la adición de cloruro de amonio al licor primario.

Es evidente que esos cristales verdes obtenidos son de hexacloroplatinato de amonio. Esto en base a la excelente correlación tanto en la posición como en la intensidad en todas las reflexiones mayoritarias comparadas con la base de datos de la JCPDF-International Centre for Diffraction Data. Además es notoria la pureza del compuesto.



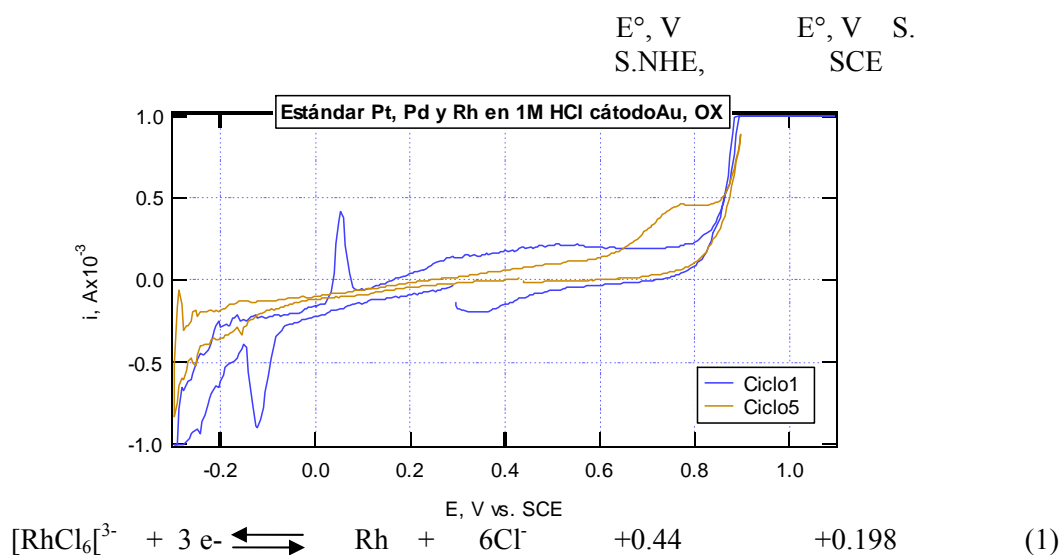
**Figura 11.** Difractograma del precipitado negro obtenido por el burbujeo de  $\text{H}_2\text{S}$  sobre un licor primario.

En la Figura 11 tenemos un difractograma de una fase cristalina pobre, más bien amorfa y con un alto contenido de azufre elemental y de sulfato ácido de aluminio. La presencia del aluminio nos llama la atención, más éste resultado es muy congruente con el comportamiento señalado anteriormente, que sugiere el ataque de la  $\gamma$ -alúmina del monolito con el agua regia para formar diferentes compuestos. En este sentido, es posible concluir que la precipitación directa hacia la formación de sulfuros no es selectiva, un resultado no sorprendente, si recordamos como se utiliza el  $\text{H}_2\text{S}$  para separar todo los elementos de la segunda marcha en análisis cualitativo.

### 3.4. Voltamperometría Cíclica

Las Figura 12 corresponde a un voltamperograma obtenido en un electrodo de oro sin tratamiento superficial previo de un estándar conteniendo Pt, Pd y Rh. Una observación general en estas pruebas es que el tratamiento superficial del electrodo de trabajo afecta notablemente las características del voltamperograma obtenido, un comportamiento acorde a datos publicados en la literatura [9]. No obstante, la Figura 12 muestra el caso de dos voltamperogramas obtenidos en un electrodo de oro en una solución de HCl, sin tratamiento previo de la superficie. El barrido del potencial se hizo en la dirección positiva. A potenciales positivos, para el voltamperograma del primer ciclo, alrededor de 0.8 V vs. SCE se presenta la generación de  $\text{O}_2$  procedente de la oxidación del agua. A potenciales menos positivos se aprecia una protuberancia en la meseta de oxidación a 0.5 V vs. SCE producto de la oxidación de la superficie. Aparece un pico de oxidación a 0.07 V vs. SCE y un pico

de reducción a  $-0.12$  V vs. SCE, que no están asociados al metal base de acuerdo a datos publicados en la literatura para un sistema semejante en presencia de ácido perclórico [12]. De acuerdo a los potenciales y las características de los picos observados, tentativamente se asocian a la depositación del Rh sobre la superficie de Au policristalino que corresponde a la reacción (1) [12]. Finalmente, aparece la reducción del  $H^+$  a potenciales menores de  $-0.2$  V vs. SCE.



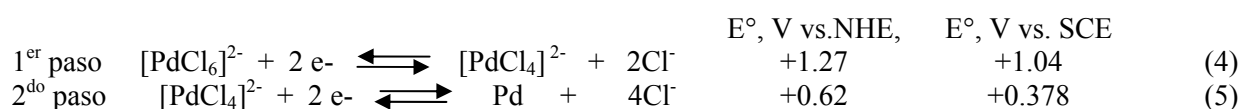
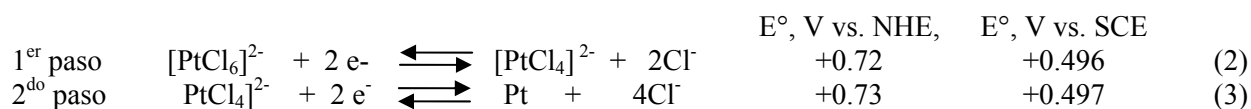
**Figura 12** Voltamperograma cíclico de una mezcla de estándares de  $Pt^{4+}$ ,  $Pd^{2+}$  y  $Rh^{3+}$  en 1M de HCl sobre un electrodo de oro con barrido de potencial a  $100$  mV/s comenzando a valores más positivos que  $E_{eq}$ .

La Figura 13 muestra el voltamperograma cíclico de disco rotatorio a diferentes velocidades de rotación de un licor primario. En este caso se presenta a un potencial de  $0$  V vs. SCE, un cruce en el voltamperograma que está relacionado con la electrocristalización de alguno de los metales presentes, sin embargo, no es posible en este momento, indicar cuál de los tres metales se precipita de manera preferencial, probablemente se trata del platino o del rodio que se encuentran en mayor concentración en el licor.

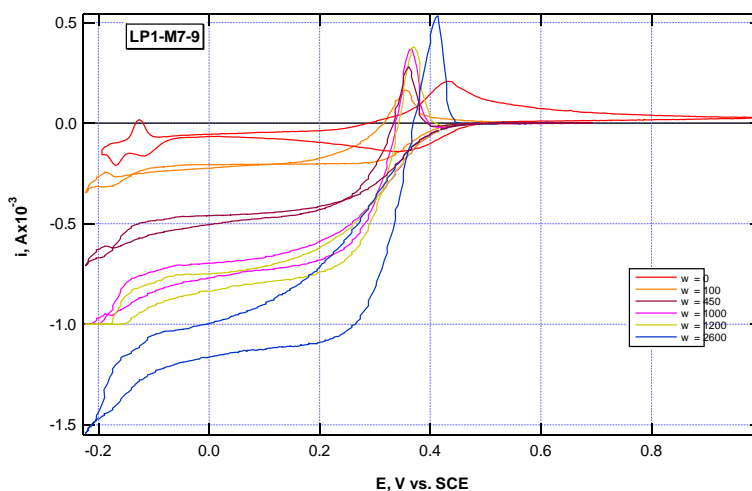
En la literatura se han reportado datos sobre la reducción selectiva de los metales del grupo del platino a diferentes potenciales [10]. Además, si tomamos en cuenta las posibles reacciones de reducción de iones metálicos en solución que pueden presentarse para el Pt, Pd y Rh. Los

potenciales de oxidación-reducción son respectivamente 0.497, 0.378 y 0.198 V vs. SCE para cada uno de los iones. Este resultado sugiere la posibilidad de reducir el ion rodio de manera que es el potencial donde aparece el pico. Sin embargo, se insiste que no se hicieron pruebas adicionales para demostrar lo anterior.

Para la reducción del hexacloroplatinato a platino metálico, se encontraron 2 potenciales [13].



Si se analiza la respuesta de la corriente en el voltamperograma obtenido a 450 rpm se presenta un pico de oxidación a un potencial de 0.35 V vs. SCE (debajo de la corriente cero). A una velocidad de 2600 rpm la cantidad de material reducido es mucho mayor que el obtenido a otras velocidades, se debe al hecho de un incremento sustancial en área del depósito provocado por una porosidad elevada, aunado a un mayor coeficiente de transferencia de masa.



**Figura 13** Voltamperograma de electrodo de disco rotatorio del licor primario LP1-M7-9 después de la adición de  $\text{NH}_4\text{Cl}$  a distintas velocidades de agitación.

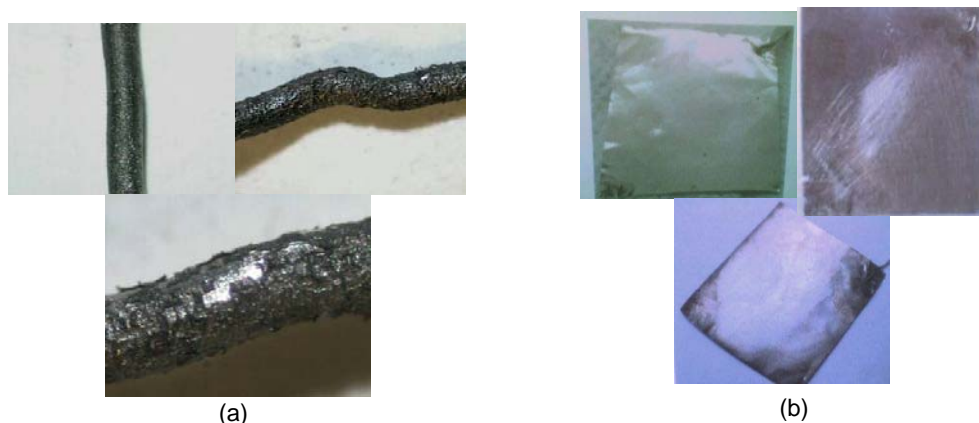
También se presenta un desplazamiento del potencial a valores negativos en el segundo ciclo, pero después, conforme se avanza en el número de ciclos, el potencial se desplaza nuevamente a

valores positivos, esto puede deberse a la formación de una aleación en la superficie del electrodo que no podemos descartar, ya que los tres iones metálicos están presentes.

### 3.5. Electrorrecuperación

La electrorrecuperación del platino se hizo partiendo de la sal de platino puro obtenida de la precipitación con cloruro de amonio del licor primario. Después de la electrólisis, el mismo cátodo, muestra la presencia de una película rugosa (tipo escamas) fácilmente removible de platino en su superficie. En la fotografía (a) de la Figura 14, se muestra el aspecto de la superficie del cátodo una vez que fue removido parte del platino previamente depositado. Es clara la interfase entre la superficie del cátodo y el depósito. No se realizaron pruebas de caracterización adicionales al precipitado metálico obtenido. La cantidad de Pt metálico reducido a partir de la sal de hexacloroplatinato de amonio obtenido fue de 5.8 mg durante 98 minutos de electrólisis.

La electrodeposición del Rh se llevó a cabo en una celda de dos electrodos. En este caso, se empleó como cátodo una lámina de platino de área grande con una densidad de corriente de 5 A/dm<sup>2</sup>. Después de la electrólisis se obtiene un polvo negrozco fuertemente adherido a la superficie del platino Figura 14, (b). No se realizaron pruebas adicionales de caracterización del metal. Se depositaron 3.6 mg en 60 minutos de electrólisis.



**Figura 14.** Fotografías de electrodos de trabajo empleados en la electrorrecuperación de (a) Platino metálico  
(b) Rodio metálico.

#### 4. CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos muestran que es posible emplear métodos físicos, marchas químicas y electrólisis de licores procedentes de CCA para separar, precipitar y electrorrecuperar metales del grupo del platino (i.e., Pt, Pd y Rh). Los resultados obtenidos muestran que la lixiviación es una etapa crítica, ya que según los análisis por ICP y difracción de rayos X, existe un ataque de la matriz de  $\gamma$ -alúmina del monolito con el agua regia, lo que incorpora Al a los licores y produce un efecto de interferencia. En los voltamperogramas obtenidos se observa un efecto marcado entre el tratamiento de la superficie del electrodo y sus características. Un estudio preliminar de voltamperometría de disco rotatorio de un licor primario muestra la posibilidad de reducir los metales del grupo del platino y obtenerlos en forma pura. Una electrólisis en masa permitió obtener tanto Pt como Rh en forma metálica, aunque su caracterización está aún pendiente.

#### 5. AGRADECIMIENTOS

A la empresa Salvamento de Metales S.A. de C.V. por el apoyo económico brindado para el desarrollo de éste proyecto.

#### 6. REFERENCIAS

- [1] J. E. Hoffman, *Recovery of platinum group metals from automotive catalysts*, Jan H. Reimer and Associates USA Inc, Edited by Toma, Houston, Texas (1989).
- [2] B. M. Solorzano Villaseñor, Tesis de maestría, Estudio electroquímico de la recuperación de metales del grupo del platino de convertidores catalíticos automotrices, p. 145, UdeG, Jalisco, (2004).
- [3] CPMGroup. Platinum Group Metals Yearbook 2009. 30 Broad Street | 37thFloor New York, NY 10004. www.cpmgroup.com (2009)
- [4] Kirk-Othmer, *Enciclopedia of chemical technology*, Second edition, Vol 15". Interscience Publishers, (1996).
- [5] D. Harris. *Análisis Químico Cuantitativo 3ª Edición*, p. 682. Ed. Reverté. (2007).

- [6] M. Pourbaix. "Atlas of electrochemical equilibria in aqueous solutions". Pergamon Press, (1966).
- [7] *The Metal Finishing, Guidebook and Directory*. Vol. 100 No. 1. (2002)
- [8] J. E. Hoffman. *Recovery of platinum group metals from automotive catalysts*. Jan H. Reimer and Associates USA Inc. Edited by Torma. Houston, Texas. (1989).
- [9] A. López-Cudero, C. J. Gutierrez. *Electroanal. Chem.* 548, 109, (2003).
- [10] M. Lukaszewski, M. Grden, M. Czerwinski. *Electrochem. Acta.* 49, 3161, (2004).
- [11] I. Bakos, S. Szabó. *Electroanal. Chem.* 547, 103, (2003).
- [12] M. Arbib, B. Zhang. V. Lazarov. D. Stoychev, A. Milchev, C. Buess-Herman, *Electroanalytical Chem.* 510, 66, (2001).
- [13] Z. D. Wei, S. H. Chan, *J. Electroanalytical Chem.* 569, 23, (2004).