



El saber de mis hijos  
hará mi grandeza

# **UNIVERSIDAD DE SONORA**

---

**DIVISIÓN DE INGENIERÍA**

**DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA  
Y METALURGIA**

## **“RECUPERACIÓN DE PALADIO Y PLATINO DE SOLUCIONES DE NITRACIÓN DE LODOS DE ORO”**

**TESIS**

**PARA OBTENER EL TÍTULO DE:**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**Yuliana Torres Rojas**

**Hermosillo, Sonora**

**Enero 2019**

# Universidad de Sonora

Repositorio Institucional UNISON



**"El saber de mis hijos  
hará mi grandeza"**



Excepto si se señala otra cosa, la licencia del ítem se describe como openAccess

De la vida no quiero mucho. Quiero apenas  
saber que intente todo lo que quise, tuve  
todo lo que pude, amé todo lo que valía la  
pena y perdí apenas lo que nunca fue mío.

Pablo Neruda

## AGRADECIMIENTOS

A mi madre Martha por enseñarme a esforzarme y a ser una persona fuerte. A mi Padre Braulio por enseñarme a ser una persona trabajadora. A mis hermanos Anahí, Oswaldo, Alejandro y Jesús, por ser mi inspiración desde que era pequeña y por las carrillas que nos unen, por ser una parte muy importante de mí.

A la Dra. Aurora Pat por la oportunidad que me brindó, por el apoyo incondicional y toda la confianza, la paciencia y comprensión que tuvo al guiarme en la realización de este proyecto.

A los ingenieros Rafael Ramos Lugo y Oscar Rodríguez Hoyos. Al instituto de Geología-UNAM y la Planta de metales preciosos Metalurgia del Cobre S.A de C.V

A María, Adriana y Alejandra por tantos buenos recuerdos, por los ánimos, las risas, los llantos, las aventuras y el cariño. Gracias a Daniel y la familia Vidal Corona, por el apoyo durante tanto tiempo. A Carlos Daniel, Noé, JD y Eduardo por tantas carcajadas.

A Raúl Alan por alentarme a comenzar un sueño que hoy culmina. Gracias por ayudarme a crecer y a madurar. Por hacer de mí alguien valiente, por la complicidad, el compañerismo, la solidaridad, el cariño, el amor y el tiempo que alguna vez compartimos. Gracias por tanto.

Agradezco también a mis queridos Paul Daniel y Jencarlo, por los años de amistad sincera y extraña que nos ha convertido en una familia muy peculiar que llena mi corazón de alegría cada vez que estamos juntos.

A Dios, el cosmos, o la fuerza impulsora del universo, por todo lo que he vivido. Por lo que vino, lo que viene y lo que vendrá. Por el amor de él que radica en mí y me permite emitir a los demás. Porque confiando en él lo puedo todo. Gracias infinitas.

## **Financiamiento**

Extendemos un agradecimiento a la Planta de Metales Preciosos Metalúrgica de Cobre S. A de C. V por el apoyo, la dedicación y la ayuda brindada en este proyecto.

Agradecemos a la Universidad Nacional Autónoma de México, por el apoyo brindado con el Programa de Apoyo a Proyectos de Investigación e Innovación Tecnológica (PAPIIT), proyecto IN204918.

## CONTENIDO

Agradecimientos	iv
Financiamiento	v
INDICE DE FIGURAS	2
INDICE DE TABLAS	4
1. RESUMEN	5
2. INTRODUCCIÓN	7
3. OBJETIVOS	9
4. MARCO TEORICO	10
4.1 México como país minero	11
4.2 Metales preciosos	14
4.3 Valor y producción de paladio y platino	18
4.4 Mineralogía de MGP	19
4.5 Aplicaciones y usos importantes de MGP	21
4.6 Procesos de obtención de los metales paladio y platino	24
4.7 Proceso de obtención de efluente de estudio	30
4.8 Procesos metalúrgicos utilizados	32
5. EXPERIMENTACIÓN	35
5.1 Cementación con polvo de zinc	35
5.2 Reducción con ácido fórmico	36
6. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS	38
6.1 Técnicas de análisis de muestras	38
6.2 Resultados de cementación con polvo de zinc	39
6.3 Resultados de reducción con ácido fórmico	43
6.4 Análisis comparativo de las metodologías realizadas	46
7. CONCLUSIONES	51
8. RECOMENDACIONES	53
9. REFERENCIAS	54

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Fig.</b>	<b>Descripción</b>	<b>Pág.</b>
1	Diagrama de proceso de planta de fundición. Grupo México	10
2	Distribución de yacimientos metalogénicos de la República Mexicana	12
3	Gráfica comparativa de producción de plata en la primera mitad del año 2018	13
4	Lineamiento Cananea, que incluye la franja mineralizada del noreste de Sonora: minas Milpillas, Mariquita, Cananea, Pilares y La Caridad, y los depósitos El Pilar, El Alacrán, La Florida y El Barrigón (Modificado de Hollister, 1978).	14
5	Metales Preciosos	15
6	Onza de plata mexicana	15
7	Pepita de oro puro	16
8	Mineral de platino esperrilita ( $PtAs_2$ )	17
9	Paladio sólido	18
10	Gráfica comparativa de los precios de Paladio, platino y Rodio. Fuente: Thomson Reuters.	19
11	Complejo Bushveld ubicado en Sudafrica.	20
12	Funcionamiento de convertidor catalítico de automóvil	22
13	Fórmula desarrollada de Cisplatino	23
14	Celda combustible con electrolito ácido. (Larminie & Dick, 2003)	24
15	Diagrama de extracción por solventes de Pd en el proceso INCO	26
16	Diagrama de extracción por solventes de Pt en el proceso INCO	27
17	Proceso clásico de recuperación de metales del grupo platino. (Alguiacil, 1995)	28
18	Proceso INCO para la recuperación de metales del grupo platino. (Alguiacil, 1995)	28

19	Proceso MINTEK para la recuperación de metales del grupo platino. (Alguiacil, 1995)	30
20	Proceso de tratamiento de lodos anódicos de cobre. Fuente: Metalurgia del Cobre	31
21	Proceso actual de la refinación de oro. Fuente: Metalurgia del Cobre	32
22	Experimentos 1A y 2A después del 24 hrs de reposo	39
23	Gráfica de recuperación de Pd en función a pH	43
24	Gráfica de recuperación de Pt en función a pH	43
25	Comienzo de experimentación con ácido fórmico	44
26	Emisión de gases por la reacción de la muestra con ácido fórmico	44
27	Solución antes y después de agregar ácido fórmico	45
28	Capa superior formada después del tiempo de reposo a) después de 24 hrs b) formado después de 72 hrs	45



## ÍNDICE DE TABLAS

Tabla	Descripción	pág.
1	Mineralogía de muestras analizadas	21
2	Contenido de metales de la solución a tratar	35
3	Relación de experimentos con la cantidad de Zn añadida y pH de experimentación	36
4	Variantes en la experimentación con ácido fórmico	37
5	Resultados de análisis de muestras de Pd y Pt con cementación con zinc	40
6	Balance metalúrgico de recuperación de paladio y platino de experimento 1	40
7	Balance metalúrgico de recuperación de paladio y platino de experimento 2	40
8	Balance metalúrgico de recuperación de paladio y platino de experimento 3	41
9	Balance metalúrgico de recuperación de paladio y platino de experimento 4	41
10	Precios de reactivos utilizados en las metodologías de Zinc para 200 ml de muestra	47
11	Precios de reactivos utilizados en las metodologías de zinc con 600 L	47
12	Cantidad de Pd y Pt recuperado y el total de recuperación monetaria con metodología de polvo de zinc	48
13	Cantidad de reactivo utilizado en la metodología de ácido fórmico con 200 ml de solución	48
14	Cantidad de reactivo utilizado en la metodología de ácido fórmico con 600 L de solución	49
15	Total de recuperación de los metales con metodología de ácido fórmico.	50

## 1. RESUMEN

El aumento de la demanda de los metales del grupo del platino (MGP) ha ido en aumento en los últimos años. Sus propiedades tanto químicas como físicas los colocan como metales clave por su aplicación en los sectores industriales y de investigación.

A consecuencia de la alta demanda, su valor en el mercado ha aumentado en los últimos años. De hecho, los primeros meses del año 2018 el valor del paladio superó el precio del oro.

Dado que en la corteza terrestre los metales del grupo platino (MGP) se encuentran en proporciones muy escasas, en una concentración alrededor de 1-4 g/ton cuando se encuentran en yacimientos, es importante que su extracción y recuperación en procesos de refinación sean óptimas. Otro aspecto clave es la recuperación de estos metales de efluentes que contengan trazas de estos y por medio de reciclaje.

El paladio (Pd) y el platino (Pt) se encuentran asociados a minerales de telurio, níquel, azufre, plata entre otros.

La existencia y abundancia de los minerales de paladio y platino, dependen de la mineralogía del terreno.

En esta tesis se usó un efluente derivado de la refinación de lodos de oro. Por lo tanto, suponemos que los metales en cuestión (Pd y Pt) se encontraban en minerales como palladium, electrum y Moncheita.

Como parte del proceso de refinación de lodos de oro, los lodos obtenidos en la electrolisis de Doré pasan por una lixiviación con  $\text{HNO}_3$ , para incrementar la pureza de los lodos de oro. Después de la lixiviación, se obtiene una solución y un sólido, la solución obtenida contiene cantidades significativas de Pd y Pt. Dicha solución es la muestra con la que se experimentó en este trabajo de tesis.

Se evaluaron dos métodos de recuperación: cementación con polvos de zinc y reducción con ácido fórmico.

Los productos obtenidos de ambos métodos, es decir el sólido precipitado y el líquido agotado, se analizaron mediante absorción atómica. Los resultados obtenidos demostraron que el ácido fórmico tuvo la mejor recuperación en cuanto a cantidad y calidad, ya que las soluciones agotadas presentaron una concentración del 0%. Por otro lado, la metodología empleando polvo de zinc no se alcanza a llegar estos porcentajes, la mayor recuperación con este método fue del 85% para Pd y 56% para Pt.

Luego de comparar estos métodos, se llegó a la conclusión que en cuanto a practicidad de operación, el método más prometedor fue la cementación con zinc; mientras que en cuanto a pureza de resultados la mejor opción es la reducción con ácido fórmico.

## 2. INTRODUCCIÓN

La minería es una actividad del sector económico primario, se caracteriza por la exploración, explotación y transformación de minerales metálicos y no metálicos.

México se encuentra dentro de los principales productores de metales, ocupando el primer lugar en la producción de plata, y dentro de los primeros 10 lugares en la producción de diferentes metales como molibdeno, oro, cobre, entre otros. (Gabriela Rivera, 2017)

Sonora es un importante estado minero ya que se encuentra sobre grandes yacimientos metalogénicos. (Carles Canet Miquel, 2012)

El estado se caracteriza por ser líder en la producción de cobre y oro de la República y es el único estado que produce molibdeno.

En Sonora, se encuentran varios consorcios mineros que se encargan de la exploración, explotación y transformación de minerales. La planta de metales preciosos Metalúrgica del Cobre S.A de C.V pertenece al consorcio de Grupo México, en esta planta se procesa y refina doré y como resultado produce oro y plata como principales productos y otros como Selenio y telurio.

Una vez que obtienen los ánodos de doré, éstos pasan por un proceso de purificación con electrolisis, de esta manera se obtienen cristales de plata y lodos de oro. Los lodos de oro pasan por un tratamiento de purificación, que genera corrientes secundarias líquidas o sólidas en las diferentes etapas del proceso.

Uno de los efluentes que se producen durante éste proceso de purificación de lodos de oro, contiene cantidades significativas de algunos metales de valor como plata, cobre, paladio (Pd) y platino (Pt) [metalúrgica del cobre].

Los metales preciosos (paladio y platino) contenidos en este efluente son de gran interés pues son escasos si los comparamos con otros metales preciosos como la plata y el oro (Hagelucken, 2006).

El Pd y el Pt son muy utilizados en distintas industrias por sus propiedades, tanto físicas como químicas, desde su resistencia a la corrosión y altas temperaturas, su conductividad eléctrica y térmica y excelencia en la aplicación de catalizadores, así como también las aleaciones con otros metales (Savadojo et al., 2004). Se utilizan en la industria de joyería, automotriz para el uso de catalizadores, electrónica y medicina para distintos tratamientos contra el cáncer (Williams S., D, 1979).

En el desarrollo de esta tesis se analizarán dos metodologías para la recuperación de Pd y Pt. La primera se basa en el proceso de cementación, donde se ajustan los valores de pH de la solución y se emplea polvo de zinc. La segunda, una reacción de reducción con ácido fórmico, variando los volúmenes de ácido fórmico utilizado, así como el porcentaje de evaporación de la solución.

### 3. OBJETIVOS

El objetivo general de este trabajo es desarrollar una metodología práctica para la recuperación de paladio y platino de soluciones nítricas procedentes del proceso de refinación de oro.

Objetivos específicos

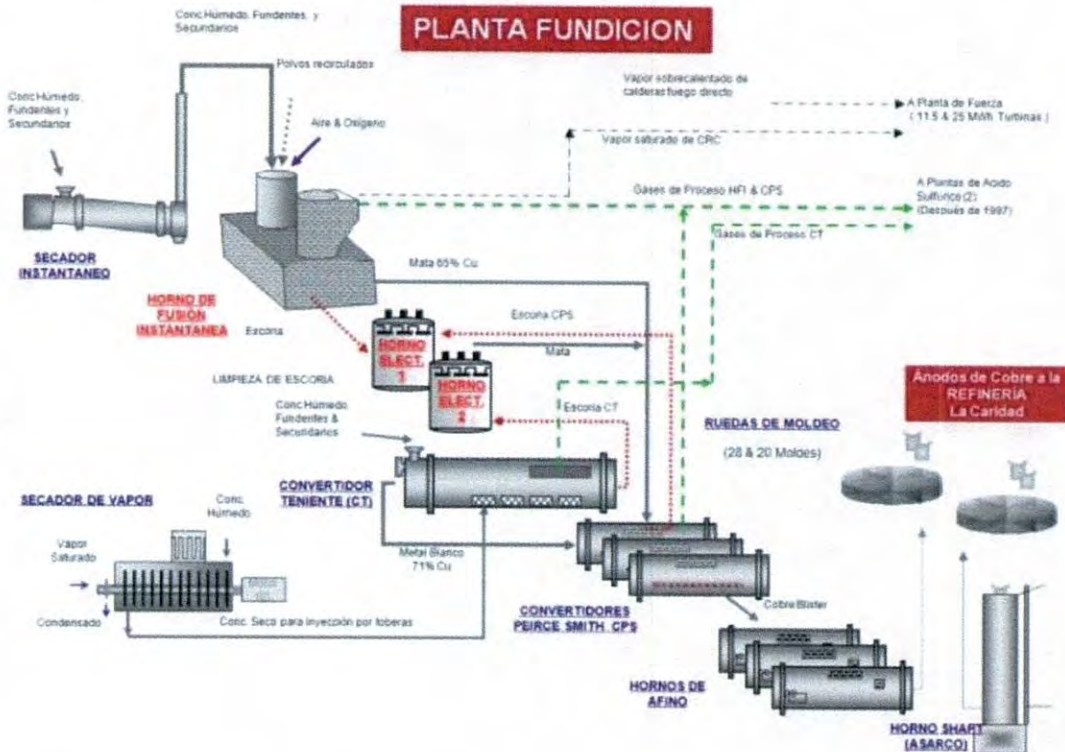
- Evaluar las metodologías de cementación con polvo de zinc y reducción con ácido fórmico para determinar el efecto de los parámetros pH y cantidad de reactivo en la recuperación de paladio y platino de soluciones nítricas procedentes del proceso de refinación de oro.
- Hacer un análisis comparativo de precios con base en el consumo de reactivos y porcentajes de recuperación de metales preciosos obtenidos con cada metodología a fin de sugerir la más prometedora

## 4. MARCO TEÓRICO

La minería es un sector industrial muy importante en el mundo. Esta actividad se originó debido a la necesidad del hombre de desarrollar herramientas más fuertes y duraderas. En la actualidad, la minería comprende varios procesos encadenados entre sí, donde se requieren conocimientos geológicos, mineralógicos, mineros, metalúrgicos, químicos y físicos.

La minería, por lo tanto, comprende todos los trabajos de prospección, reconocimiento y exploración de los yacimientos, el arranque, transporte y concentración de los minerales y, por último, todas las labores secundarias necesarias para el funcionamiento de una mina.

Los minerales se encuentran distribuidos en la corteza terrestre, a estos depósitos se les conoce como yacimientos y son el producto de procesos geológicos ya sea endógenos o exógenos (Carles Canet Miquel, 2012)



**Figura 1.** Diagrama de proceso de planta de fundición. Grupo México

El primer metal que el hombre comenzó a trabajar fue el cobre nativo, dado que se encontraba en áreas superficiales y era abundante. A pesar de que era el metal más usado, comenzaron a notar su poca dureza. Poco después, los primeros metalurgistas crearon varias aleaciones con cobre. La aleación con estaño dio como resultado un metal más duro y más resistente a la corrosión, lo que dio origen a la edad de Bronce (3000 a. C). Al final del segundo milenio a. C hubo escasez de estaño, lo que originó una búsqueda de otros metales. El reemplazo del bronce fue el hierro. Por consiguiente, a este periodo se le llamó la Edad de Hierro (Armengot, J., s/f).

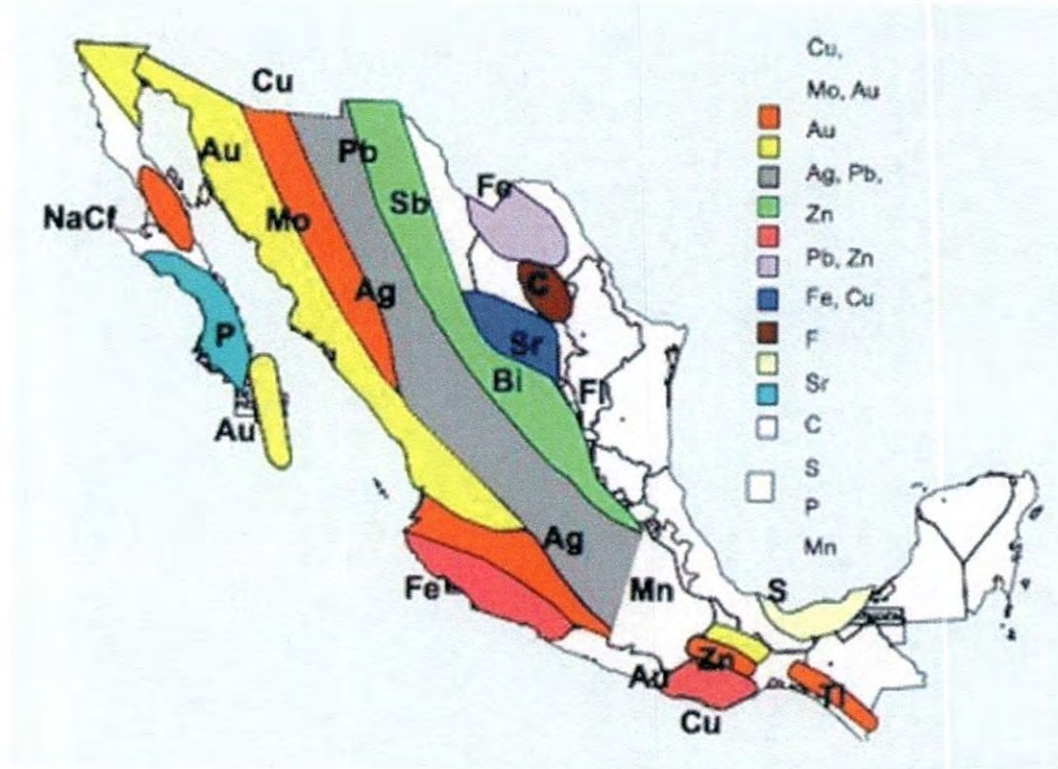
El fin de la Edad de Hierro se le atribuye al inicio de la Revolución Industrial, donde comienza otro periodo, siendo este donde más auge tuvo la minería, ya que esta época se caracterizó por el aumento en las demandas de minerales como carbón y hierro.

Hoy en día la minería sigue siendo indispensable para el hombre. Su importancia se debe a los beneficios que se desprenden de esta actividad, tanto los productos como la actividad en sí, como generación de empleos, inversiones, divisas, la aportación cultural, entre otros. Existen países donde la minería es la actividad que más aporta a su Producto Interno Bruto (PIB), lo que los convierte en países totalmente dependientes a esta actividad. (GOVERNMENT PUBLISHING OFFICE, 2018)

#### **4.1 México como país minero**

México posee importantes yacimientos metalogénicos, lo que permite que se puedan explotar una gran variedad de minerales (Ver Figura 2). (Carles Canet Miquel, 2012)



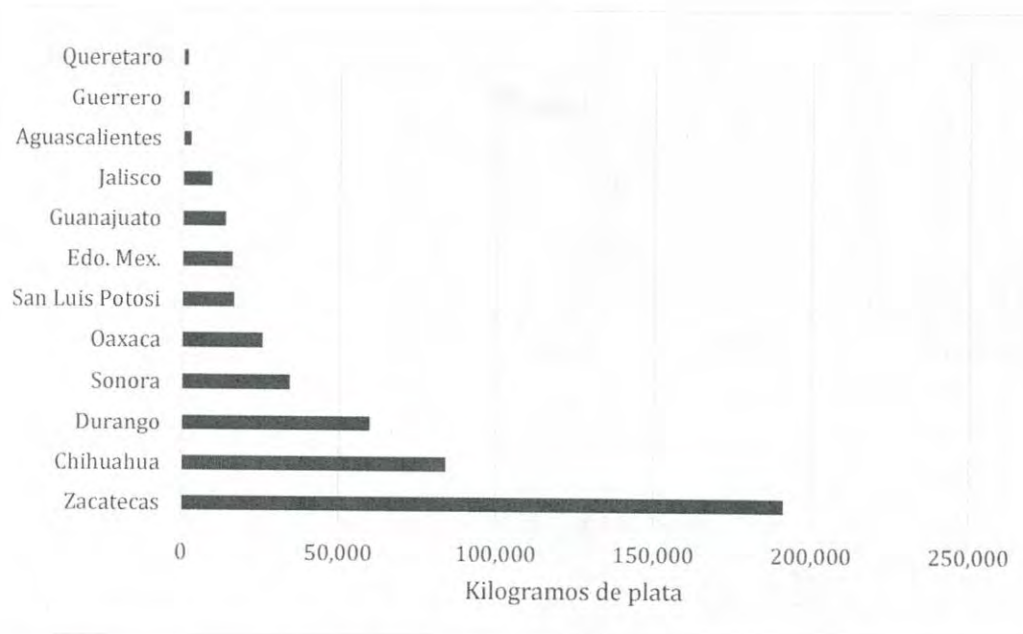


**Figura 2.** Distribución de yacimientos metalogénicos de la República Mexicana. Fuente: Servicio Geológico Mexicano.

En la economía mexicana el sector minero aporta el 4% del (PIB). En el año 2015 generó alrededor de 352 mil empleos directos y casi 1.6 millones de empleos indirectos (Secretaría de economía).

México ocupa el primer lugar en la producción de plata a nivel mundial y se encuentra entre los primeros 10 lugares en la producción de diferentes minerales como bismuto, fluorita, celestita, wollastonita, cadmio, molibdeno, plomo, zinc, diatomita, sal, barita, grafito, yeso, oro y cobre (Gabriela Rivera, 2017).

En la figura 3 podemos ver los estados que más contribuyen a la aportación de plata nacional.



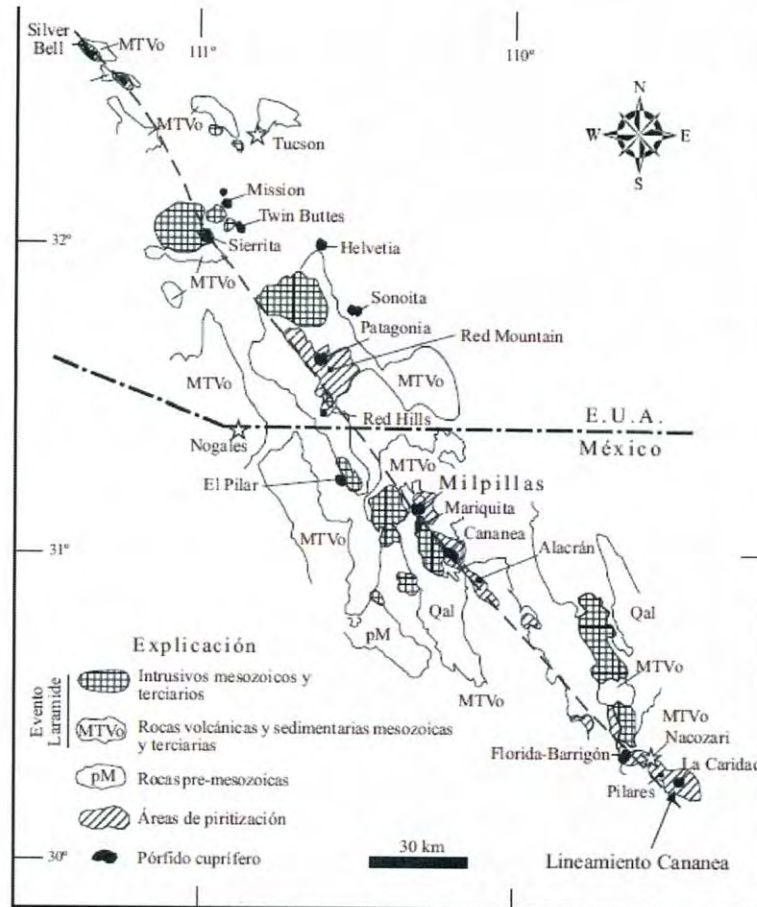
**Figura 3.** Gráfica comparativa de producción de plata en la primera mitad del año 2018. Fuente: INEGI

Dentro de los estados con mayor actividad minera sobresalen: Sonora, Zacatecas, Chihuahua, Durango y Coahuila. Estos cinco estados aportan el 67% de la producción minera del país.

Además de ser el principal productor de plata a nivel mundial, México se colocó en el séptimo lugar de producción de cobre y en el noveno en producción de oro aportando un 3.8% y un 4% respectivamente. (Cámara minera, 2018)

En Sonora se encuentra uno de los yacimientos más importantes del país, un yacimiento pórfido cuprífero que se extiende desde Silver Bell a Red Mountain en Arizona, y continua al sur hacia Cananea y La Caridad (ver Figura 4) (Thierry Calmus, 2007).

El estado se caracteriza por ser líder en la producción de cobre y oro con un 84.1% y un 33% de la producción nacional respectivamente, así como ser el único estado que produce molibdeno en el país. (Cámara minera, 2018)



**Figura 4.** Lineamiento Cananea, que incluye la franja mineralizada del noreste de Sonora: minas Milpillas, Mariquita, Cananea, Pilares y La Caridad, y los depósitos El Pilar, El Alacrán, La Florida y El Barrigón (Modificado de Hollister, 1978).

En los últimos años se ha buscado una constante innovación de tecnologías que sean más rentables y sustentables para el desarrollo de esta actividad. La innovación de estas tecnologías ha dado lugar a la explotación de depósitos remotos o inaccesibles, y también ha mejorado la cantidad y calidad de recuperación de los metales.

#### 4.2 Metales Preciosos

Se les conoce como metales preciosos a aquellos a los que se encuentran en estado nativo, es decir que pueden encontrarse en estado puro sin estar en combinación con otro elemento. También se les llama así a metales que se

encuentran en baja proporción en la corteza terrestre. Dentro de estos metales se encuentran el paladio, el oro y la plata, entre otros.

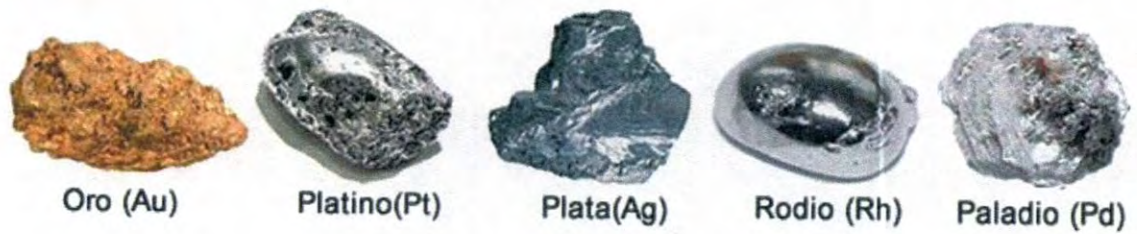


Figura 5. Metales preciosos

### Plata

La plata es un metal lustroso de color blanco-grisáceo. Es considerado un metal noble y pesado. Es un elemento que puede encontrarse en la naturaleza como plata nativa o en combinaciones con otros metales.

En el año 2017 México ocupó por octavo año consecutivo el primer lugar en producción de plata del mundo con 196.4 millones de onza.



Figura 6. Onza de plata mexicana

## Oro

El oro se halla en la naturaleza en una proporción bajísima, de entre 1-10 g/ton (Hagelken, 2006) Es un metal de color amarillo característico, blando, muy dúctil y maleable. Es inalterable frente a los agentes atmosféricos y sólo es atacable por muy pocos agentes químicos, como el cloro, el bromo, el agua regia, el mercurio y el cianuro de sodio en presencia de oxígeno.



**Figura 7.** Pepita de Oro.

La demanda de oro en este año, 2018, decayó un 7% según el consejo Mundial del Oro, siendo el valor mínimo en los últimos 8 años (Reuters, 2018)

Un sector que ha ido en aumento en la demanda del oro es la tecnología, ya que no sólo se utiliza para aparatos electrónicos sino en diferentes aplicaciones, incluyendo el sector de la medicina. Lo anterior se debe a su biocompatibilidad (El-Sayed, Huang, & El-Sayed, 2005), propiedades antibacteriales (Cui et al., 2012), y sus propiedades para reflexión de radiación infrarroja.

### **Doré**

El doré es una aleación de plata y oro. La aleación de estos metales generalmente contienen una relación de 3:1 (A.G Sharpe, 1992)

Esta aleación es importante ya que a partir de la refinación de ésta se obtienen plata y oro con purezas mayores de 99.5%.

## **Platino**

Es un metal muy pesado, maleable y dúctil, sus características químicas y físicas lo colocan como uno de los metales con más aplicaciones. Es muy resistente a la oxidación y la corrosión. Así como también es un increíble conductor eléctrico y un catalizador. El platino es el elemento 78 de la tabla periódica, se encuentra en el grupo 10 muy escaso en la corteza terrestre. Se encuentra en estado puro y como parte de otros minerales, como la esperrilita ( $\text{PtAs}_2$ ), bragita ( $(\text{PtPdNi})\text{S}$ ) y cooperita ( $\text{PtS}$ ) (Kingston & El-Dosuky, 1982). Su poca abundancia y el aumento de su demanda han hecho que este metal sea muy costoso, incluso más costoso que el oro.



**Figura 8.** Mineral esperrilita ( $\text{PtAs}_2$ )

### **Paladio**

El paladio en su forma natural es sólido, se encuentra en la naturaleza con platino o con oro, también en formas de seleniuros (Nordberg, s/f). Es un elemento químico de aspecto blanco plateado metálico y pertenece al grupo de los metales de transición. Es blando y dúctil, así como poco abundante (Hagelucken, 2006) Generalmente es usado en joyería y catalizadores catalíticos de automóviles.



**Figura 9.** Paladio sólido.

Una de las características más importantes de este metal es su capacidad de absorber hidrógeno, hasta 900 veces su peso de Hidrógeno, El hidrógeno es absorbido fácilmente por el paladio y se difunde a una velocidad relativamente rápida cuando se calienta. Esta propiedad se aprovecha en los purificadores de hidrógeno, que dejan pasar este gas. Los sistemas Pd/H<sub>2</sub> han sido ampliamente estudiados (Flanagan, 1991), y esta característica es la que más se ha aprovechado tanto en purificadores como en convertidores catalíticos.

#### **4.3 Valor y producción de paladio y platino**

El valor de estos metales ha incrementado. Durante las primeras semanas del año (2018), el platino incrementó su valor en un 4% mientras que el paladio aumentó un 3.7% aproximadamente, alcanzando este último un valor histórico. (Mining Review Africa, 2018)

## PLATINUM, PALLADIUM AND RHODIUM, US\$/OZ



**Figura 10.** Gráfica comparativa de los precios de paladio, platino y rodio. Fuente: Thomson Reuters.

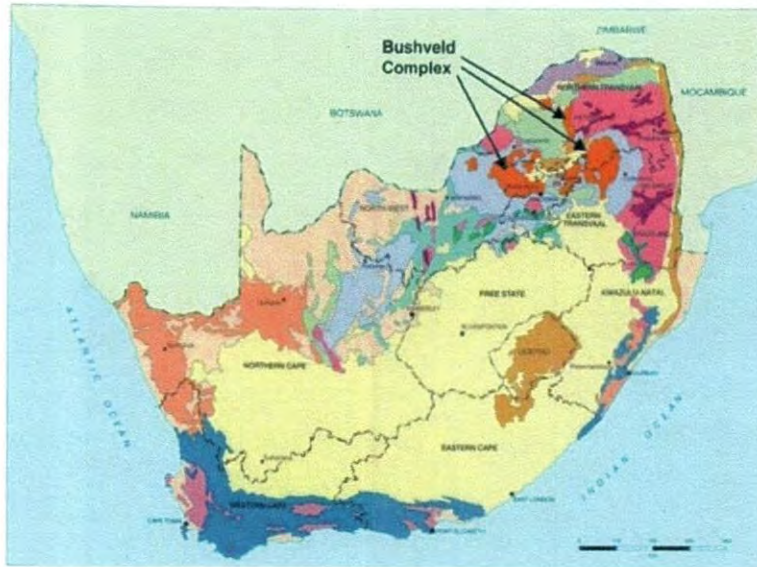
La producción global anual de estos metales en el año 2016 fue de 172 000 kilogramos. Los principales países productores son Sudáfrica, Rusia, Zimbabue, Canadá y Estados Unidos. (GOVERNMENT PUBLISHING OFFICE, 2018)

### 4.4 Mineralogía de MGP

Dentro de los yacimientos de Platino se debe resaltar el complejo Bushveld de Sudáfrica (Figura 11), que es el mayor productor del mundo y que, sumado con la producción de los depósitos de los Urales en Rusia pueden llegar al 90% de la producción mundial de Pt (Cawthorn, 2010).

Otro yacimiento importante en Sudáfrica es el arrecife Meresnky ubicado en la mina Rutenburg (Kingston & El-Dosuky, 1982)





**Figura 11.** Complejo Bushveld ubicado en Sudáfrica.

En el año 2003 se realizaron pruebas a diferentes depósitos de diferentes partes del mundo. Este estudio permitió conocer un mayor panorama de los diferentes depósitos que existen y como se encuentran asociados estos minerales.

Las diferentes pruebas dieron como resultado los datos en la tabla 1. En ella se establece diferentes minerales con los que están comúnmente asociados los MGP.

**Tabla 1.** Mineralogía de muestras analizadas (Weiser, 2003)

Localidad	Compuesto mineral	Inclusiones
Urales, Nizhny Tagil, Rusia	Aleaciones Pt-Fe	Iridio, Laurita, Cuproirisdita
	iridio	aleaciones Pt-Fe
Altai, Kuznelig, Rusia	ruthenio	aleaciones Pt-Fe, laurita, oxidos Ru
	Aleaciones Pt-Fe	osmio, esperrilita, erlichmanita, paladodimita, cherepanovita
	osmio	--
California, Estados Unidos de America	rutenio	osmio, irarsita
	iridio	osmio, irarsita
	osmio	aleaciones Pt-Fe, irarsita
Río Rogue, Oregon, Estado Unidos	iridio	aleaciones Pt-Fe, osmio
	ruthenio	--
	laurita	--
	Aleaciones Pt-Fe	cuprorhosidsita "(Rh,Pt)S", "Rh <sub>3</sub> S <sub>4</sub> "
	osmio	--
	iridio	aleaciones Pt-Fe

	laurita	Osmio
	oro	--
Brasil	Aleaciones Pt-Fe	osmio, hongosita, tulameenita, bowietita, calcocita, silicatos
Brasil	platino nativo	osmio
	Aleaciones Pt-Fe	osmio, hongosita
Brasil	osmio	laurita, erlichmanita
	rutenio	Aleaciones Os-Ir-Ru-Pt
Serro, minas Gerais, Brasil	Aleaciones Pt-Pd-Hg	---
	Aleaciones Pt-Pd-Au-Hg	potarita

Además de estos minerales, los MGP también se encuentran asociados con telurio y selenio, en diferentes minerales. Entre los minerales más comunes de éstos metales se encuentran la Bragita (PtPdNi) S, Cooperita (PtS), Moncheita (PtPdNi) (TeBiSb)<sub>2</sub>, también existe el mineral palladium electrum (AuAgPdCu). (Kingston & El-Dosuky, 1982)

Cabe resaltar que estos minerales fueron extraídos, de los diferentes depósitos de los principales exportadores de Pd y Pt en el mundo.

#### 4.5 Aplicaciones y usos importantes de los MGP

La demanda de estos metales ha ido en aumento, sobre todo a nivel industrial. En la actualidad, sus aplicaciones incluyen el área de la nanotecnología.

- Convertidores catalíticos.

Estos dispositivos transforman los gases emitidos por los escapes de los automóviles (ver figura 12).

Los catalizadores ayudan a que exista una mayor reacción entre moléculas, aumentando el choque efectivo de estas.

Dentro del proceso de combustión del motor de un automóvil se obtiene N<sub>2</sub> (g), CO<sub>2</sub> (g) y H<sub>2</sub>O y otras sustancias contaminantes entre las que se encuentran: algo de combustible sin quemar, CO (g) y óxidos de nitrógeno (NO<sub>x</sub>). Los catalizadores con platino y paladio llevan a cabo reacciones de oxidación del monóxido de carbono y

de los hidrocarburos combustionados de la siguiente manera: (Gamas, Diaz y Schifter, 2001)

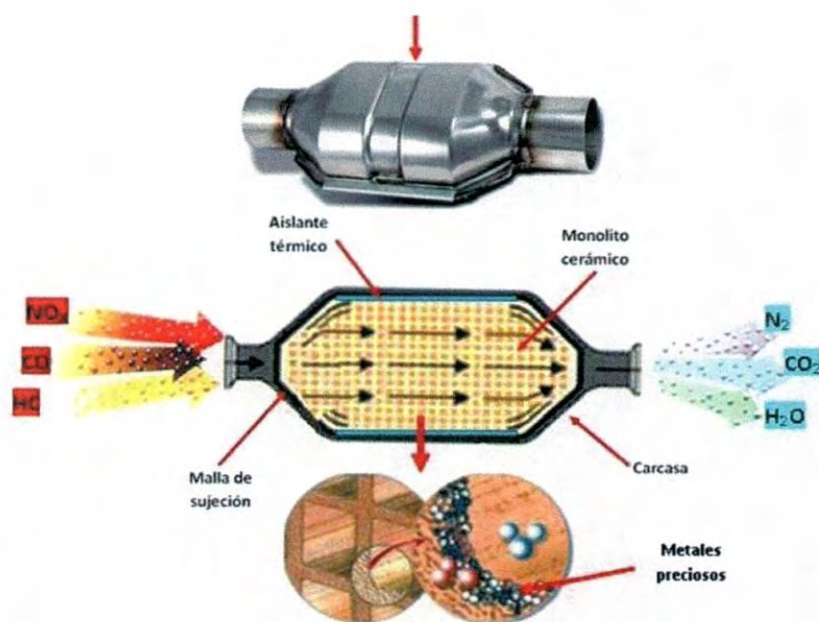
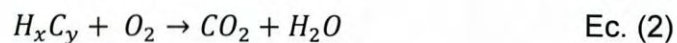
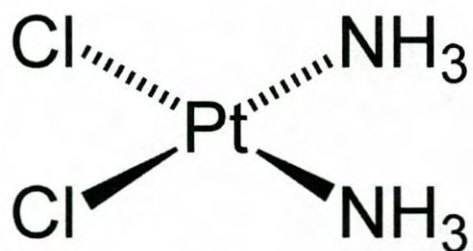


Figura 12. Funcionamiento de un convertidor catalítico de automóviles.

- Medicina.

El cis-diaminodicloroplatino (CDDP, cisplatino) es un agente alquilante usado como fármaco en terapias contra del cáncer.



**Figura 13.** Fórmula desarrollada de Cisplatino.

Otra de las aplicaciones en el ámbito de la medicina es la detección de glucosa (Chen & Holt-Hindle, 2010), como un sensor de la concentración sin necesidad de alguna enzima (Park, Boo, & Chung, 2006).

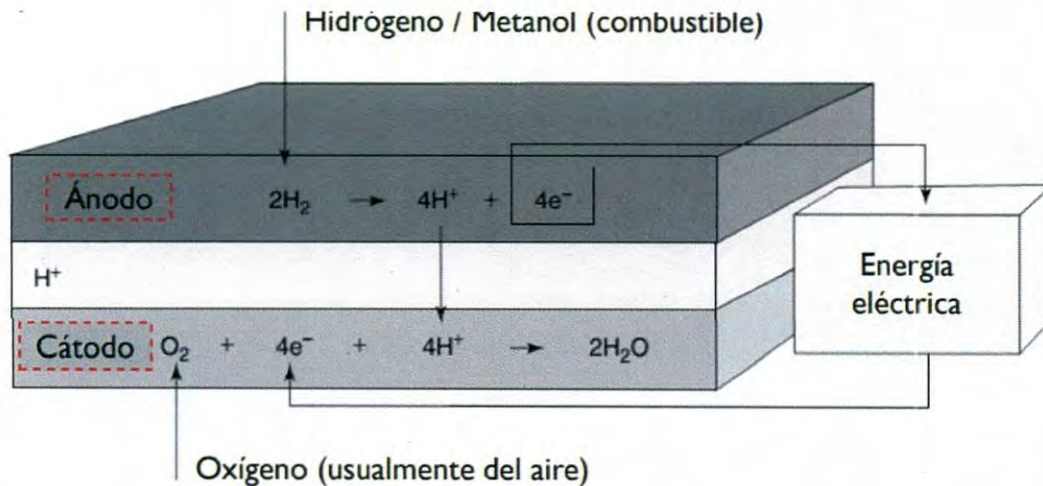
- Nanotecnología

Las nanopartículas de metales nobles como paladio, platino, rutenio y oro, así como sus aleaciones con otros metales, se han usado exitosamente para la catálisis de reacciones de deshidrogenación, hidrogenación y oxidación de moléculas orgánicas (Shiju & Gulians, 2009).

Dentro de la industria de la nanotecnología, los MGP han ido aumentando su demanda. Una de las aplicaciones más importantes de las nanopartículas de Pt y Pd es en celdas de combustibles, ya sea de metanol, hidrógeno, ácido fórmico (Tritsaris y Rossmeisl, 2012, Yi et al., 2008, Antolini, Salgado, y Gonzalez, 2006). También como catalizadores de diferentes reacciones (Castillo, 1999).

Las celdas de combustible son una respuesta ante la necesidad de energía limpia, son dispositivos que generan energía eléctrica a partir de la energía química de una reacción (Castillo, 1999).

Estos elementos en combinación con otros metales menos costosos han sido investigados para mejorar el desempeño de diferentes celdas (Manthiram, Vadivel Murugan, Sarkar, & Muraliganth, 2008).



**Figura 14.** Celda de combustible con electrolito ácido. (Larminie & Dicks, 2003)

En estas celdas los metales preciosos desempeñan el papel de catalizadores, ya que ayudan a que las reacciones se completen en su totalidad.

#### 4.6 Procesos de obtención de los metales paladio y platino

Los procesos que se utilizan para la extracción y recuperación de estos metales han ido cambiando y mejorándose día con día. En países como Sudáfrica y Rusia, donde existen menas de paladio y platino se utilizan procesos como el INCO, desarrollado por la empresa canadiense del mismo nombre, que involucra etapas como lixivaciones, destilación, extracción, reducciones, oxidaciones. También se cuenta con procesos como MINTEK (desarrollado por otra empresa canadiense), que de manera semejante es una serie de pasos que involucran extracciones, lixivaciones y otros procesos (Alguacil, 1995). Estos procesos se describirán detalladamente en el apartado

Existen otros procesos que utilizan la extracción con solventes para la recuperación de paladio y platino, así como la separación de otros metales de su grupo (Nowotny, Halwachs, & Schügerl, 1997).

Una de las preocupaciones que se han generado con las nuevas demandas de estos metales, es la capacidad a largo plazo de suministrar los MGP para satisfacer las futuras necesidades tecnológicas (Mudd, 2010)

De aquí la importancia de encontrar metodologías para poder recuperar y extraer estos metales de diferentes residuos, desde catalizadores gastados (Gudiño-Guzmán, Casillas, Solorzano-Villaseñor, Reyes-Cruz, & Bárcena-Soto, 2010) hasta efluentes de desechos industriales. Lo anterior, no sólo por el valor de estos metales, sino también por la importancia ambiental (Kakoi, Horinouchi, Goto, & Nakashio, 1996).

En los últimos años se han desarrollado metodologías que permiten la máxima recuperación de metales, así como procesos más amigables con el ambiente y menos dañinos para las personas en contacto con dichos procesos (Barakat, Mahmoud, & Mahrous, 2006).

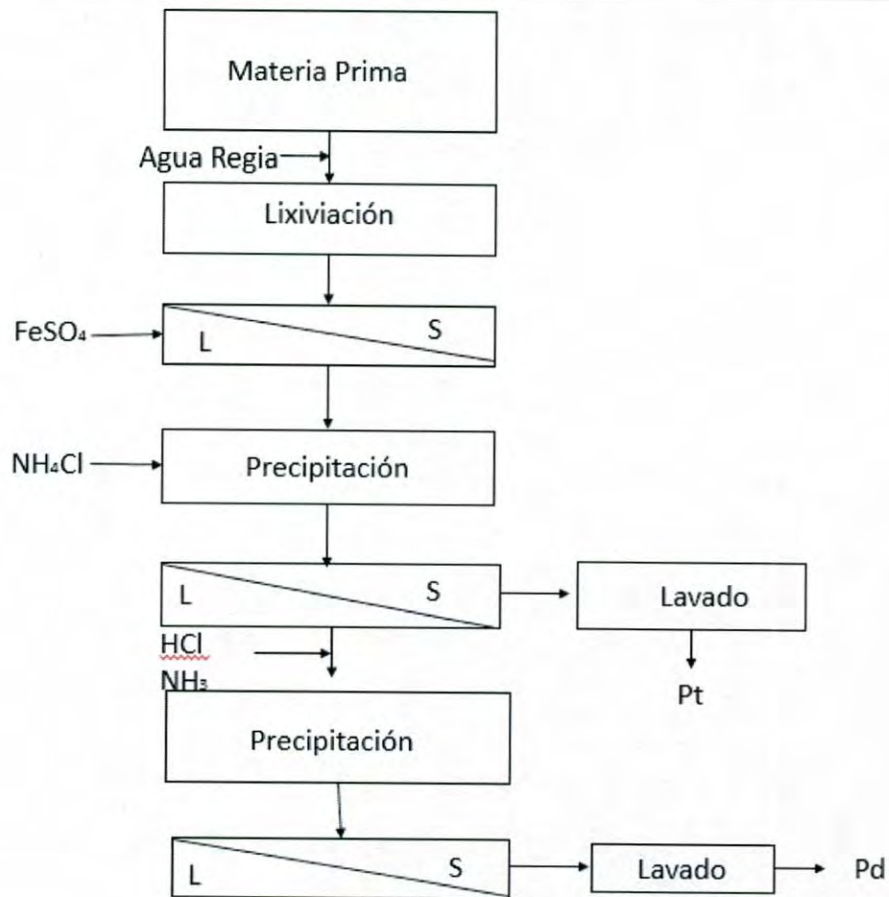
Generalmente la extracción del mineral se realiza bajo tierra, mediante maquinaria especializada que se encarga de realizar las perforaciones hasta llegar a la profundidad de interés, después con voladuras se extrae el mineral para luego transportarlo a la superficie. (Gilchrist, James, 1989)

El mineral debe de ser tratado para poder separar los metales de valor. Esto se hace mediante una serie de reducción de tamaño, lo que permite que se separen fácilmente las fases mediante sus propiedades como densidad, magnetismo, electricidad o energía superficial. Cuando se modifica el comportamiento superficial de un sólido se conoce como flotación, la extracción del metal puede continuar mediante procesos de pirometalurgia o hidrometalurgia (Ballester A. & Vrdeja L, 2000).

### **Métodos clásicos para la recuperación de MGP.**

En la Figura 15. Se muestra un esquema donde se describe un proceso clásico de recuperación de metales preciosos. Este proceso involucra diferentes operaciones, se comienza con una lixiviación con agua regia, que permite disolver los metales oro, platino y paladio. Después, se inicia con la recuperación de oro, mediante un agente reductor como el sulfato de hierro ( $\text{FeSO}_4$ ). El platino se recupera mediante la adición de cloruro de amonio ( $\text{NH}_4\text{Cl}$ ) y el precipitado obtenido puede purificarse con otro agente reductor, como el ácido fórmico. Finalmente, para obtener el

paladio, se agrega amoníaco ( $\text{NH}_3$ ) hasta llegar a un pH de 8, una vez alcanzado se acidifica con ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ) hasta un pH 1. (Cleare, Charlesworth, & Bryson, 2007)



**Figura 15.** Proceso clásico de recuperación de metales del grupo platino. (Alguacil, 1995)  
Si bien este proceso es uno de los más utilizados, en la actualidad las diferentes investigaciones y tecnologías han dado lugar a otros procesos de extracción de estos metales.

### Procesos de recuperación con extracción con solventes

El uso de disolventes para la recuperación de metales del grupo del platino ha sido desarrollado recientemente. Este tipo de técnicas es conocida por las posibilidades de concentración y selectividad que ofrecen (Edwards, 1976)

A continuación se detallan dos de los procesos más utilizados en la recuperación de Pd y Pt.

- Proceso INCO

En este proceso se utiliza HCl/Cl<sub>2</sub> como agente lixivante de la materia prima. En primera instancia se recupera el osmio (Os) y el rutenio (Ru) mediante destilación, ya que el rutenio puede alterar la secuencia de selectividad.

La recuperación de paladio se realiza con sulfuro de octilo en ISOPAR M<sup>1</sup>, la fase orgánica queda cargada con 32 g/l de Pd. La fase orgánica se lava con HCl y el metal se extrae con amoníaco. El precipitado se calcina o se reduce con ácido fórmico y se obtiene una pureza de 99.95% (Aguacil, 1995).



**Figura 16.** Diagrama de extracción por solventes de Pd en el proceso INCO.

El platino se extrae con Tributil-fosfato (TBP), formando hexacloroplatinato (IV) de amonio, mediante de la adición de cloruro de amonio.

<sup>1</sup> Solvente utilizado en la industria procesos de fabricación, metalurgia, formulaciones, agentes de limpieza y recubrimientos.



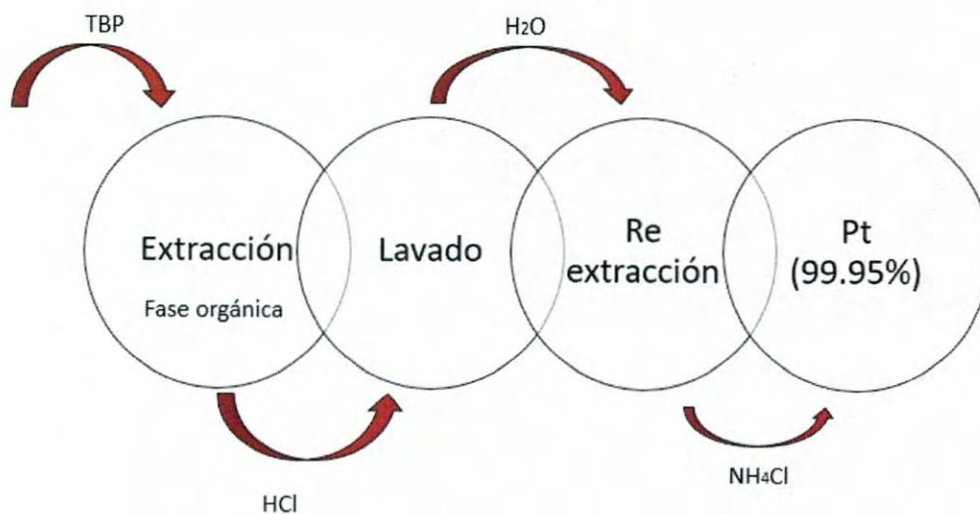


Figura 17. Diagrama de extracción por solventes de Pt en el proceso INCO

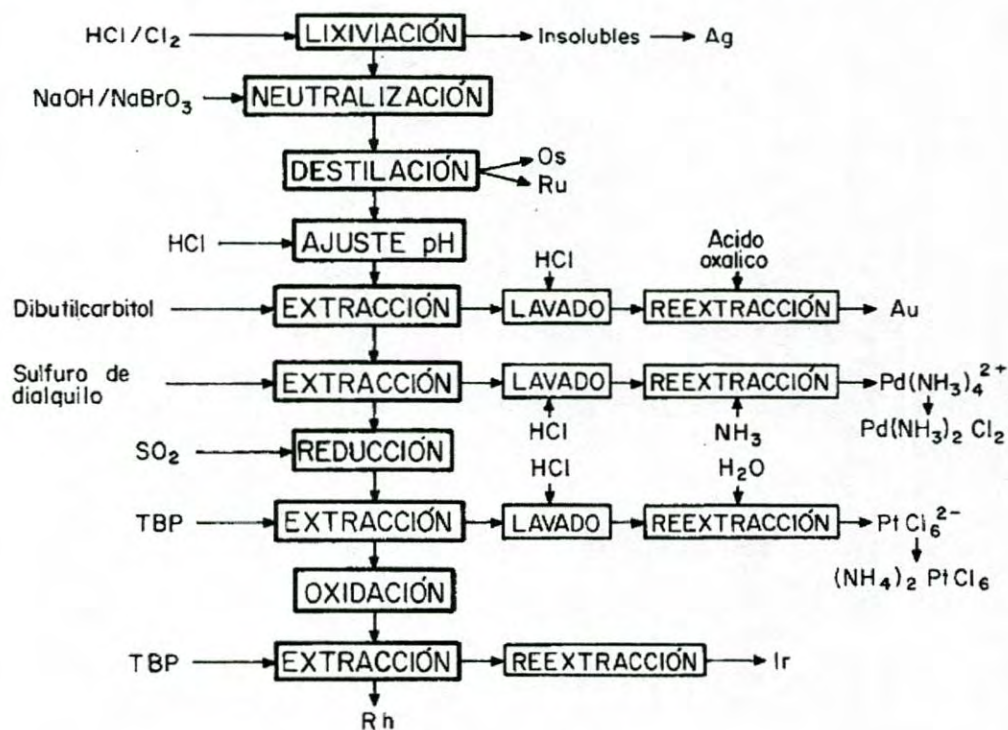


Figura 18. Proceso INCO para recuperación de metales del grupo platino. (Alguacil, 1995)

- Proceso MINTEK

En este proceso el platino y el paladio se extraen simultáneamente mediante un agente que se obtiene por reacción del ácido cloroacético ( $C_2H_3ClO_2$ ) y la amina secundaria Amberlite LA2. Los dos metales se extraen simultáneamente con ácido clorhídrico, recuperándose de la disolución acuosa el platino en forma de  $(NH_4)_2PtCl_6$ . Esta misma disolución acuosa sirve para recuperar el paladio mediante extracción con disolventes como sulfuro de alquilo o sulfuro de di-n-hexil. El metal se reextrae con amoníaco y se precipita como la sal clorurada  $Pd(NH_3)_2Cl_2$ . En el caso del paladio, se obtiene una pureza del 99,96 al 99,99 %, mientras que para el platino es del 99,9 % (Demopoulos, 1986).

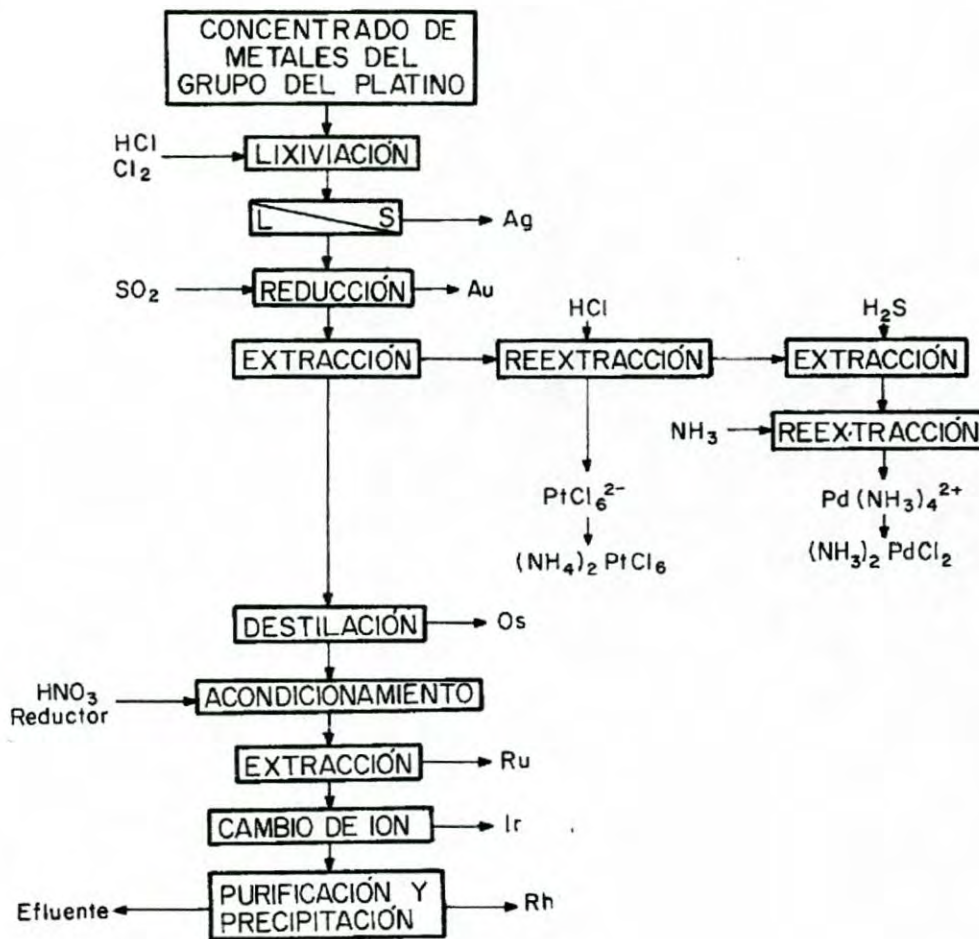
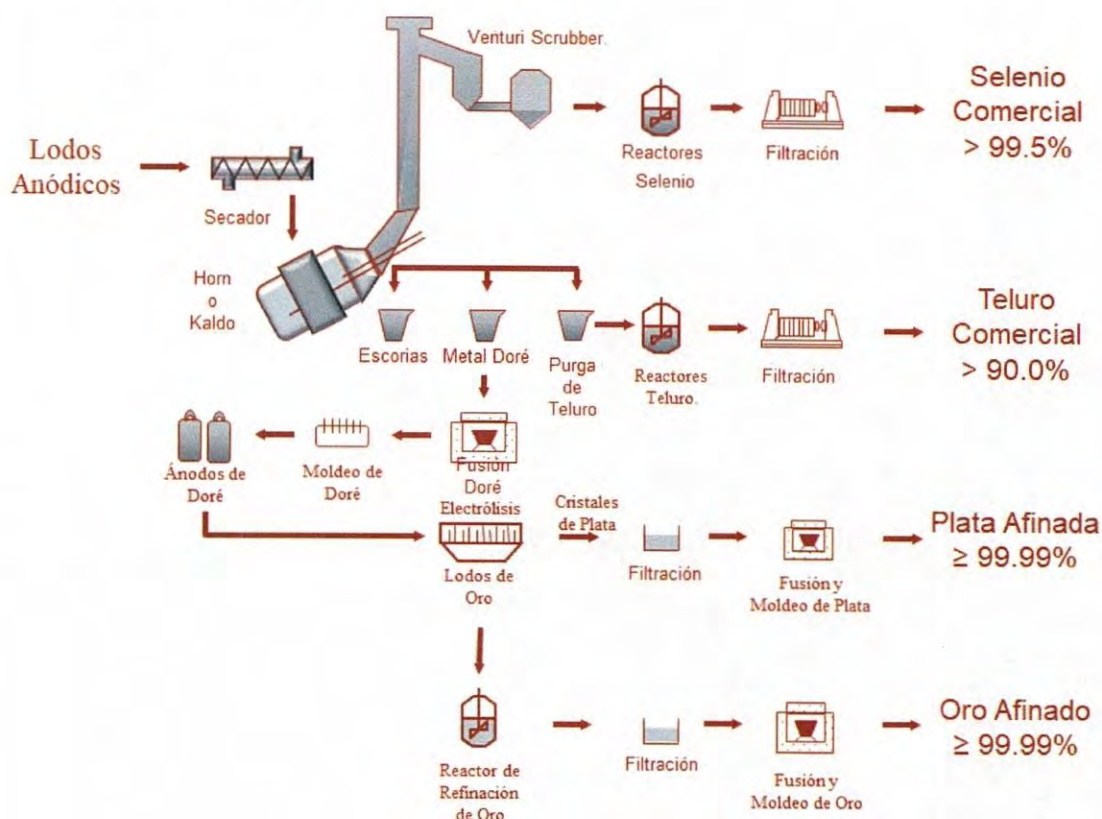


Figura 19. Proceso MINTeK para recuperación de metales del grupo platino.(Alguacil, 1995)

#### 4.7 Proceso de obtención del efluente de estudio

La planta de metales preciosos, procesa lodos anódicos que provienen de la electrorefinación de cobre. Estos lodos anódicos contienen algunos metales de valor que se pueden recuperar, incluidos los metales de interés para este trabajo (paladio y platino).

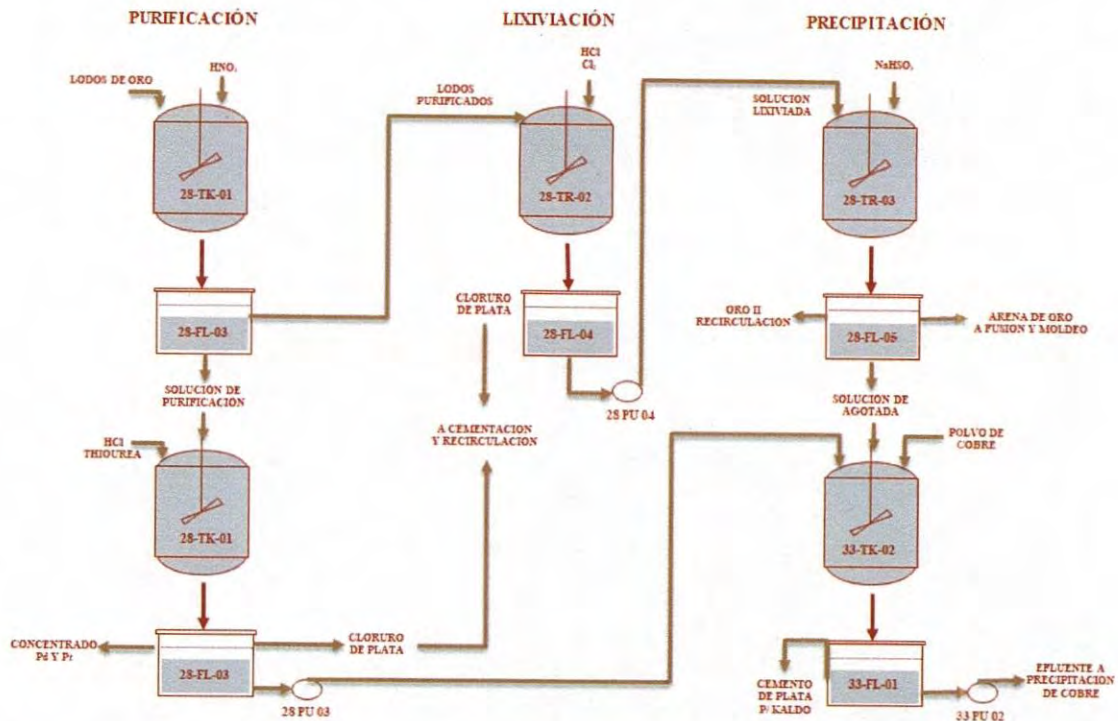
En la figura 20 se muestra un diagrama del proceso que se emplea en la planta de Metales Preciosos. En este diagrama se muestra las diferentes etapas que se llevan a cabo con los lodos anódicos de cobre, hasta convertirlos en los diferentes productos que se obtienen.



**Figura 20.** Proceso de tratamiento de lodos anódicos de cobre. Fuente: Metalúrgica del Cobre S.A de C.V

La parte del proceso de interés, es la refinación de oro. El proceso comienza con los ánodos de doré, una vez obtenidos se mandan a electrólisis, de esta manera se pueden separar la plata y el oro, obteniendo metales con pureza de 99.99%.

El proceso de refinación de oro que se muestra en la figura 21, detalla los pasos que se siguen en la recuperación de los metales paladio y platino. En este trabajo buscamos una alternativa para el uso de la thiourea en el proceso.



**Figura 21.** Proceso actual de la refinación de oro. Fuente: Metalúrgica del Cobre S. A de C. V

#### 4.8 Procesos metalúrgicos utilizados

Los procesos metalúrgicos son diferentes procesos físicos y químicos realizados con la intención de extraer un elemento de un mineral. Existen tres diferentes tipos de procesos metalúrgicos:

**Pirometalurgia:** procesos que utilizan el calor para la recuperación de los elementos.

**Hidrometalurgia:** cubre la extracción y recuperación de metales mediante soluciones líquidas, medios acuosos u orgánicas.

**Electrometalurgia:** consiste en la producción de depósitos metálicos mediante la aplicación de energía eléctrica.

A continuación, se describen los procesos que utilizamos en las metodologías desarrolladas en este trabajo.

- Cementación

La precipitación de un metal o sus sales, desde una disolución acuosa, mediante la adición de otro metal, se conoce como cementación, debido a que el metal precipitado, usualmente se deposita o "cementa" sobre el metal añadido. La diferencia de potencial electroquímico entre la reacción del elemento a cementar y la del agente cementante, permitirá determinar el medio cementante más óptimo. (Navarro, Vargas, Alvarez, & Alguacil, 2005)

- Reducción

Se conoce como la pérdida de moléculas de oxígeno y ganancia de electrones en un compuesto químico determinado, esto se le menciona entonces como el proceso inverso de la oxidación.

- Lixiviación

Esta operación se utiliza para separar el soluto deseado o eliminar un soluto indeseable de la fase sólida, ésta se pone en contacto con una fase líquida. Ambas fases entran en contacto íntimo y el soluto o los solutos se difunden desde el sólido a la fase líquida, lo que permite una separación de los componentes originales del sólido (Christi J. Geankopolis, 1998).

A continuación se detallan las ecuaciones químicas correspondientes a diferentes tipos de lixiviación:

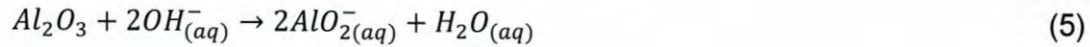
Disolución de sales:



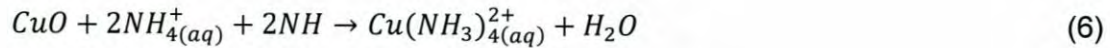
Disolución ácida:



Disolución alcalina:



Disolución con formación de iones complejos:



Intercambio básico:



Lixiviación de oxidación:



Lixiviación de reducción:



- Filtración

En la filtración, las partículas suspendidas en un fluido, ya sea líquido o gas, se separan mecánicamente o físicamente usando un medio poroso que retiene las partículas en forma de fase separada que permite el paso del filtrado sin sólidos. Las filtraciones comerciales cubren una amplia gama de aplicaciones. El fluido puede ser un gas o un líquido. Las partículas sólidas suspendidas pueden ser muy finas (del orden de micrómetros) o bastante grandes, muy rígidas o plásticas, esféricas o de forma muy irregular, agregados o partículas individuales. El producto valioso puede ser el filtrado sin sólidos o la torta sólida. En algunos casos, se requiere una eliminación completa de las partículas sólidas y en otros, basta con una eliminación parcial. (Christi J. Geankopolis, 1998)

## 5. EXPERIMENTACIÓN

La solución que se utilizó para la realización de los experimentos fue la solución nítrica resultante de la refinación de lodos de oro. Los valores de los metales contenidos en dicha solución se muestran en la Tabla 2.

**Tabla 2.** Contenido de metales de la solución a tratar.

Au (g/L)	Ag (g/L)	Cu (g/L)	Pd (g/L)	Pt (g/L)
0.0005	66.53	1.8040	3.6730	1.1818

Antes de comenzar cualquier experimentación, primero recuperamos la plata contenida en la solución. Esto lo hicimos añadiendo ácido clorhídrico (HCl, 87%), la reacción es instantánea y se añade hasta que la solución deja de reaccionar.

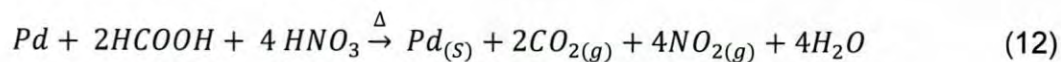
El producto se filtra, el sólido se recupera y el líquido se convierte en nuestra solución madre con la que comenzamos a experimentar.

Se emplearon dos métodos para la recuperación de los metales Pt y Pd, el primero fue una precipitación con polvo de zinc siguiendo la estequiometría de las reacciones (10) y (11):



El segundo método fue una reducción con ácido fórmico, siguiendo una relación de volumen de solución/volumen de ácido fórmico de 1:1.

En esta reacción el ácido fórmico ayuda a la eliminación del ácido nítrico contenido en la solución.



### 5.1 Cementación con polvo de zinc

El volumen de trabajo, se ajustó a 200 ml de solución. Primeramente, se ajustó el pH de la solución a 7 mediante la adición de NaOH. Posteriormente, se adicionó la cantidad adecuada de polvo de zinc (de acuerdo a los cálculos estequiométricos) y se dejó reposar la mezcla por 24 horas.

Una vez transcurrido el tiempo de reposo la mezcla se filtró, el rechazo se lavó con una solución de HCl diluido.

Se estableció un set experimental variando la cantidad de Zn añadida a la muestra, tomando como base el cálculo por estequiometría de la reacción. Se consideró un parámetro de dos veces (2x) y tres veces (3x) más de la cantidad necesaria según la estequiometría de las reacciones (10) y (11). En la Tabla 3 se muestran las condiciones e identificación de los experimentos llevados a cabo.

**Tabla 3.** Relación de experimentos con la cantidad de Zn añadida y pH de experimentación.

Identificación del experimento	Cantidad de Zn añadida	pH (después de agregar NaOH)
1A	2x	10
1B	2x	7.28
2A	3x	7.54
2B	3x	10.1

## 5.2 Reducción con Ácido fórmico

Para llevar a cabo este método, fue necesario elevar la temperatura a 100°C de los 200 mL del volumen de muestra. Después se añadió ácido fórmico en relación 1:1 (volumen/volumen) a un flujo aproximado de  $0.35 \frac{ml}{s}$ . Este flujo fue escogido debido a la naturaleza de la reacción, ya que se ha documentado como una reacción violenta (Healy, 2007).

Una vez añadido el ácido fórmico la mezcla se dejó reposar para posteriormente filtrar y analizar.



Para este arreglo experimental las variables fueron el volumen de ácido fórmico adicionado y el tiempo de reposo. El detalle de las condiciones para cada experimento se muestra en Tabla 4.

**Tabla 4.** Variantes en la experimentación con ácido fórmico

Experimento	% evaporación	ml HCOOH	Tiempo de reposo (h)
A1	0	200	24
A2	0	200	72
B1	25	150	24
B2	25	150	72
C1	50	100	24
C2	50	100	72
D1	75	50	24
D2	75	50	72

## 6. ANALISIS Y DISCUSION DE RESULTADOS

### 6.1 Técnicas de análisis de muestra

#### **Espectroscopia de emisión atómica basada en la atomización con plasma (icp)**

**Plasma:** es un gas ionizado, eléctricamente neutro, confinado en un tubo de descarga. En su aplicación espectroscopica se denomina plasma a un gas parcialmente ionizado, eléctricamente neutro en su conjunto y confinado en un campo electromagnético, existiendo un equilibrio entre partículas cargadas y neutras.

Existen diferentes tipos de plasma en función de la forma de conseguir dicho equilibrio.

Los campos magnéticos pueden interaccionar con los plasmas. Una de estas interacciones es un acoplamiento inductivo de campos magnéticos variantes en el tiempo con el plasma.

En el plasma ICP (Inductively Coupled Plasma), la ionización se realiza mediante una corriente inducida de alta frecuencia. Las temperaturas de un plasma ICP son muy elevadas (4000-10000°K) y son suficientes para disociar las combinaciones químicas estables, incluso óxidos refractarios, eliminándose las interferencias químicas. Estos plasmas pueden estar o no en equilibrio termodinámico.

Para conseguir la ionización se hace circular el gas por una serie de tubos concéntricos, que constituyen la "antorcha", pieza clave en un equipo de plasma. Al final de la misma se encuentra una bobina de inducción, alimentada por un generador de alta frecuencia.

**Sistemas de introducción de muestras.** La muestra se introduce dentro del plasma caliente por el extremo superior de los tubos mediante un flujo de argón de 0.3 a 1.5 L/min a través del tubo de cuarzo central. La muestra puede ser un aerosol, un vapor generado térmicamente por una chispa, o un polvo fino. El dispositivo que más se utiliza para la inyección de las muestras, tiene una construcción semejante

a la de los nebulizadores que se emplean en los métodos de llama. Otro método que se puede utilizar para la introducción de muestras líquidas y sólidas en un plasma es la vaporización electrotérmica. En este caso, la muestra se vaporiza en un horno el cual sólo se utiliza para la introducción de la muestra y no para la atomización de la muestra.(Sánchez de Rojas, De Luxán, & Frías, 1986)

## 6.2 Resultados de cementación con polvos de Zn

Después de añadir el polvo de zinc y concluido el tiempo de reposo, la solución se convierte en una solución de dos de fases. La primera fase es la solución agotada y la segunda es una especie de lodo (ver Figura 22).



**Figura 22.** Experimento 1A después de 24 horas de reposo.

En la tabla 5 se muestran los resultados del análisis de las muestras y los porcentajes de los metales obtenidos.

**Tabla 5.** Resultados de análisis de muestras de Pd y Pt aplicando el método de cementación con zinc

Experimento	Pd	% Pt	Pd g/l	Pt g/l
1	85.08	24.56	4.32	0.29
2	74.45	27.10	4.94	0.32
4	66.43	55.04	5.54	0.65
3	68.77	52.50	5.35	0.62

En las tablas 6-9, se muestran los balances metalúrgicos realizados a cada una de las muestras de acuerdo a los resultados obtenidos en los análisis de las soluciones ricas y agotadas de los experimentos realizados.

**Tabla 6.** Balance metalúrgico de recuperación de paladio y platino de experimento 1

1		Leyes g/l		Contenido g/l		% Recuperación	
Producto	Volumen (l)	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt
Solución rica	0.2	3.673	1.1818	0.7346	0.23636	100	100
Precipitado				0.62442	0.05916	85.00	25.03
Solución agotada	0.2	0.5509	0.886	0.11018	0.1772	15.00	74.97

**Tabla 7.** Balance metalúrgico de recuperación de paladio y platino de experimento 2

2		Leyes g/l		Contenido g/l		% Recuperación	
Producto	Volumen (l)	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt
Solución rica	0.2	3.673	1.1818	0.7346	0.23636	100	100
Precipitado				0.5486	0.06436	74.68	27.23
Solución agotada	0.2	0.93	0.86	0.186	0.172	25.32	72.77

**Tabla 8.** Balance metalúrgico de recuperación de paladio y platino de experimento 3

3	Leyes g/l	Contenido g/l	% Recuperación
---	-----------	---------------	----------------

Producto	Volumen (l)	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt
Solución rica	0.2	3.673	1.1818	0.7346	0.23636	100	100
Precipitado				0.5052	0.1241	68.77	52.50
Solución agotada	0.2	1.147	0.5613	0.2294	0.11226	31.23	47.50

**Tabla 9.** Balance metalúrgico de recuperación de paladio y platino de experimento 4

4		Leyes g/l		Contenido g/l		% Recuperación	
Producto	Volumen (l)	Pd	Pt	Pd	Pt	Pd	Pt
Solución rica	0.2	3.673	1.1818	0.7346	0.23636	100	100
Precipitado				0.4886	0.13036	66.51	55.15
Solución agotada	0.2	1.23	0.53	0.246	0.106	33.49	44.85

Donde:

$$\text{Contenido (precipitado)} \frac{g}{l} = \text{contenido (solución rica)} \frac{g}{l} - \text{contenido (solución agotada)} \frac{g}{l}$$

$$\text{Contenido (solución rica)} \frac{g}{l} = \text{Volumen} * \text{Ley}$$

$$\text{Contenido (solución agotada)} \frac{g}{l} = \text{Volumen} * \text{ley}$$



### Discusión de resultados respecto a pH

Con los resultados obtenidos, se pudo constatar que el ajuste de pH de la solución tiene un importante efecto en la recuperación de Pd y Pt.

El mayor porcentaje de recuperación de paladio fue en el experimento 1A que se realizó a pH 10 (Figura 23). Los experimentos 1A y 1B dieron como resultado las mayores recuperaciones de Pd, siendo estas de 85.09% y 74.45%,

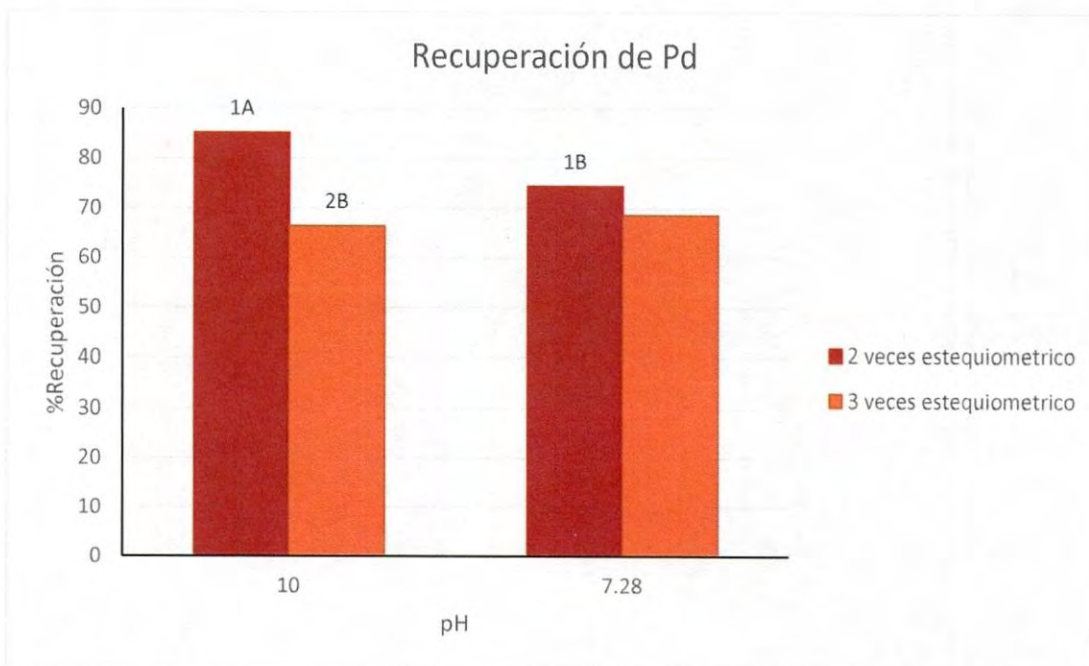
respectivamente. De acuerdo a estos resultados, la recuperación de éste metal aumenta un 10% cuando el pH de la solución se maneja a niveles básicos (pH=10) comparado con un pH neutro.

Contrariamente, para la recuperación de platino el valor de pH, bajo las mismas condiciones experimentales, no representa una variable de impacto ya que la diferencia de recuperación entre resultados del mismo tratamiento es de aproximadamente 2.5%. Sin embargo, para este metal es la cantidad de reactivo añadido el parámetro de importancia, tal como se explicará en el siguiente apartado.

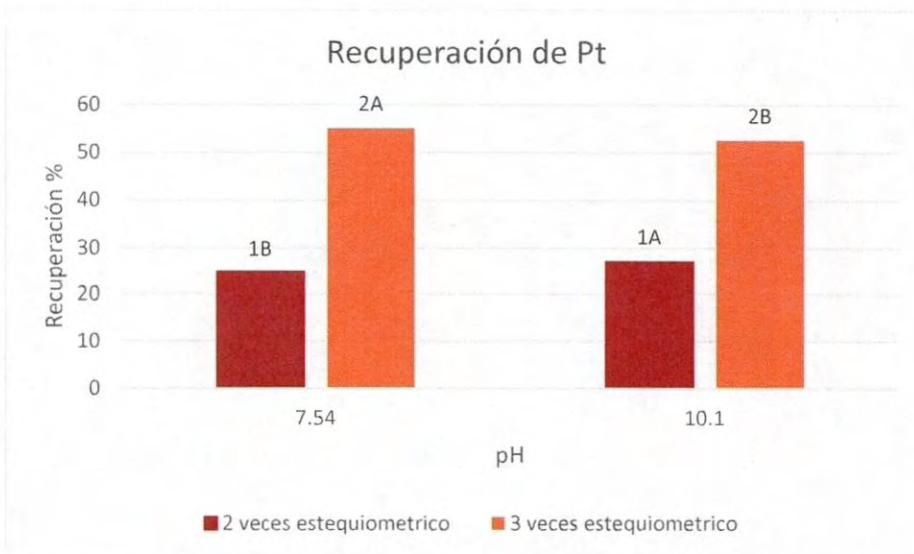
#### **Discusión de resultados respecto a la cantidad de polvo de zinc añadida**

Para la recuperación de Pd, los resultados de los experimentos 1A (doble exceso de Zn, pH 10) y 2A (triple exceso de Zn y pH 7) se observó una diferencia de recuperación de 19% y los experimentos 1B (doble exceso Zn, pH 7) y 2B (triple exceso de Zn, pH 10) la diferencia de recuperación es de 6%. Con esto se observa que, para la recuperación de Pd, es necesario mantener una relación de zinc 2X ya que un exceso no se traduce en mayor recuperación de este metal, sino todo lo contrario. Esto puede observarse en la Figura 23.

En cuanto a la recuperación de Pt los experimentos 2A (triple exceso de Zn y pH 7) y 2B (triple exceso de Zn, pH 10), nos dieron los resultados de mayor recuperación, 55.05% y 52.51%, respectivamente. Se comprobó que para incrementar la recuperación de este metal es necesario que la solución se mantenga con un exceso de hasta tres veces el valor teórico requerido.



**Figura 23.** Graficas de relación de recuperación de Pd en función de pH.



**Figura 24.** Graficas de relación de recuperación de Pt en función de pH.

### 6.3 Resultados de reducción con ácido fórmico

Al comenzar añadiendo el ácido fórmico se notó una reacción vigorosa. En la Figura 26 se hace notable el desprendimiento de gases debido a la reacción.

Los gases desprendidos de esta reacción fueron recuperados y lavados, para evitar algún accidente de inhalación de los mismos.



**Figura 25.** Comienzo de experimentación con ácido fórmico.



**Figura 26.** Emisión de gases por la reacción de la muestra con ácido fórmico.

Una vez terminada la reacción, la solución se oscureció alcanzando un color negro con pequeños destellos brillantes. (Ver Figura 27).





**Figura 27.** Solución antes (izquierda) y después de agregar ácido fórmico (derecha).

Después del tiempo de reposo se notó que se formaba una pequeña capa brillante de color plateado en la superficie de la solución la cual se muestra en la Figura 28. Donde a) es la capa que se formó en el experimento A1 (evaporado 0%, 24 h de reposo), mientras que b) es la película que se forma en el experimento A2 (evaporado 0%, 72 h de reposo). De esta forma podemos apreciar mediante un análisis visual, que se forma mejor la capa superior con más tiempo de reposo

a)



b)



**Figura 28.** Capa superior formada después del tiempo de reposo. Después de 24 h de reposo (izquierda), formada después de 72 h (derecha)

El análisis de todas las muestras por AA nos permitió concluir que, en todos los casos se recupera cerca del 100% de los metales Pd y Pt con esta metodología. En

la medición en las soluciones agotadas no se detectó ninguna traza de estos metales.

Con estos resultados se puede concluir que el método de reducción con ácido fórmico es exitoso siempre y cuando se agregue en proporción 1:1 v/v, y siguiendo la metodología de elevar la temperatura. Es decir, si se quisiera ahorrar en reactivo y calentar para evaporar la solución hasta un volumen menor, se obtendría el mismo resultado que si se decidiera no evaporar la solución. Sin embargo, para tomar esta decisión sería apropiado hacer un análisis económico a fin de tener argumentos concretos para la elección pertinente.

Por lo anterior, en el siguiente apartado se realiza un análisis comparativo en términos económicos de los métodos realizados en esta tesis.

#### 6.4 Análisis comparativo de los métodos realizados.

En la planta de Metales Preciosos de Metalurgia del Cobre S.A de C.V se realizó un escalamiento de la metodología con zinc. Se llevaron a cabo pruebas piloto con 600 L de solución bajo las condiciones del experimento 2A (zinc en exceso de dos veces la cantidad requerida y un pH de 7). Los resultados obtenidos, a pesar de ser buenos en cuanto a la recuperación de Pd y Pt, la calidad del producto (pureza) se vio afectada por el remanente de zinc que quedó en el sólido obtenido.

Después de obtener los resultados de estos experimentos, y compararlos con los resultados que obtuvieron en la planta, se realizó una comparación económica entre los dos métodos: cementación con zinc y reducción con ácido fórmico.

Para realizar el siguiente escalamiento en la tabla 6 se describe la cantidad de zinc utilizado en casa experimento en el volumen de 200 ml.

**Tabla 10.** Precios de reactivos utilizados en las metodologías de Zinc para 200 ml de muestra

Condición Experimental	Cantidad de reactivo		Precio Total de reactivos empleados
	n (g)	aOH (l)	

1	0.90	0.4	147.18
2	0.90	0.35	129.68
4	1.35	0.35	133.27
3	1.35	0.4	150.77

La tabla 11. Describe la cantidad de reactivos utilizados para todas las variantes de la metodología de zinc, tomando como base un lote de solución de 600 L. El precio de los reactivos se tomó como el promedio consultado entre tres proveedores locales de productos químicos.

**Tabla 11.** Precios de reactivos utilizados en las metodologías de Zinc con 600 L

Condición experimental	Cantidad de reactivo		Precio total de los reactivos empleados
	Zn (g)	NaOH (l)	
1	2691.75	1200	441,533.99
2	2691.75	1050	389,033.99
4	4037.62	1050	399,800.99
3	4037.62	1200	452,300.99

En la tabla 12 se hace una relación de la cantidad de metales recuperados, así como el valor monetario de cada metal. La columna total se refiere al valor recuperado de la diferencia entre el total de los valores de recuperación menos la cantidad del reactivo que se utiliza.

$$TOTAL = Valor\ de\ producto\ (Pd + Pt) - precio\ de\ reactivos$$

Cabe destacar que estos valores económicos no incluyen los costos de operación

**Tabla 12.** Cantidad de Pd y Pt recuperado y el total de recuperación monetaria con metodología de polvo de zinc (600 l).

Pd recuperado (g)	Pt recuperado (g)	Valor de producto recuperado		TOTAL
		Pd	Pt	

1	1875.174241	174.2149014	1,094,342.60	89,534.01	742,342.62
2	1640.840807	192.2313673	957,586.74	98,793.19	667,345.94
4	1464.00598	390.3411935	854,386.79	200,607.49	655,193.29
3	1515.712263	372.3366089	884,562.33	191,354.42	623,615.76

La metodología con ácido fórmico nos da resultados más interesantes. Como se menciona anteriormente, las recuperaciones obtenidas con la experimentación a nivel laboratorio son cercanas al 100% de los dos metales (Pd y Pt), el mismo análisis económico tomando en cuenta un lote de 600 L se muestra a continuación.

En la tabla 13. Se muestra el consumo y costo de reactivos consumidos para la reducción con ácido fórmico para un volumen de muestra de 200 ml

**Tabla 13.** Cantidad de reactivo utilizado en la metodología de ácido fórmico con 200 ml de solución

Experimentación con ácido fórmico		
Etiqueta	Cantidad de reactivo usado (l)	Precio
A1	0.2	\$ 58.35
B1	0.15	\$ 43.76
C1	0.1	\$ 29.18
D1	0.05	\$ 14.59
A2	0.2	\$ 58.35
B2	0.15	\$ 43.76
C2	0.1	\$ 29.18
D2	0.05	\$ 14.59

El mismo análisis económico considerando un lote de 600 L se muestra a continuación en la Tabla 14 tomando en cuenta los precios del reactivo que se necesita para cada tipo de experimento.

**Tabla 14.** Cantidad de reactivo utilizado en la metodología de ácido fórmico con 600 l de solución

Experimentación con ácido fórmico
-----------------------------------

Experimento	Cantidad de reactivo necesario (L)	Precio
A1	600	175,050.00
B1	450	131,287.50
C1	300	87,525.00
D1	150	43,762.50
A2	600	175,050.00
B2	450	131,287.50
C2	300	87,525.00
D2	150	43,762.50

Los valores que se presentan en la Tabla 15 representan la cantidad de Pd y Pt que se recuperan con cada experimento de la metodología de reducción con ácido fórmico, el total corresponde a la suma del valor monetario recuperado menos la cantidad de reactivo que se utilizaría en cada experimento.

Con estos resultados podemos señalar que no importa que experimento se utilice las recuperaciones de Pd y Pt serán iguales (cercanas al 100%), lo importante es comprender que lo más conveniente es utilizar menos reactivo, es por eso que la mayor recuperación monetaria se obtiene con los experimentos D1 (evaporado al 75%, 24 h de reposo) y D2 (evaporado 75%, 72 hr de reposo)

**Tabla 15.** Valor total de recuperación de los metales con metodología de ácido fórmico.

Experimento	Cantidad de producto		TOTAL
	Pd (g)	Pt (g)	
A1	1983.42	709.08	1,346,880.76
B1	1983.42	709.08	1,390,643.26
C1	1983.42	709.08	1,434,405.76
D1	1983.42	709.08	1,478,168.26

A2	1983.42	709.08	1,346,880.76
B2	1983.42	709.08	1,390,643.26
C2	1983.42	709.08	1,434,405.76
D2	1983.42	709.08	1,478,168.26

Estas recuperaciones sólo incluyen los costos de los reactivos necesarios, los costos de operaciones no están incluidos.

$$TOTAL = Valor\ de\ producto\ (Pd + Pt) - precio\ de\ reactivos$$

## 7. CONCLUSIONES

Al finalizar la experimentación y el análisis de resultados, podemos concluir que estas dos metodologías tuvieron resultados prometedores en diferentes puntos de vista.

La cementación con zinc, a pesar de ser una metodología simple, de fácil operación y con buenos resultados cuantitativos, compromete la pureza del producto al quedar remanentes de zinc, lo que no permite que sea comercial o disminuya su valor en el mercado.

El experimento más prometedor en la metodología de zinc fue el 1A (doble exceso de Zn, pH 10), ya que se recupera la mayor cantidad de paladio (85%) y aunque el platino no se recupera en grandes porcentajes (24%), este experimento nos ofrece la mayor recuperación monetaria.

Los resultados de las condiciones experimentales llevadas a cabo para un pH de 10 indican que se obtiene la mayor recuperación de Pd (85%), mientras que para un pH 7 se obtiene la mayor recuperación de Pt (55%).

En cuanto al exceso de zinc, la recuperación de platino requiere añadir mayor exceso (3X) que el paladio (2X) para alcanzar mejores porcentajes, mientras que el pH no tiene gran influencia (variación de 2.54%).

El método de reducción con ácido fórmico, nos brindó un producto de mayor calidad y cantidad (100% de recuperación). Se llegó a esta conclusión ya que, en el análisis de las soluciones agotadas de cada experimento, no se detectaron Pt y Pd. En todas las modalidades de estos experimentos se obtuvieron los mismos resultados. La ejecución de este método pudiera parecer un poco más detallada, ya que la adición del ácido debe de ser muy meticulosa pues la reacción que se presenta cuando se ponen en contacto es violenta y los gases desprendidos representan alrededor del 50% del volumen final de experimentación.

Utilizando la metodología de reducción con ácido fórmico según el análisis comparativo que realizamos se recupera un 200% más que en el experimento 1A (doble exceso de Zn, pH 10) de la metodología de zinc, esta comparación se hace debido a que dicho experimento de zinc es el que presenta mayor recuperación.



## **8. RECOMENDACIONES**

- Con los resultados obtenidos se recomienda seleccionar el método de reducción con ácido fórmico como el método a seguir para la recuperación de los MGP. A pesar de ser el método de más complejidad, vale la pena escalar este método a un nivel planta piloto.
- Como perspectivas a futuro se espera que esta metodología pueda emplearse a nivel planta piloto, después de hacer un análisis de proyecto para dicho método, ya que los resultados de laboratorio fueron muy prometedores y de calidad.
- Realizar las experimentaciones de zinc en un sistema cerrado, sin interferencia de aire
- Realizar caracterizaciones de los productos obtenidos en el escalamiento de las metodologías

## REFERENCIAS

- A.G Sharpe. (1992). *Química Inorgánica* (3era edición). Longman Scientific & Technical.
- Alguacil, F. J. (1995). El refinado de los metales del grupo del platino. *Revista de Metalurgia*, 31(4), 246–255. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.1995.v31.i4.957>
- Antolini, E., Salgado, J. R. C., & Gonzalez, E. R. (2006). The methanol oxidation reaction on platinum alloys with the first row transition metals. *Applied Catalysis B: Environmental*, 63(1–2), 137–149. <https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.09.014>
- Armengot, J. (s/f). Orígenes de la minería. *E.T.S. de Ingenieros de Minas de Madrid*.
- Ballester A., & Vrdeja L. (2000). *Metalurgia Extractiva* (1a ed., Vol. 1). España: SINTESIS S.A.
- Barakat, M. A., Mahmoud, M. H. H., & Mahrous, Y. S. (2006). Recovery and separation of palladium from spent catalyst. *Applied Catalysis A: General*, 301(2), 182–186. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2005.11.028>
- Carles Canet Miquel, A. C. i C. (2012). *Yacimientos minerales: los tesoros de la Tierra* (1era edición). Fondo de cultura económica.
- Castillo, U. C. (1999). Las celdas de combustible: verdades sobre la generación de electricidad limpia y eficiente vía electroquímica, 8.
- Cawthorn, R. G. (2010). <I>The Platinum Group Element Deposits of the Bushveld Complex in South Africa</I>. *Platinum Metals Review*, 54(4), 205–215. <https://doi.org/10.1595/147106710X520222>
- Chen, A., & Holt-Hindle, P. (2010). Platinum-Based Nanostructured Materials: Synthesis, Properties, and Applications. *Chemical Reviews*, 110(6), 3767–3804. <https://doi.org/10.1021/cr9003902>
- Christi J. Geankopolis. (1998). *Procesos de Transporte y operaciones unitarias* (3ra edición). Universidad de Minnesota.
- Cleare, M. J., Charlesworth, P., & Bryson, D. J. (2007). Solvent extraction in platinum group metal processing. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 29(4), 210–224. <https://doi.org/10.1002/jctb.503290403>
- Cui, Y., Zhao, Y., Tian, Y., Zhang, W., Lü, X., & Jiang, X. (2012). The molecular mechanism of action of bactericidal gold nanoparticles on *Escherichia coli*. *Biomaterials*, 33(7), 2327–2333. <https://doi.org/10.1016/j.biomaterials.2011.11.057>

Demopoulos, G. P. (1986). Solvent Extraction in Precious Metals Refining. *JOM*, 38(6), 13–17. <https://doi.org/10.1007/BF03257809>

Edwards, R. I. (1976). Refining of the platinum-group metals, 6.

El-Sayed, I. H., Huang, X., & El-Sayed, M. A. (2005). Surface Plasmon Resonance Scattering and Absorption of anti-EGFR Antibody Conjugated Gold Nanoparticles in Cancer Diagnostics: Applications in Oral Cancer. *Nano Letters*, 5(5), 829–834. <https://doi.org/10.1021/nl050074e>

Flanagan, T. B. (s/f). The Palladium-Hydrogen System, 38.

Gabriela Rivera. (2017, julio 10). Mexico y sus 6 estrellas mineras. *Manufactura*. Recuperado de <http://www.manufactura.mx/industria/2017/07/10/mexico-y-sus-6-estrellas-mineras>

Gilchrist, James. (1989). *Extraction Metallurgy* (3era edicion, Vol. 1).

GOVERNMENT PUBLISHING OFFICE. (2018). *MINERAL COMMODITIES SUMMARY 2018*. S.I.: U S GOVT PRINTING OFFICE.

Gudiño-Guzmán, B., Casillas, N., Solorzano-Villaseñor, B., Reyes-Cruz, V. E., & Bárcena-Soto, M. (2010). ELECTRORECUPERACIÓN DE METALES DEL GRUPO DEL PLATINO DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS AUTOMOTRICES, 15.

Healy, T. V. (2007). The Reaction of nitric acid with formaldehyde and with formic acid and its application to the removal of nitric acid from mixtures. *Journal of Applied Chemistry*, 8(9), 553–561. <https://doi.org/10.1002/jctb.5010080903>

Kakoi, T., Horinouchi, N., Goto, M., & Nakashio, F. (1996). Selective recovery of palladium from a simulated industrial waste water by liquid surfactant membrane process. *Journal of Membrane Science*, 118(1), 63–71. [https://doi.org/10.1016/0376-7388\(96\)00102-0](https://doi.org/10.1016/0376-7388(96)00102-0)

Kingston, G. A., & El-Dosuky, B. T. (1982). A contribution on the platinum-group mineralogy of the Merensky Reef at the Rustenburg platinum mine. *Economic Geology*, 77(6), 1367–1384. <https://doi.org/10.2113/gsecongeo.77.6.1367>

Larminie, J., & Dicks, A. (2003). *Fuel cell systems explained* (2nd ed). Chichester, West Sussex: J. Wiley.

Manthiram, A., Vadivel Murugan, A., Sarkar, A., & Muraliganth, T. (2008). Nanostructured electrode materials for electrochemical energy storage and conversion. *Energy & Environmental Science*, 1(6), 621. <https://doi.org/10.1039/b811802g>

Mudd, G. M. (2010). Platinum group metals: a unique case study in the sustainability of mineral resources, 8.

Navarro, R., Vargas, C., Alvarez, R., & Alguacil, E. J. (2005). Cementación de oro con polvo de cinc en soluciones de lixiviación con amoníaco-tiosulfato. *Revista de Metalurgia*, 41(1), 12–20. <https://doi.org/10.3989/revmetalm.2005.v41.i1.181>

Nordberg, G. (s/f). METALES: PROPIEDADES QUIMICAS Y TOXICIDAD, 76.

Nowotny, C., Halwachs, W., & Schügerl, K. (1997). Recovery of platinum, palladium and rhodium from industrial process leaching solutions by reactive extraction. *Separation and Purification Technology*, 12(2), 135–144. [https://doi.org/10.1016/S1383-5866\(97\)00041-5](https://doi.org/10.1016/S1383-5866(97)00041-5)

Park, S., Boo, H., & Chung, T. D. (2006). Electrochemical non-enzymatic glucose sensors. *Analytica Chimica Acta*, 556(1), 46–57. <https://doi.org/10.1016/j.aca.2005.05.080>

Reuters. (2018, febrero 6). Demanda mundial del oro cae en 2017 a mínimos en ocho años. *Forbes*.

Sánchez de Rojas, M. I., De Luxán, M. P., & Frías, M. (1986). La espectrometría de emisión con fuente de plasma de acoplamiento inductivo. *Materiales de Construcción*, 36(202), 31–46. <https://doi.org/10.3989/mc.1986.v36.i202.896>

Savadogo, O., Lee, K., Oishi, K., Mitsushima, S., Kamiya, N., & Ota, K.-I. (2004). New palladium alloys catalyst for the oxygen reduction reaction in an acid medium. *Electrochemistry Communications*, 6(2), 105–109. <https://doi.org/10.1016/j.elecom.2003.10.020>

Shiju, N. R., & Guliants, V. V. (2009). Recent developments in catalysis using nanostructured materials. *Applied Catalysis A: General*, 356(1), 1–17. <https://doi.org/10.1016/j.apcata.2008.11.034>

Thierry Calmus, N. A. (2007). Enriquecimiento supergénico y análisis de balance de masa en el yacimiento de pórfido cuprífero Milpillás, Distrito Cananea, Sonora, México. *Revista Mexicana de ciencias geológicas*, 24(3), 368–388.

Tritsaris, G. A., & Rossmeisl, J. (2012). Methanol Oxidation on Model Elemental and Bimetallic Transition Metal Surfaces. *The Journal of Physical Chemistry C*, 116(22), 11980–11986. <https://doi.org/10.1021/jp209506d>

Weiser, T. W. (2004). MINERALOGIE UND PETROGRAPHIE. *Annalen Des Naturhistorischen Museums in Wien*, 28.

Williams S., D, E. L., D. (1979). The role of cis-platinum in solid tumors therapy. *The new england journal of medicine*, 300(6), 289–291.  
<https://doi.org/10.1056/NEJM197902083000605>

Yi, Q., Li, L., Yu, W., Zhou, Z., Liu, X., & Xu, G. (2008). Hydrothermal synthesis of titanium-supported PtIrRu/Ti electrode and its electrocatalytic activity. *Journal of Alloys and Compounds*, 466(1–2), 52–58.  
<https://doi.org/10.1016/j.jallcom.2007.11.067>