

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 689 454**

51 Int. Cl.:

C22B 3/00 (2006.01)

C22B 59/00 (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **20.07.2015 PCT/EP2015/066578**

87 Fecha y número de publicación internacional: **28.01.2016 WO16012413**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **20.07.2015 E 15739287 (9)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **18.07.2018 EP 3172347**

54 Título: **Procedimiento de separación de los componentes de un sustrato sólido, que comprende un soporte a base de óxido de tierra rara y partículas de un metal noble, por disolución selectiva del soporte**

30 Prioridad:
21.07.2014 FR 1457011

45 Fecha de publicación y mención en BOPI de la traducción de la patente:
14.11.2018

73 Titular/es:
**AREVA NC (33.3%)
Tour Areva 1 place Jean Millier
92400 Courbevoie, FR;
COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (33.3%) y
CENTRE NATIONAL DE LA RECHERCHE
SCIENTIFIQUE (33.3%)**

72 Inventor/es:
**VIROT, MATTHIEU;
BEAUDOUX, XAVIER;
CHAVE, TONY;
LETURCQ, GILLES y
NIKITENKO, SERGUEÏ**

74 Agente/Representante:
VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 689 454 T3

Aviso: En el plazo de nueve meses a contar desde la fecha de publicación en el Boletín Europeo de Patentes, de la mención de concesión de la patente europea, cualquier persona podrá oponerse ante la Oficina Europea de Patentes a la patente concedida. La oposición deberá formularse por escrito y estar motivada; sólo se considerará como formulada una vez que se haya realizado el pago de la tasa de oposición (art. 99.1 del Convenio sobre Concesión de Patentes Europeas).

DESCRIPCIÓN

Procedimiento de separación de los componentes de un sustrato sólido, que comprende un soporte a base de óxido de tierra rara y partículas de un metal noble, por disolución selectiva del soporte

5

Campo técnico

La invención se refiere a un procedimiento de separación de los componentes de un sustrato sólido que comprende un soporte a base de óxido de tierra rara y partículas de un metal noble, por disolución selectiva del soporte.

10

Más concretamente, la invención está relacionada con un procedimiento de tratamiento de un sustrato sólido que comprende un soporte en al menos un óxido elegido entre los óxidos de un primer metal elegido entre las tierras raras, y los óxidos mixtos de un primer metal elegido entre las tierras raras y de al menos un segundo metal diferente del primer metal, comprendiendo dicho sustrato al menos una superficie sobre la cual están depositadas partículas constituidas por al menos un metal noble, con el fin de separar el primer metal, el segundo metal eventual, y el metal noble que constituyen las partículas, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de disolución selectiva del sustrato.

15

El procedimiento según la invención puede encontrar su aplicación particularmente en el tratamiento de los sustratos que comprenden soportes de óxido de cerio eventualmente dopados, sea cual sea el campo en el que se utilizan los sustratos.

20

De esta manera, el procedimiento según la invención puede aplicarse particularmente al tratamiento de los soportes de catalizadores automóviles a base de CeO_2 para la separación y el reciclaje del cerio y de los metales platinoides depositados sobre estos soportes.

25

Pero el procedimiento según la invención puede aplicarse igualmente al tratamiento de sustratos que comprenden óxidos de cerio, eventualmente dopados, implementados en otros campos, como por ejemplo, la catálisis orgánica, la electrónica, la óptica, los electrolitos de las pilas de combustible de óxido sólido, la catálisis en la industria petroquímica, por ejemplo, la catálisis de las reacciones de craqueo en lecho fluidizado, etc.

30

Estado de la técnica anterior

La combinación de elementos pertenecientes a la familia de las tierras raras y de elementos que pertenecen a la familia de los metales nobles y particularmente de los platinoides se utiliza ampliamente en la industria, y, en particular, en el campo de la catálisis. Los elementos de la familia de las tierras raras, en forma de óxidos constituyen entonces un soporte para partículas catalíticas de metales nobles.

35

Por ejemplo, los convertidores catalíticos empleados en la industria automóvil están constituidos por una envoltura de acero inoxidable que incorpora una cerámica estructurada en forma de nidos de abejas que permite la conversión de los gases de escape en sustancias inertes para el medio ambiente.

40

Esta cerámica se compone a menudo de cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) o de alúmina, generalmente recubierta por un óxido mixto a base de cerio y de circonio que puede contener otros elementos dopantes en una concentración débil (por ejemplo: Th, Zr, Si, Y, La, Sc, Al, Ca, Mg, etc.), sobre el cual se dispersan partículas finas de metales nobles pertenecientes generalmente a la familia de los platinoides (por ejemplo: Rh, Pt, Pd) [1,2]. Se observa que el soporte puede ser igualmente de naturaleza metálica en algunos casos [3].

45

De media, cada catalizador puede contener de 1 a 15 g de platinoides en función del tamaño y del tipo de vehículo [4,5].

50

La creciente demanda de catalizadores eficientes para el automóvil unida al desarrollo de los países con grandes crecimientos demográfico y económico hacen que el precio de estos metales de la familia de los platinoides esté en constante alza y que su reciclaje represente hoy en día una alternativa económica viable. Sin embargo, la tasa de reciclaje de los platinoides todavía es débil y solo el 20 % del Pt utilizado mundialmente proviene del reprocesamiento (6 % para el Pd, y 12 % para el Rh) [3].

55

Industrialmente, se distinguen dos procedimientos principales de reprocesamiento aplicados al reciclaje de los catalizadores de los convertidores catalíticos automóviles [3,4,6,7], a saber, los procedimientos hidrometalúrgicos y los procedimientos pirometalúrgicos.

60

Los procedimientos pirometalúrgicos:

Estos procedimientos consisten en mezclar la cerámica del catalizador triturado con un agente fundente, tal como CaO o MgO , al cual se añade un metal colector, tal como el hierro o el cobre, a alta temperatura (1500-1650 °C), lo que permitirá fijar y concentrar las partículas de metales nobles [3,4,7,8].

65

A continuación, se recuperan los metales preciosos y se separan por un procedimiento hidrometalúrgico clásico utilizando agua regia.

5 Estos procedimientos permiten obtener rendimientos importantes, pero sufren inconvenientes ligados por un lado a los equipos específicos que se requieren con el fin de resistir a la corrosión y, por otra parte, a los consumos energéticos elevados necesarios para hacer funcionar estos equipos con temperaturas y duraciones de tratamiento importantes [4,6,7].

Los procedimientos hidrometalúrgicos:

10 Utilizados de manera menos frecuente, estos procedimientos dependen en gran medida del tipo de soporte, por ejemplo, de alúmina o de metal, sobre el cual se deposita el óxido de tierras raras tal como el óxido de cerio. Estos procedimientos necesitan el empleo de agentes de lixiviación potentes tales como los cloruros, los cloratos, el agua oxigenada, los bromuros, el agua regia, los nitratos, etc., con el fin de disolver selectivamente el soporte y/o los platinoides.

15 Una vez transformados en complejos clorados (MCl_6^{2-}), cuando el agente de lixiviación incluye cloro, los metales nobles pueden extraerse después de la concentración de la solución inicial [3,4,7].

20 Las grandes cantidades de reactivos corrosivos y de productos químicos empleadas generan grandes volúmenes de efluentes tóxicos que se deben tratar.

25 De manera general, los procedimientos descritos en lo que antecede son de gran consumo de energía, requieren largas duraciones de funcionamiento y generan grandes cantidades de efluentes tóxicos para el hombre y el medio ambiente.

30 En consecuencia, el reciclaje de los catalizadores que comprenden un soporte de óxido de tierra rara y partículas de un metal noble, a pesar de que sea económicamente interesante por el hecho del valor intrínseco del metal, sigue siendo, sin embargo, complejo y muy difícil de realizar, debido a inconvenientes medioambientales, técnicos y económicos que presentan los procedimientos de reprocesamiento actuales.

Por otro lado, los procedimientos descritos más arriba tienen como objetivo únicamente el reciclaje de los metales nobles y no permiten la recuperación y el reciclaje de las tierras raras del soporte tales como el cerio.

35 A modo de ejemplo, cada convertidor catalítico montado sobre un vehículo de tamaño clásico contiene de media 80 g de óxido de cerio [5], y actualmente, no se efectúa el reciclaje del cerio contenido en los catalizadores utilizados en la industria automóvil.

40 Sin embargo, el reciclaje de las tierras raras, tal como el cerio, además del reciclaje de los metales nobles podría presentar un interés muy grande, particularmente económico.

En efecto, el precio del cerio era inferior a 20 \$ por kg en 2006, y ha alcanzado 80 \$ por kg al final de 2011 [5].

45 Además, el reciclaje de las tierras raras tales como el cerio permitiría reducir en gran medida la cantidad de desechos descartados en el momento de los procedimientos de reprocesamiento de los catalizadores, y de disminuir el impacto sobre el medio ambiente.

50 El óxido de cerio, al igual que los óxidos de otras tierras raras sigue siendo, no obstante, un material refractario difícil de disolver que necesita condiciones experimentales drásticas que combinan el empleo de ácidos concentrados y de temperaturas elevadas.

El documento [9] está relacionado con la disolución catalítica de la cerina (CeO_2) en condiciones suaves. Más exactamente, este documento describe la disolución reductora de la cerina en soluciones débilmente ácidas, catalizada por nanopartículas de platino.

55 Las soluciones ácidas utilizadas son mezclas de ácido nítrico, de ácido fórmico y de nitrato de hidracinio ($[N_2H_5][NO_3]$), de ácido nítrico y de nitrato de hidracinio ($[N_2H_5][NO_3]$), o de ácido sulfúrico y de ácido fórmico.

La velocidad de disolución del óxido de cerio observada en ese documento es muy lenta.

60 Además, no se obtiene una disolución total del óxido.

Además, la hidracina que se utiliza en el documento [9] para la preparación del nitrato de hidracinio es un compuesto que ha sido recientemente clasificado "CMR" (cancerígeno, mutágeno o tóxico para la reproducción).

65

Finalmente, la disolución de óxidos mixtos tales como $(\text{Ce}, \text{Zr})\text{O}_2$ y $(\text{Ce}, \text{Tb})\text{O}_2$ ni se menciona, ni se evoca, ni se sugiere en ese documento.

5 Por lo tanto, existe, en vista de lo que antecede, una necesidad de un procedimiento de separación de los componentes de un sustrato sólido que comprenda un soporte de al menos un óxido elegido entre los óxidos de un primer metal elegido entre las tierras raras, los óxidos mixtos del primer metal y de al menos un segundo metal diferente del primer metal, y las mezclas de un óxido de un primer metal y de al menos un óxido de al menos un segundo metal, comprendiendo dicho soporte al menos una superficie sobre la cual están depositadas partículas constituidas por al menos un metal noble, que permita separar y recuperar no solo el metal noble que constituye las partículas, sino también el primer metal y el segundo metal eventual.

15 Existe además una necesidad de un procedimiento de este tipo que pueda ser realizado ventajosamente en condiciones suaves, es decir, particularmente a temperaturas, concentraciones y presiones moderadas, en duraciones limitadas y con un consumo energético reducido.

Finalmente, existe una necesidad de un procedimiento de este tipo que sea respetuoso del medio ambiente, particularmente implementando compuestos no tóxicos y generando cantidades débiles de desechos igualmente no tóxicos y fácilmente degradables.

20 Exposición de la invención

Este objetivo, y otros también, se alcanzan, conforme a la invención, por un procedimiento de tratamiento de un sustrato sólido que comprende un soporte que comprende, preferentemente constituido por, al menos un óxido elegido entre los óxidos de un primer metal elegido entre las tierras raras, los óxidos mixtos de un primer metal elegido entre las tierras raras y de al menos un segundo metal diferente del primer metal, y las mezclas de un óxido de un primer metal elegido entre las tierras raras y de al menos un óxido de al menos un segundo metal diferente del primer metal, comprendiendo dicho soporte al menos una superficie sobre la cual están depositadas partículas constituidas por al menos un metal noble, con el fin de separar el primer metal, el segundo metal eventual, y el metal noble que constituye las partículas, comprendiendo dicho procedimiento una etapa de disolución selectiva del soporte, en cuyo transcurso se pone en contacto el sustrato con una solución de disolución que comprende al menos un ácido mineral y al menos un agente reductor de la tierra rara o de las tierras raras del soporte, a través de lo cual se obtiene una solución que contiene el primer metal y el segundo metal eventual (ambos) en el estado disuelto, en la cual se encuentran en suspensión las partículas constituidas por el metal noble; caracterizado por que el agente reductor de la tierra rara o de las tierras raras del soporte se elige entre las moléculas naturales antioxidantes elegidas entre el ácido ascórbico, el catecol, el ácido gálico y sus mezclas.

Ventajosamente, el primer metal se elige entre el cerio, el praseodimio y el terbio.

40 Ventajosamente, el segundo metal se elige entre las tierras raras tales como el cerio, el praseodimio, el iterbio, el samario, el terbio y el europio; y el circonio.

45 Ventajosamente, el óxido se elige entre el óxido de cerio CeO_2 ; los óxidos mixtos de cerio y de al menos otra tierra rara, tales como los óxidos mixtos de cerio y de terbio, y los óxidos mixtos de cerio y de circonio; y las mezclas de óxido de cerio y de al menos un óxido de otra tierra rara tales como las mezclas de óxido de cerio y de óxido de terbio.

Ventajosamente, el metal noble se elige entre los platinoides tales como el platino, el paladio, el rodio, el rutenio, el iridio, el osmio y el renio; el oro; y sus aleaciones.

50 Ventajosamente, la solución de disolución es una solución acuosa, particularmente cuando el agente reductor es el ácido ascórbico, o una solución hidroalcohólica.

55 Ventajosamente, la concentración de ácido mineral es de 0,1 M a 5 M ($\text{mol}\cdot\text{L}^{-1}$), preferentemente de 0,1 M a 3 M, por ejemplo, de 0,5 M a 2 M, y la concentración de agente reductor es de 0,1 M en su límite de solubilidad en solución, por ejemplo 0,5 M.

Ventajosamente, el ácido mineral se elige entre el ácido nítrico, el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico y sus mezclas.

60 Se prefiere el ácido sulfúrico.

En efecto, de manera sorprendente, se ha mostrado (véanse los ejemplos) que la naturaleza del ácido mineral de la solución de disolución juega también un papel sobre las velocidades de disolución, y que se obtienen mejores resultados con una solución de disolución que contiene el ácido sulfúrico como ácido mineral, mejor que con una solución de disolución que contiene ácido nítrico como ácido mineral.

65

Además, de manera asombrosa, se ha mostrado (véanse los ejemplos) que las velocidades de disolución aumentan de manera significativa con la concentración de protones en el medio, a saber, con la acidez de la solución, y esto, para una misma concentración inicial de agente reductor tal como el ácido ascórbico.

- 5 En el caso del ácido nítrico, la concentración de ácido de la solución de disolución es generalmente de 0,1 a 3,0 M (mol.L^{-1}), preferentemente de 1,0 a 3,0 M, preferentemente aún de 2,0 a 3,0 M, por ejemplo, de 3 M.

En el caso del ácido sulfúrico, la concentración de ácido de la solución de disolución es generalmente de 0,1 a 0,5 M (mol.L^{-1}), preferentemente de 0,25 a 0,5 M, por ejemplo, de 0,5 M.

- 10 Preferentemente, la solución de disolución comprende ácido sulfúrico o ácido nítrico, y ácido ascórbico, preferentemente aún, la solución de disolución comprende ácido sulfúrico y ácido ascórbico.

- 15 Ventajosamente, la puesta en contacto del sustrato con la solución de disolución se realiza a una temperatura de 10 °C a 50 °C, por ejemplo, de 20 °C a 40 °C, particularmente 25 °C, y a la presión atmosférica.

Ventajosamente, la puesta en contacto del sustrato con la solución de disolución se realiza durante una duración de 5 min a 12 h, preferentemente de 15 min a 120 min.

- 20 El óxido puede tener una superficie específica de $4 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$ a $250 \text{ m}^2.\text{g}^{-1}$.

El procedimiento según la invención puede en efecto implementarse con éxito con una amplia gama de superficies específicas del óxido e incluso con óxidos sinterizados.

- 25 Las partículas de metal noble pueden representar de 0,5 a 5 % en masa de la masa del sustrato sólido.

Ventajosamente, en el momento de la etapa de disolución y simultáneamente con la puesta en contacto, se somete el sustrato y/o la solución de disolución a una acción mecánica.

- 30 La acción mecánica puede elegirse entre una o varias entre una agitación, una turbulencia, una cizalladura, una acción electromecánica y una acción ultrasónica.

- 35 Ventajosamente, al final de la etapa de disolución selectiva del soporte, se separan mediante una técnica de separación sólido-líquido, tal como la filtración o la centrifugación, las partículas constituidas por el metal noble en suspensión a partir de la solución que contiene el primer metal y el segundo metal eventual en el estado disuelto.

El sustrato sólido puede ser un catalizador de tratamiento de los gases de escape de vehículos automóviles, un elemento de pila de combustible, o un catalizador industrial utilizado particularmente en la síntesis orgánica.

- 40 El procedimiento según la invención nunca se ha descrito ni sugerido en la técnica anterior.

- 45 En particular, el procedimiento según la invención se caracteriza por el hecho de que comprende una etapa de disolución selectiva del soporte, en cuyo transcurso se pone en contacto un sustrato con una solución de disolución que comprende al menos un ácido mineral y al menos un agente reductor de la tierra rara o de las tierras raras (en el caso de que el segundo metal sea también una tierra rara) específico, a través del cual se obtiene una solución que contiene el primer metal y el segundo metal eventual en el estado disuelto, en la cual se encuentran en suspensión las partículas constituidas por el metal noble.

- 50 Según la invención la solución de disolución específica implementada se caracteriza principalmente por el hecho de que el agente reductor de la tierra rara o de las tierras raras del soporte se elige entre las moléculas naturales antioxidantes elegidas entre el ácido ascórbico, el catecol, el ácido gálico y sus mezclas.

- 55 La implementación de una tal solución de disolución específica, que comprende un tal agente reductor específico, para disolver selectivamente un tal soporte, él también específico, sobre el cual se depositan partículas de metales nobles, ni se describe ni se sugiere en la técnica anterior, y particularmente en el documento [9]. En efecto, en este documento se utiliza nitrato de hidracinio y/o ácido fórmico como agente reductor.

- 60 La solución de disolución específica implementada en el procedimiento según la invención implementa una especie reductora específica que permite la reducción del primer metal, por ejemplo, del Ce(IV), que se encuentra en forma de un óxido no soluble en una forma iónica soluble de este primer metal, por ejemplo, Ce(III), en presencia de un ácido mineral que aporta la acidez necesaria para la disolución del óxido.

- 65 Se puede estimar que, en la solución de disolución, la especie reductora específica y el ácido mineral forman una verdadera combinación sinérgica que, particularmente, permite disolver selectivamente, cuantitativamente y ventajosamente en condiciones suaves, en particular, de temperatura y de presión, el soporte de óxido.

Según la invención, la especie reductora es una molécula natural antioxidante, y preferentemente, la especie reductora es el ácido ascórbico que es una molécula natural, poco onerosa, con propiedades antioxidantes, compatibles con el medio ambiente y que es conforme a la Directiva REACH (Reach, Anexo IV: exención de la obligación de registro conforme al artículo 2, párrafo 7, punto a).

5 La disolución del soporte en el momento de esta etapa de disolución es completa y cuantitativa, lo que significa que la totalidad de los óxidos de metales que constituyen el soporte inicial se disuelven y se encuentran en solución en forma de iones metálicos de estos metales.

10 Las soluciones de disolución específicas según la invención, nuevamente, esencialmente por el hecho de la utilización, en la solución de disolución de la invención de un agente reductor de la tierra rara o de las tierras raras del soporte elegido específicamente entre las moléculas naturales antioxidantes elegidas entre el ácido ascórbico, el catecol, el ácido gálico y sus mezclas, y en particular, el ácido ascórbico, aseguran en efecto una disolución total del soporte, por ejemplo, en CeO_2 , en pocos minutos.

15 No se obtiene una disolución total con las soluciones de disolución del documento [9] que contienen nitrato de hidracinio y/o ácido fórmico como agente reductor, ni un agente reductor elegido entre las moléculas naturales antioxidantes elegidas entre el ácido ascórbico, el catecol, y el ácido gálico.

20 Esta disolución además es selectiva, lo que significa que las partículas de metales nobles no se disuelven por esta solución de disolución y se encuentran por lo tanto en suspensión en la solución obtenida y pueden a continuación ser fácilmente separadas de esta solución y después recicladas.

25 La etapa de disolución según la invención presenta generalmente la ventaja de realizarse en condiciones suaves, a saber, a la presión atmosférica y a temperaturas moderadas tales como las temperaturas especificadas más arriba.

La etapa de disolución según la invención presenta también generalmente la ventaja de ser de corta duración, por ejemplo, de la duración indicada más arriba.

30 Dicho de otra manera, las velocidades de disolución obtenidas con el procedimiento según la invención son muy rápidas, y esto esencialmente por el hecho de la utilización, en la solución de disolución de la invención de un agente reductor de la tierra rara o de las tierras raras del soporte elegido específicamente entre las moléculas naturales antioxidantes elegidas entre el ácido ascórbico, el catecol, el ácido gálico y sus mezclas.

35 Estas velocidades de disolución son particularmente mucho más elevadas que las velocidades de disolución obtenidas con las soluciones de disolución del documento [9] que contienen nitrato de hidracinio y/o ácido fórmico como agente reductor.

40 Se ha mostrado efectivamente (véanse los ejemplos) que, con las soluciones de disolución según la invención se obtienen excelentes resultados en términos de disolución, y particularmente, velocidades de disolución muy rápidas, sea cual sea el ácido mineral contenido en la solución, tal como el ácido sulfúrico o el ácido nítrico, y sea cual sea el agente reductor tal como el ácido ascórbico, el catecol o el ácido gálico (véanse los ejemplos).

45 Los mejores resultados en términos de disolución, y particularmente, las velocidades de disolución más rápidas, se obtienen con las soluciones de solución que contienen ácido sulfúrico como ácido mineral, y con las soluciones que contienen ácido ascórbico como agente reductor (véanse los ejemplos).

Se obtienen resultados todavía mejores de manera asombrosa con las soluciones de disolución que contienen una combinación de ácido sulfúrico y de ácido ascórbico.

50 En todos los casos, se ha mostrado efectivamente que con las soluciones de disolución de la invención se obtienen resultados aún mejores en términos de disolución, y particularmente velocidades de disolución mucho más rápidas, con respecto a las soluciones de disolución del documento [9] que contienen nitrato de hidracinio y/o ácido fórmico como agente reductor.

55 A este respecto, se podrá hacer referencia a los resultados expuestos en los ejemplos dados al final de la presente descripción y compararlos con los resultados expuestos en las Tablas 1 y 2 del documento [9].

Además, de manera asombrosa, se ha mostrado (véanse los ejemplos) que las ventajas enumeradas más arriba, de la etapa de disolución del procedimiento según la invención, se presentan sea cual sea el óxido de soporte, aunque se trate de un óxido simple pero también de manera todavía más sorprendente de un óxido mixto o de una mezcla de óxidos.

60 De este modo, en el caso de que el óxido de un primer metal sea el óxido de cerio, se puede considerar que la disolución del óxido de cerio del soporte es la etapa clave que permite la separación y/o la disolución de los otros elementos del sustrato.

65 Cuando se mezclan íntimamente otros elementos con el óxido de cerio, se ha mostrado con la ayuda de dos ejemplos de óxidos mixtos $-(\text{Ce}_{0,8}\text{Tb}_{0,2})\text{O}_2$ y $(\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_2$ que la totalidad de los elementos que constituyen el

soporte podía disolverse rápidamente.

La disolución pasa por la reducción selectiva del Ce(IV)O_2 en Ce(III) . La salida del cerio de la matriz cristalina que forma el soporte implica la fragilización de la red cristalina y la solubilización de los otros elementos.

5 De este modo, otros numerosos elementos, generalmente en forma de óxidos, se pueden incorporar en diferentes proporciones en el óxido de cerio.

10 Se observa que en el caso del $(\text{Ce}_{0,8}\text{Tb}_{0,2})\text{O}_2$, la reducción del Ce va acompañada igualmente por la reducción del Tb(IV)O_2 en Tb(III) .

15 La etapa de disolución del procedimiento según la invención, y más generalmente el procedimiento según la invención, puede aplicarse con éxito no solo a los soportes de óxido de cerio, sino también a los soportes constituidos por otros óxidos de tierras raras que pueden existir bajo varias valencias como el praseodimio o el terbio.

Sin embargo, estos elementos, pero igualmente otras tierras raras así como el circonio, pueden diluirse en el óxido de cerio y el soporte está constituido entonces por un óxido mixto, tal como $(\text{Ce,Tb})\text{O}_2$ o $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$.

20 El procedimiento según la invención se implementa igualmente con éxito con tales soportes de óxido mixto.

Si el metal diluido en el óxido de cerio forma parte de la primera lista definida anteriormente (praseodimio, terbio), su concentración en el óxido puede alcanzar los polos puros.

25 Si el metal diluido en el óxido de cerio forma parte de la segunda lista definida anteriormente (iterbio, samario, europio, circonio), se puede considerar un porcentaje de este elemento con respecto al cerio que va de 0 a 50 %, preferentemente de más de 0 a 50 %.

30 Sin embargo, es importante destacar que el óxido de cerio representa el caso más interesante industrialmente en el sentido de que en la mayoría de los casos, es el elemento principal, preferentemente mayoritario, del óxido.

35 Los demás elementos (distintos del CeO_2), que se podrían denominar en algunos casos elementos dopantes, se utilizan de manera diluida en la matriz de CeO_2 . Por ejemplo, se describe en la bibliografía que la presencia de cationes (por ejemplo Th, Zr, Si, La, Y, Sc, etc.), generalmente en forma de óxidos en concentración relativamente baja (por ejemplo, 0,5-10 % en moles) se ha estudiado con el fin de mejorar la estabilidad térmica de la matriz CeO_2 en los catalizadores de automóvil. Sin embargo, resulta que el Zr se puede utilizar en una concentración más elevada en estas mismas matrices, por ejemplo, de 0 a 50 % preferentemente más de 0 a 50 % [1,2].

40 Finalmente, se puede decir que el procedimiento según la invención es eficaz y puede implementarse con éxito permitiendo particularmente una disolución cuantitativa y selectiva por numerosos ácidos minerales, numerosas especies reductoras, en amplias gamas de pH, de temperaturas, y de concentraciones en ácido y en especie reductora, para una gama más amplia de composiciones y de superficies específicas de óxidos del soporte y para una gama más amplia de metales nobles (por ejemplo: platino, rodio, paladio, iridio, rutenio, renio, osmio, oro, etc.), o de aleaciones de metales nobles.

45 El procedimiento según la invención permite por primera vez separar y recuperar no solo el metal noble que constituye las partículas, sino también el primer metal y el segundo metal eventual, y esto, ventajosamente, en condiciones suaves, es decir, particularmente a temperaturas, concentraciones y presiones moderadas, y en duraciones limitadas.

50 En efecto, en el procedimiento según la invención, la disolución completa del óxido del soporte, por ejemplo, a base de cerio permite a continuación separar fácilmente, por ejemplo, por centrifugación o filtración, las partículas que no están afectadas, por su parte, por la mezcla de disolución específica según la invención y se encuentran por lo tanto en suspensión, y a continuación recuperarlas y reciclarlas.

55 Según se ha indicado más arriba, el procedimiento según la invención utiliza compuestos no tóxicos, al contrario que la hidracina, y genera de la misma manera desechos no tóxicos y fácilmente degradables o reciclables.

60 La invención se entenderá mejor con la lectura de la descripción detallada que sigue, dada a modo ilustrativo y no limitativo que aporta precisiones sobre varios aspectos de la invención.

Esta descripción detallada se hace normalmente en relación con modos de realización particulares de la invención en forma de ejemplos.

65 Esta descripción detallada se hace igualmente en relación con los dibujos adjuntos.

Breve descripción de los dibujos

- 5 - La Figura 1 (A,B) es una gráfica que da las cinéticas de disolución de CeO_2 y CeO_2/Pt (2,5 %m) ($15 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) obtenidas a temperatura ambiente (TA, RT) en presencia de ácido ascórbico (AA) 0,5 M y de ácido sulfúrico a 0,25 M y 0,1 M (Ejemplo 1).
- La Figura 1B es una ampliación de la gráfica de la Figura 1A con los tiempos cortos.
Las líneas punteadas son guías para los ojos y representan las velocidades iniciales de disolución.
En ordenada se indica el % en masa de óxido disuelto, y en abscisa se indica el tiempo (en min.).
Los puntos Δ son para la disolución de CeO_2 con el ácido sulfúrico 0,25 M.
10 Los puntos \blacktriangle son para la disolución de CeO_2/Pt con el ácido sulfúrico 0,25 M.
Los puntos \circ son para la disolución de CeO_2 con el ácido sulfúrico 0,1 M.
Los puntos \bullet son para la disolución de CeO_2/Pt con el ácido sulfúrico 0,1 M.
- La Figura 2 (A, B, C, D) muestra imágenes MEB que ponen de relieve la agregación de partículas de Pt después de la disolución (A, B, C) (Ejemplo 1) así como el estado avanzado de la disolución de los granos de CeO_2 residuales (D).
15 La disolución se realiza en las condiciones operatorias siguientes: 178 mg de CeO_2/Pt , 50 mL de ácido ascórbico (AA) 0,5 M / H_2SO_4 0,1 M, TA.
La escala indicada en la Figura 2A representa 5 μm .
La escala indicada en la Figura 2B representa 10 μm .
20 La escala indicada en la Figura 2C representa 3 μm .
La escala indicada en la Figura 2D representa 3 μm .
- La Figura 3 (A, B) es una gráfica que da la cinética de disolución de $(\text{Ce}_{0,8}\text{Tb}_{0,2})\text{O}_2$ ($30 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) en presencia de ácido ascórbico (AA) 0,5 M y de ácido sulfúrico 0,4 M (Ejemplo 2).
La Figura 3B es una ampliación de la gráfica de la Figura 3A en tiempos cortos.
25 Las líneas punteadas son guías para los ojos.
La disolución se realiza en las condiciones operatorias siguientes: 185 mg de $(\text{Ce}_{0,8}\text{Tb}_{0,2})\text{O}_2$, 50 mL de AA 0,5 M / H_2SO_4 0,4 M, TA.
En ordenada se indica el % en masa de óxido disuelto, y en abscisa se indica el tiempo (en min.).
Los puntos \blacktriangle muestran el % en masa de óxido de cerio disuelto, es decir, el % en masa de cerio en solución.
30 Los puntos \bullet muestran el % en masa de óxido de terbio disuelto, es decir, el % en masa de terbio en solución.
Las Figuras 4 (A,B), 5 (A,B), y 6 (A,B) presentan gráficas que dan cinéticas de disolución de $(\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_2$ ($154 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) en presencia de ácido ascórbico (AA) 0,5 M y de ácido sulfúrico 0,4 M (4 (A,B)), y las cinéticas de disolución de $(\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_2$ en presencia de ácido ascórbico (AA) 0,5 M y de ácido sulfúrico en concentraciones diferentes (0,5 M; 0,4 M; 0,25 M; 0,2 M) (5 (A,B); 6 (A, B)) reportadas con respecto al Ce y al Zr, respectivamente (Ejemplo 3).
35 Las Figuras 4B, 5B, y 6B son ampliaciones de las figuras 4A, 5A y 6A en tiempos cortos.
La disolución se realiza en las condiciones operatorias siguientes: ~180 mg de $(\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_2$, 50 mL de ácido ascórbico (AA) 0,5 M / H_2SO_4 , concentraciones indicadas más arriba, TA.
Las líneas punteadas son guías para los ojos.
40 En ordenada se indica el % en masa de óxido disuelto, y en abscisa se indica el tiempo (en min.).
En la Figura 4 (A,B): Los puntos \blacktriangle muestran el % en masa de óxido de cerio disuelto, es decir, el % en masa de cerio en solución.
Los puntos \bullet muestran el % en masa de óxido de circonio disuelto, es decir, el % en masa de circonio en solución.
45 En la Figura 5 (A,B): Los puntos ∇ muestran el % en masa de óxido de cerio disuelto, es decir, el % en masa de cerio en solución, en el momento de una disolución realizada con ácido sulfúrico 0,5 M.
Los puntos Δ muestran el % en masa de óxido de cerio disuelto, es decir, el % en masa de cerio en solución en el momento de una disolución realizada con ácido sulfúrico 0,4 M.
Los puntos \circ muestran el % en masa de óxido de cerio disuelto, es decir, el % en masa de cerio en solución en el momento de una disolución realizada con ácido sulfúrico 0,25 M.
50 Los puntos \square muestran el % en masa de óxido de cerio disuelto es decir el % en masa de cerio en solución en el momento de una disolución realizada con el ácido sulfúrico 0,2 M.
En la Figura 6 (A,B): Los puntos ∇ muestran el % en masa de óxido de circonio disuelto, es decir, el % en masa de circonio en solución, en el momento de una disolución realizada con ácido sulfúrico 0,5 M.
Los puntos Δ muestran el % en masa de óxido de circonio disuelto, es decir, el % en masa de circonio en solución en el momento de una disolución realizada con ácido sulfúrico 0,4 M.
Los puntos \circ muestran el % en masa de óxido de circonio disuelto, es decir, el % en masa de circonio en solución en el momento de una disolución realizada con ácido sulfúrico 0,25 M.
60 Los puntos \square muestran el % en masa de óxido de circonio disuelto es decir el % en masa de circonio en solución en el momento de una disolución realizada con ácido sulfúrico 0,2 M.
- La Figura 7 es una gráfica que muestra el efecto de la temperatura sobre la cinética de disolución de $(\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_2$ ($154 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) en función del tiempo (Ejemplo 4).
La disolución se realiza en las condiciones operatorias siguientes:
~180 mg de $(\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_2$, 50 mL de AA 0,5 M / H_2SO_4 0,5 M, TA o 40 °C.
65 Las líneas punteadas representan las velocidades iniciales de disolución observadas para Zr en las dos condiciones.

En ordenada se indica el % en masa de óxido disuelto, y en abscisa se indica el tiempo (en min.).

Los puntos ● muestran el % en masa de óxido de cerio disuelto, es decir, el % en masa de cerio en solución, en el momento de una disolución realizada con una mezcla de ácido sulfúrico 0,5 M y de ácido ascórbico 0,5 M a temperatura ambiente (TA, RT).

5 Los puntos ○ muestran el % en masa de óxido de circonio disuelto es decir, el % en masa de circonio en solución, en el momento de una disolución realizada con una mezcla de ácido sulfúrico 0,5 M y de ácido ascórbico 0,5 M a temperatura ambiente (TA, RT).

10 Los puntos ▲ muestran el % en masa de óxido de cerio disuelto, es decir, el % en masa de cerio en solución, en el momento de una disolución realizada con una mezcla de ácido sulfúrico 0,5 M y de ácido ascórbico 0,5 M a 40 °C.

Los puntos Δ muestran el % en masa de óxido de circonio disuelto, es decir, el % en masa de circonio en solución, en el momento de una disolución realizada con una mezcla de ácido sulfúrico 0,5 M y de ácido ascórbico 0,5 M a 40 °C.

15 - La Figura 8 es una gráfica que da la cinética de disolución de $(\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_2$ (con respecto a Ce) realizada en medio sulfúrico 0,5 M en presencia de ácido ascórbico 0,5 M (▲) o 0,1 M (●) (Ejemplo 5).

La disolución se realiza en las condiciones operatorias siguientes:

~180 mg de $(\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_2$ ($154 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$), 50 mL AA / H_2SO_4 0,5 M, TA.

Los punteados son guías para los ojos.

20 En ordenada se indica el % en masa de óxido disuelto, y en abscisa se indica el tiempo (en min.).

Los puntos ▲ muestran el % en masa de óxido de cerio disuelto, es decir, el % en masa de cerio en solución, en el momento de una disolución realizada con ácido sulfúrico 0,5 M y ácido ascórbico 0,5 M.

Los puntos ● muestran el % en masa de óxido de cerio disuelto, es decir, el % en masa de cerio en solución, en el momento de una disolución realizada con ácido sulfúrico 0,5 M y ácido ascórbico 0,1 M.

25 **Exposición detallada de modos de realización particulares**

El procedimiento de tratamiento de la invención es un procedimiento de tratamiento de un sustrato sólido que comprende un soporte en al menos un óxido.

30 No existe ninguna limitación en cuanto a la forma del soporte y por lo tanto del sustrato sólido por el procedimiento según la invención.

El soporte puede presentarse en forma de una pluralidad de partículas discretas pero se presenta más bien generalmente en forma de un polvo o de un sustrato masivo.

35 El procedimiento según la invención permite tratar soportes que presentan formas complejas con, por ejemplo, relieves, cavidades y otros; tales como los soportes de catalizador.

El soporte puede ser poroso.

40 De este modo, el óxido del soporte puede tener una superficie específica de $4 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$ a $250 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

Igualmente no existe ninguna limitación en cuanto al tamaño del soporte y por lo tanto del sustrato sólido que puede ser tratado por el procedimiento según la invención.

45 El óxido del soporte ya se ha descrito más arriba.

Todas las partículas pueden estar constituidas por un único metal noble o una aleación de metales nobles o bien las partículas pueden comprender varias familias de partículas, las partículas de cada una de estas familias estando constituidas por un metal o aleación de metales nobles diferentes.

50 El metal noble se elige generalmente entre los platinoides tales como el platino, el paladio, el rodio, el rutenio, el iridio, el renio y el osmio; el oro; y sus aleaciones.

55 Las partículas de metal noble son generalmente nanopartículas, de un tamaño, por ejemplo, de un diámetro, de 1 a 500 nm, por ejemplo, de 1 a 100 nm.

Las partículas de metal noble pueden representar de 0,5 a 5 % en masa de la masa del sustrato sólido.

60 Estas partículas están generalmente dispersadas de manera discreta sobre al menos una superficie externa, expuesta del soporte.

La solución de disolución ya se ha descrito en detalle más arriba.

65 Ventajosamente, la solución de disolución es una solución acuosa o una solución hidroalcohólica.

Por solución acuosa se entiende una solución cuyo disolvente está constituido por agua.

Por solución hidroalcohólica, se entiende una solución cuyo disolvente es una mezcla de agua y de un alcohol, generalmente el etanol, en cualquier proporción.

5 La mezcla hidroalcohólica permite la solubilización de ciertos agentes reductores tales como el ácido gálico.

Cuando el agente reductor es ácido ascórbico, el disolvente es agua (pura).

10 Los componentes de la solución de disolución, a saber, el ácido mineral y el agente reductor, sus concentraciones ya se han descrito más arriba así como las condiciones de la puesta en contacto del sustrato con la solución de disolución.

15 Al final de la etapa de disolución selectiva del soporte, se separan mediante una técnica de separación sólido-líquido, tal como la filtración o la centrifugación, las partículas constituidas por el metal noble en suspensión a partir de la solución que contiene el primer metal y el segundo metal eventual en el estado disuelto.

La invención se describirá ahora en referencia a los ejemplos siguientes dados a modo ilustrativo y no limitativo.

20 El protocolo de disolución utilizado en los ejemplos dados más abajo es el siguiente:
Normalmente, consiste en dispersar 180 mg de polvo del sustrato (por ejemplo, Pt soportado sobre CeO₂) en 50 mL de solución de disolución (~2 10⁻² M) en un matraz Erlenmeyer en presencia de una barra imantada (agitación a 600 rpm).

25 La solución de disolución se compone de una mezcla de ácido ascórbico (**AA**) y de ácido nítrico o sulfúrico. Los experimentos se realizan a temperatura ambiente (**TA**), generalmente 25 °C. Durante la disolución, se realizan muestreos regulares de aproximadamente 0,5 mL con el fin de modificar un mínimo las condiciones experimentales. Estos muestreos se aseguran con la ayuda de una jeringa provista de aguja y se filtran directamente sobre filtros de jeringas PTFE de porosidad 0,2 μm con el fin de separar el polvo de la solución. Las alícuotas se diluyen a
30 continuación con una concentración apropiada con HNO₃ 2 % para su análisis por ICP-AES (espectroscopía de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente). Los residuos eventuales sólidos y los muestreos realizados durante la disolución se lavan hasta la neutralidad y se centrifugan antes de ser separados del líquido sobrenadante. Después del secado al vacío, estas muestras sólidas se analizan por MEB-EDX (microscopio electrónico de barrido con detector de energía dispersiva) y/o DRX (difracción con rayos X) para estudiar su fase cristalina, su morfología y
35 eventualmente su composición química elemental. El avance de la disolución se expresa en porcentaje en masa de óxido disuelto (%.m) calculado como se indica en la ecuación 1 a continuación:

$$\text{Óxido disuelto (\% m)} = \frac{m_i(t)}{f_i \times m_{\text{óxido}}(t)} \times 100 = \frac{C_i(t) \times V(t)}{f_i \times m_{\text{óxido}}(t)} \times 100 \quad (\text{Ec. 1})$$

donde:

- 40
- $m_i(t)$ representa la masa de elemento (ej.: Ce, Zr o Tb) medido en solución en función del tiempo.
 - $m_{\text{óxido}}$ representa la masa de óxido inicial añadida en el reactor.
 - f_i es la proporción en masa del elemento en el óxido inicial.
 - $C_i(t)$ es la concentración (mg.L⁻¹) del elemento disuelto y $V(t)$ es el volumen de la solución, ambos medidos en
45 función del tiempo t .

Es importante destacar que las mediciones cinéticas han sido corregidas teniendo en cuenta variaciones de volúmenes, de masas, y porciones analíticas efectuadas en el transcurso de la disolución.

50 Cabe destacar finalmente que algunos polvos han experimentado un análisis termogravimétrico con el fin de corregir las masas reales de óxido sometidas a disolución (particularmente para los óxidos comerciales de alta superficie específica).

Ejemplos

55 Ejemplo 1.

En este ejemplo, se muestra que el procedimiento según la invención permite la separación de metales de la familia de los platinoides depositados previamente sobre óxidos de cerio.

60 Con este fin, se han realizado experimentos de disolución sobre catalizadores de Pt soportados sobre soportes de óxido de cerio. El protocolo utilizado es el protocolo descrito más arriba.

Para ello, se han depositado nanopartículas de Pt en la superficie de un soporte de CeO₂ (15 m².g⁻¹). El depósito se ha realizado por reducción *in situ* de H₂PtCl₆ por vía sonoquímica bajo atmósfera de argón según el modo operatorio descrito en el documento de Virot, M.; Chave, T.; Horlait, D.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Ravaux, J.; Nikitenko, S. I.: *Catalytic Dissolution of Ceria Under Mild Conditions*, J. Mater. Chem. 22, (2012), 14734 [9], y en el documento de Chave, T.; Navarro, N. M.; Nitsche, S.; Nikitenko, S. I.: *Mechanism of Pt IV Sonochemical Reduction in Formic Acid Media and Pure Water*, Chem. Eur. J. 18, (2012), 3879 [10].

Los catalizadores soportados sintetizados de esta manera se han puesto en suspensión en dos soluciones constituidas por una mezcla de ácido ascórbico 0,5 M y de ácido sulfúrico, respectivamente 0,25 M y 0,1 M, con agitación.

A modo comparativo, se han realizado experimentos de disolución en las mismas condiciones sobre los mismos soportes de óxido de cerio pero sin platino.

Los resultados de los experimentos de disolución y de los experimentos de disolución comparativos se muestran en la Figura 1 (A,B) que permite comparar las cinéticas de disolución obtenidas observadas en las mismas condiciones en presencia y en ausencia de Pt.

Resulta que la cinética de disolución de los catalizadores CeO₂/Pt presenta un comportamiento similar a aquella observada en ausencia de platino. La suspensión de catalizador CeO₂/Pt en el medio ascórbico/sulfúrico conduce a la disolución total y rápida del soporte en pocas horas. La disolución se efectúa de manera casi lineal y en condiciones experimentales, no es posible distinguir el efecto del Pt sobre la cinética de disolución ya que las diferencias de velocidades son poco significativas.

De manera similar a lo que se observa en medio nítrico, se destaca la presencia de una leve inflexión de la curva de disolución cerca de la disolución total del óxido.

Los análisis ICP-AES han permitido poner de relieve el comportamiento refractario en la disolución de las nanopartículas de Pt. Los análisis MEB realizados sobre los residuos sólidos centrifugados después de la disolución garantizan la presencia casi exclusiva de las partículas de Pt después de la disolución (Figura 2).

Estas partículas de Pt pueden separarse fácilmente de la solución por filtración. Se indica finalmente que las nanopartículas de Pt sintetizadas y depositadas sobre el soporte de cerio no son visibles por MEB al principio de la disolución; se aglomeran y aparecen con el avance de la disolución.

En los ejemplos 2 a 5 a continuación, se muestra que el procedimiento según la invención puede también aplicarse a sustratos que comprenden soportes en óxidos mixtos, por ejemplo, de tipo (Ce_{0,8}Tb_{0,2})O₂, o (Ce_{0,75}Zr_{0,25})O₂.

Ejemplo 2.

En este ejemplo, se muestra que el procedimiento según la invención puede aplicarse también a sustratos que comprenden soportes en óxidos mixtos de tipo (Ce,Tb)O₂.

Con este fin, se ha realizado un ensayo de disolución sobre el óxido mixto, (Ce_{0,8}Tb_{0,2})O₂ de una superficie específica de 30 m².g⁻¹, preparado por precipitación oxálica con una calcinación realizada a 500 °C.

El protocolo utilizado es el protocolo descrito más arriba.

La Figura 3 (A,B) permite ilustrar el comportamiento de (Ce_{0,8}Tb_{0,2})O₂ dispersado en una mezcla de ácido ascórbico 0,5 M / ácido sulfúrico 0,4 M. La cinética de disolución observada en estas condiciones confirma los resultados observados previamente. En efecto, el 96 % del cerio inicialmente dispersado en forma sólida puede ser dosificado en solución después de 165 min de agitación a temperatura ambiente. Se constata que la disolución es lineal, y se observa igualmente la presencia de una leve inflexión de curva cerca de la disolución total del óxido. Visualmente, la dispersión del óxido mixto en solución presenta un color marrón característico del óxido mixto (Ce_{0,8}Tb_{0,2})O₂. En el transcurso del tratamiento, la solución cambia a naranja, y después a amarillo, antes de volverse límpida confirmando la disolución de los elementos Ce y Tb.

Ejemplo 3.

En este ejemplo, se muestra que el procedimiento según la invención puede aplicarse también a sustratos que comprenden soportes en óxidos mixtos de tipo (Ce,Zr)O₂.

En efecto, el dopaje de una matriz de CeO₂ por circonio se emplea frecuentemente en la industria automóvil en el momento de la concepción de los convertidores catalíticos. Algunos estudios han mostrado de hecho que la adición de Zr (en forma de óxido mixto) permite entre otras cosas, incrementar significativamente la estabilidad térmica de CeO₂ y mejorar las propiedades redox y catalíticas del sistema [1,2].

Por lo tanto, con el fin de mostrar que el procedimiento según la invención puede aplicarse también a sustratos que comprenden soportes en óxidos mixtos de tipo $(\text{Ce,Zr})\text{O}_2$, se ha realizado un ensayo de disolución sobre el óxido $(\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_2$ comercial de la sociedad ALDRICH® que tiene una superficie específica de $154 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$.

5 El protocolo utilizado es el protocolo descrito más arriba.

10 La dispersión del óxido mixto $(\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_2$ en una mezcla de ácido ascórbico 0,5 M y de ácido sulfúrico 0,4 M conduce a la disolución completa y rápida del sólido según lo demuestra la Figura 4 (A,B). En estas condiciones, ~90 % del óxido inicial se disuelve en ~165 min. Se destaca igualmente una inflexión de la curva de disolución cerca de la disolución total del óxido. Las cinéticas de disolución reportadas para el Ce y el Zr (%.m) son equivalentes y permiten subrayar la naturaleza congruente de la disolución. Las cinéticas de disolución de $(\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_2$ en medio ascórbico 0,5 M / H_2SO_4 a distintas concentraciones pueden observarse sobre las Figuras 5 (A,B) y 6 (A,B). Estas figuras se centran respectivamente sobre los elementos Ce y Zr para no sobrecargar la figura. Se constata otra vez que la disolución del óxido mixto es congruente y que conduce a la disolución total y rápida del sólido sea cual sea la acidez elegida. Finalmente, se constata que la velocidad de disolución del óxido aumenta con la concentración del ácido sulfúrico, de acuerdo con los resultados anteriores.

Ejemplo 4.

20 En este ejemplo, se muestra que el aumento de la temperatura del medio reactivo permite acelerar las velocidades de disolución de los soportes de manera significativa.

Con este fin, se realizan ensayos de disolución sobre $(\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_2$ ($154 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) en suspensión en una mezcla de ácido ascórbico 0,5 M y de ácido sulfúrico 0,5 M.

25 El protocolo utilizado es el protocolo descrito más arriba.

Los resultados obtenidos en el momento de estos ensayos se indican en la Figura 7.

30 Sobre la Figura 7, las líneas punteadas representan las velocidades iniciales de disolución observadas para el Zr a temperatura ambiente y a 40°C .

Ejemplo 5.

35 En este ejemplo, se muestra el efecto de la concentración de ácido ascórbico sobre la disolución de los soportes.

Con este fin, se realizan ensayos de disolución sobre $(\text{Ce}_{0,75}\text{Zr}_{0,25})\text{O}_2$ ($154 \text{ m}^2 \cdot \text{g}^{-1}$) en suspensión en una mezcla de ácido sulfúrico 0,5 M y de ácido ascórbico a diferentes concentraciones.

40 El protocolo utilizado es el protocolo descrito más arriba.

Los resultados obtenidos en el momento de estos ensayos se indican en la Figura 8.

45 Estos ensayos permiten mostrar que las disoluciones son posibles sobre una amplia gama de concentración de ácido ascórbico.

En las condiciones evaluadas, a saber, con un exceso de ácido ascórbico, la concentración de ácido ascórbico no parece influir de manera significativa en las cinéticas de disolución, según lo demuestra la Figura 8.

50 En efecto, la suspensión del óxido en un medio ascórbico 0,1 M conduce a la disolución total y rápida del óxido en pocas horas.

Ejemplo 6.

55 En este ejemplo se muestra que el procedimiento según la invención puede implementarse con éxito con una solución de disolución que comprende un ácido mineral, a saber, ácido sulfúrico y ácido ascórbico, catecol, o ácido gálico como molécula natural antioxidante que juega el papel de agente reductor de la tierra rara.

60 En la Tabla I a continuación se presentan resultados obtenidos en el marco de ensayos de disolución de CeO_2 realizados con soluciones de disolución que comprenden ácido sulfúrico, y ácido ascórbico (AA) o catecol o ácido gálico.

El protocolo utilizado es el protocolo descrito más arriba.

TABLA I

| Cinéticas iniciales de disolución de CeO₂ (15 m².g⁻¹) en medio sulfúrico en presencia de diferentes moléculas orgánicas con propiedades reductoras. Medio reactivo: m(CeO₂) ~180 mg; 25 °C; agitación magnética. | | | |
|---|---|--|---|
| Medio | AA 0,5 M H₂SO₄ 0,5 M | Catecol 0,5 M H₂SO₄ 0,5 M | Ác. gálico 0,2 M H₂SO₄ 0,2 M |
| R_{L,0}(Ce) ±10 % en mg.m⁻².min⁻¹ | 7,1 10 ⁻¹ | 2,2 10 ⁻¹ | 4,1 10 ⁻² |

Los resultados de estos ensayos muestran que la disolución del CeO₂ puede realizarse con éxito con soluciones de disolución que contienen moléculas que tienen propiedades reductoras, aparte del ácido ascórbico, a saber, el catecol o el ácido gálico.

Sin embargo, si la disolución del CeO₂ puede realizarse efectivamente tanto con una solución de disolución que contiene catecol o ácido gálico como con una solución que contiene ácido ascórbico, y esto con una buena cinética de disolución, la utilización del ácido ascórbico en la solución de disolución presenta algunas ventajas.

De este modo, los resultados obtenidos con la solución de disolución que contiene ácido ascórbico son mejores desde un punto de vista cinético.

Por otro lado, el ácido ascórbico permite obtener soluciones límpidas después de la disolución mientras que las otras moléculas pueden colorear fuertemente las soluciones lo que puede ser eventualmente inoportuno.

En cuanto al ácido gálico, la solubilización de esta molécula se ha realizado en una mezcla hidroalcohólica, mientras que el ácido ascórbico se solubiliza en agua pura lo que supone una ventaja suplementaria a favor de la utilización del ácido ascórbico.

Ejemplo 7.

En este ejemplo se muestra que las velocidades de disolución aumentan de manera significativa con la concentración en protones en el medio, a saber, con la acidez de la solución, y esto, para una misma concentración inicial de ácido ascórbico (AA).

Se muestra también que la naturaleza del ácido mineral de la solución de disolución juega también un papel sobre las velocidades de disolución, y que se obtienen mejores resultados con una solución de disolución que contiene el ácido sulfúrico como ácido mineral, mejor que con una solución de disolución que contiene ácido nítrico como ácido mineral.

En la Tabla II a continuación se presentan resultados obtenidos en el marco de ensayos de disolución de CeO₂, realizados con soluciones de disolución que comprenden ácido nítrico a diversas concentraciones, y ácido ascórbico. El protocolo utilizado es el protocolo descrito más arriba.

TABLA II

| Cinéticas iniciales de disolución de CeO₂ (15 m².g⁻¹) en función de la concentración de ácido nítrico. Medio reactivo: AA 0,5 M / HNO₃; m(CeO₂) ~180 mg; V = 50 mL; agitación magnética. | | | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|----------------------|
| [HNO₃] en mol.L⁻¹ | 0,1 | 0,5 | 1,0 | 2,0 | 3,0 |
| R_{L,0}(Ce) ±10 % en mg.m⁻².min⁻¹ | 1,4 10 ⁻³ | 3,7 10 ⁻³ | 1,6 10 ⁻² | 7,3 10 ⁻² | 2,2 10 ⁻¹ |

En la Tabla III a continuación se presentan resultados obtenidos en el marco de ensayos de disolución de CeO₂, realizados con soluciones de disolución que comprenden ácido sulfúrico a diversas concentraciones, y ácido ascórbico. El protocolo utilizado es el protocolo descrito más arriba.

TABLA III

| Cinéticas iniciales de disolución de CeO₂ (15 m².g⁻¹) en función de la concentración de ácido sulfúrico. Medio reactivo: AA 0,5 M / H₂SO₄; m(CeO₂) ~180 mg; V = 50 mL; agitación magnética. | | | |
|--|----------------------|----------------------|----------------------|
| [H₂SO₄] en mol.L⁻¹ | 0,1 | 0,25 | 0,5 |
| R_{L,0}(Ce) ±10 % en mg.m⁻².min⁻¹ | 2,1 10 ⁻¹ | 4,6 10 ⁻¹ | 7,1 10 ⁻¹ |

Se pueden comparar las velocidades iniciales de disolución obtenidas con las soluciones de disolución según la invención que contienen ácido ascórbico como agente reductor (particularmente TABLAS I, II, y III anteriores) o catecol o ácido gálico (TABLA I), con las velocidades iniciales de disolución obtenidas con las soluciones no

conformes a la invención del documento [9], Tabla 1 y Tabla 2, que contienen nitrato de hidracinio y/o ácido fórmico como agente reductor.

5 Los resultados presentados en el documento [9] demuestran que la disolución de CeO₂ es extremadamente lenta con todas las soluciones de disolución de ese documento.

10 Las velocidades iniciales de disolución son bastante más elevadas con las soluciones según la invención que con las soluciones del documento [9], demostrando particularmente la influencia decisiva del agente reductor específico implementado según la invención, tal como el ácido ascórbico, sobre el incremento de la velocidad de disolución.

10 REFERENCIAS

- [1] Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Graziani, M., *Use of CeO₂-based Oxides in the Three-way Catalysis*, Catal. Today 50, (1999), 285.
- 15 [2] Kašpar, J.; Fornasiero, P.; Hickey, N., *Automotive Catalytic Converters: Current Status and Some Perspectives*, Catal. Today 77, (2003), 419.
- [3] Blazy, P.; Jehanne, Y., *Recyclage des Métaux Précieux*, Techniques de l'ingénieur M2, (2002), 394.
- [4] Rumpold, R.; Antrekowitsch, J., *Recycling of Platinum Group Metals From Automotive Catalysts by an Acidic Leaching Process*, The Southern African Institute of Mining and Metallurgy, Platinum 2012.
- 20 [5] Bleiwas, D. I., *Potential for Recovery of Cerium Contained in Automotive Catalytic Converters*: U. S. Geological Survey Open-File Report 2013-1037, 10 p., <http://pubs.usgs.gov/of/2013/1037>.
- [6] Fornalczyk, A.; Saternus, M., *Catalytic Converters as a Source of Platinum*, Metalurgija 50, (2011), 261.
- [7] Saternus, M.; Fornalczyk, A., *Possible Ways of Refining Precious Group Metals (PGM) Obtained From Recycling of the Used Auto Catalytic Converters*, Metalurgija 52, (2013), 267.
- 25 [8] Benson, M.; Bennett, C. R.; Harry, J. E.; Patel, M. K.; Cross, M., *The Recovery Mechanism of Platinum Group Metals from Catalytic Converters in Spent Automotive Exhaust Systems*, Resour. Conserv. Recycl. 31, (2000), 1.
- [9] Virost, M.; Chave, T.; Horlait, D.; Clavier, N.; Dacheux, N.; Ravaux, J.; Nikitenko, S. I.: *Catalytic Dissolution of Ceria Under Mild Conditions*, J. Mater. Chem. 22, (2012), 14734
- 30 [10] Chave, T.; Navarro, N. M.; Nitsche, S.; Nikitenko, S. I.: *Mechanism of Pt IV Sonochemical Reduction in Formic Acid Media and Pure Water*, Chem. Eur. J. 18, (2012), 3879.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento de tratamiento de un sustrato sólido que comprende un soporte que contiene, preferentemente está constituido por, al menos un óxido elegido entre los óxidos de un primer metal elegido entre las tierras raras, los
5 óxidos mixtos de un primer metal elegido entre las tierras raras y de al menos un segundo metal diferente del primer metal, y las mezclas de un óxido de un primer metal elegido entre las tierras raras y de al menos un óxido de al menos un segundo metal diferente del primer metal, comprendiendo dicho soporte al menos una superficie sobre la cual están depositadas partículas constituidas por al menos un metal noble, con el fin de separar el primer metal, el segundo metal eventual y el metal noble que constituye las partículas, comprendiendo dicho procedimiento una
10 etapa de disolución selectiva del soporte, en cuyo transcurso se pone en contacto el sustrato con una solución de disolución que comprende al menos un ácido mineral y al menos un agente reductor de la tierra rara o de las tierras raras del soporte, a través del cual se obtiene una solución que contiene el primer metal y el segundo metal eventual en el estado disuelto, en la cual se encuentran en suspensión las partículas constituidas por el metal noble; **caracterizado por que** el agente reductor de la tierra rara o de las tierras raras del soporte se elige entre las
15 moléculas naturales antioxidantes elegidas entre el ácido ascórbico, el catecol, el ácido gálico y sus mezclas.
2. Procedimiento según la reivindicación 1, en el que el primer metal se elige entre el cerio, el praseodimio y el terbio.
- 20 3. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el segundo metal se elige entre las tierras raras tales como el cerio, el praseodimio, el iterbio, el samario, el terbio y el europio; y el circonio.
4. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el óxido se elige entre el óxido de cerio CeO₂; los óxidos mixtos de cerio y de al menos otra tierra rara, tales como los óxidos mixtos de cerio y de terbio, y los óxidos mixtos de cerio y de circonio; y las mezclas de óxido de cerio y de al menos un óxido de otra tierra rara tales como las mezclas de óxido de cerio y de óxido de terbio.
- 25 5. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el metal noble se elige entre los platinoides tales como el platino, el rutenio, el paladio, el rodio, el iridio, el renio y el osmio; el oro; y sus aleaciones.
- 30 6. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la solución de disolución es una solución acuosa o una solución hidroalcohólica.
7. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la concentración de ácido mineral es de 0,1 M a 5 M, preferentemente de 0,1 M a 3 M, por ejemplo, de 0,5 M a 2 M, y la concentración de agente reductor es de 0,1 M a su límite de solubilidad en solución, por ejemplo 0,5 M.
- 35 8. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el ácido mineral se elige entre el ácido nítrico, el ácido sulfúrico, el ácido clorhídrico y sus mezclas.
- 40 9. Procedimiento según la reivindicación 8, en el que la solución de disolución comprende ácido sulfúrico o ácido nítrico y ácido ascórbico.
10. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que la puesta en contacto del sustrato con la solución de disolución se realiza a una temperatura de 10 °C a 50 °C, por ejemplo, de 20 °C a 40 °C, y a presión atmosférica.
- 45 11. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el óxido tiene una superficie específica de 4 m².g⁻¹ a 250 m².g⁻¹.
- 50 12. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que las partículas de metal noble representan del 0,5 al 5 % en masa de la masa del sustrato sólido.
13. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que en la etapa de disolución y simultáneamente con la puesta en contacto, se somete el sustrato y/o la solución de disolución a una acción mecánica.
- 55 14. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que al final de la etapa de disolución selectiva del soporte, se separan mediante una técnica de separación sólido-líquido, tal como la filtración o la centrifugación, las partículas constituidas por el metal noble en suspensión a partir de la solución que contiene el primer metal y el segundo metal eventual en el estado disuelto.
- 60 15. Procedimiento según una cualquiera de las reivindicaciones anteriores, en el que el sustrato sólido es un catalizador de tratamiento de los gases de escape de vehículos automóviles, un elemento de pila de combustible o un catalizador industrial utilizado particularmente en la síntesis orgánica.
- 65

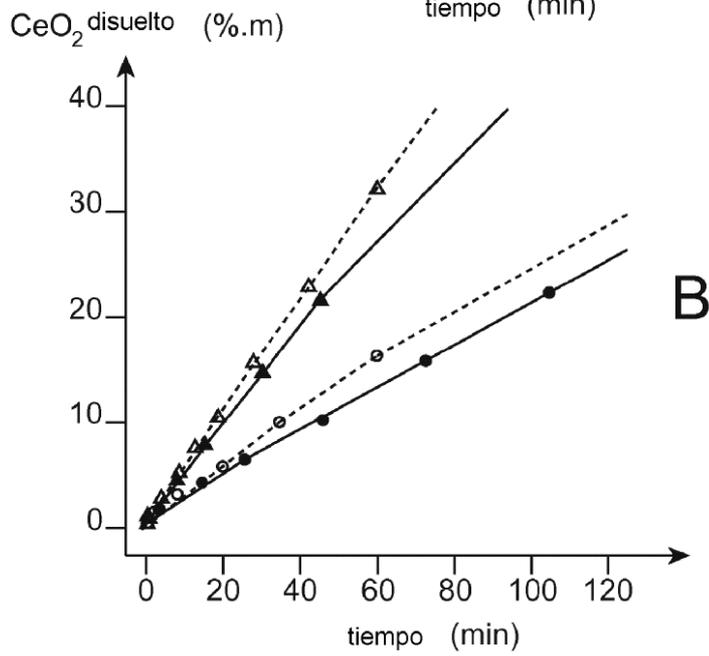
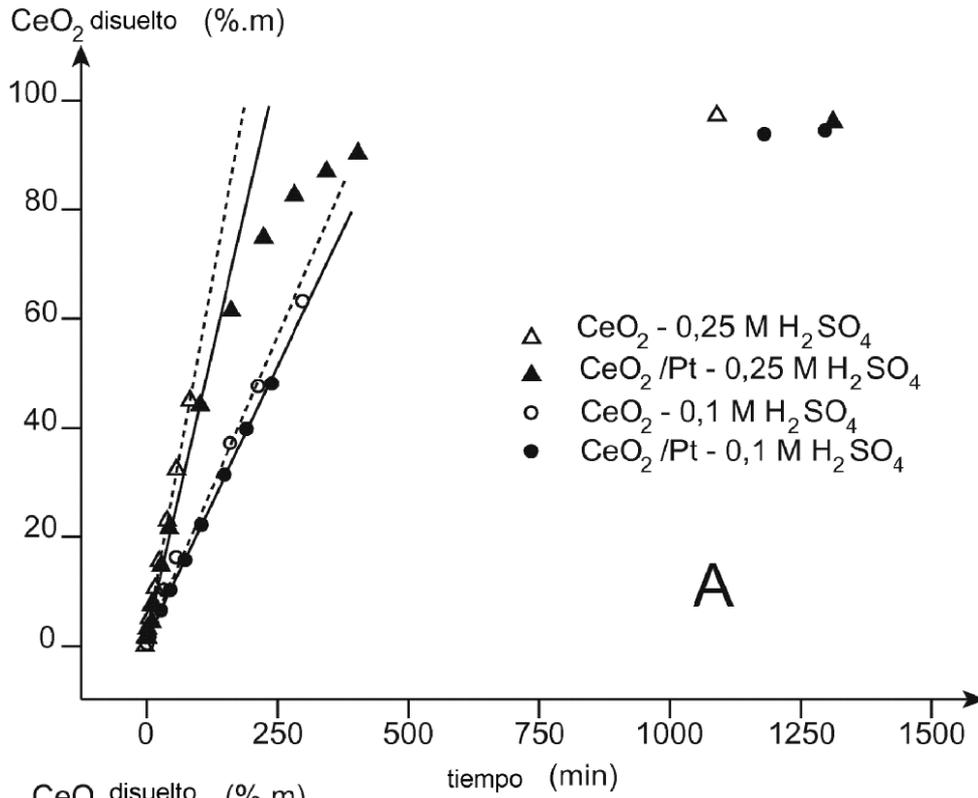
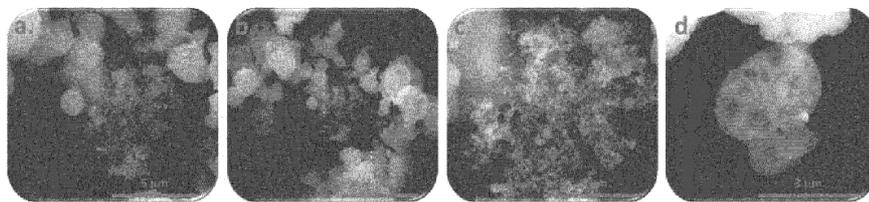


FIG. 1



A B C D

FIG. 2

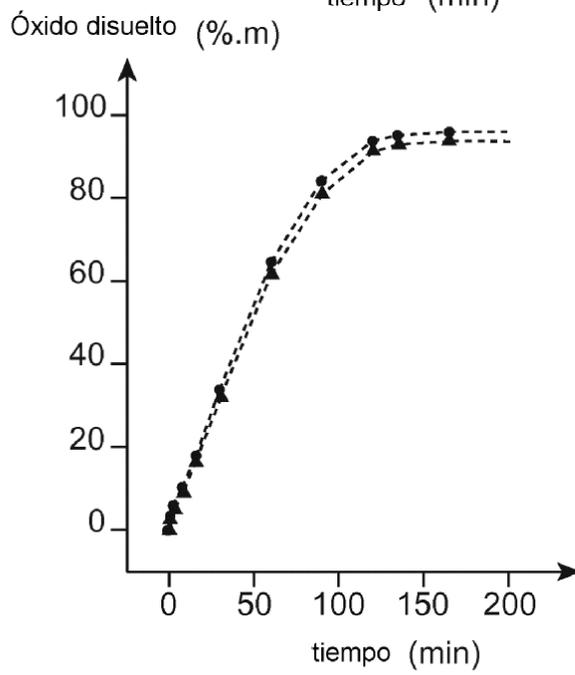
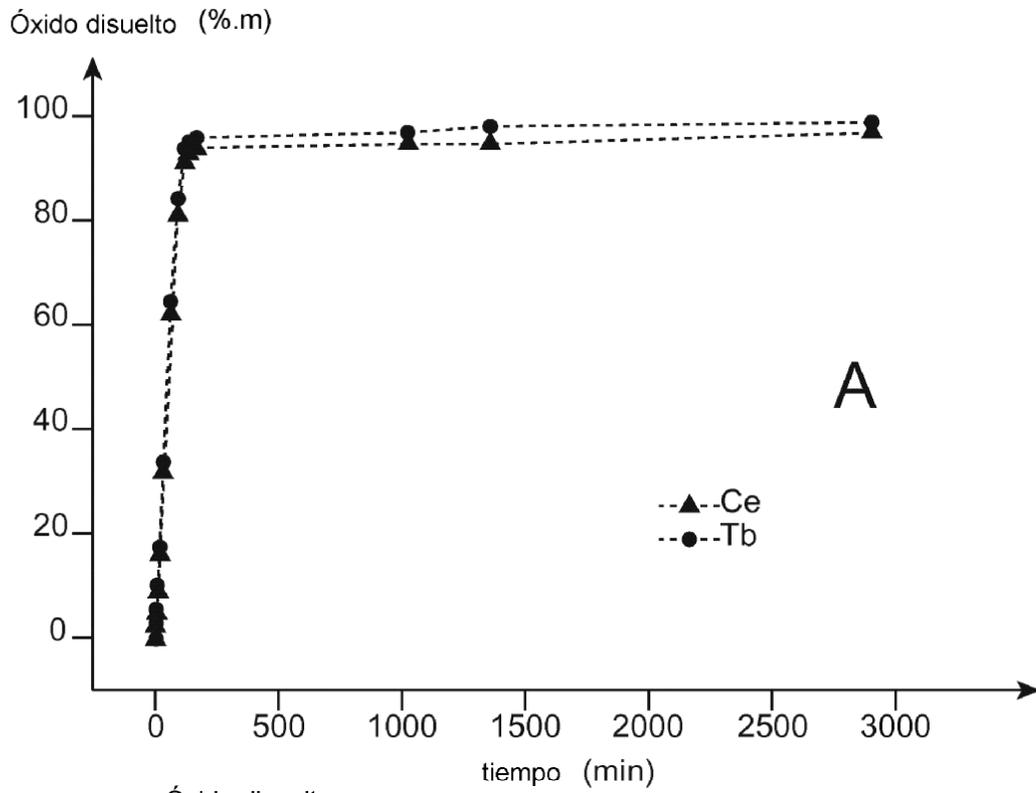


FIG. 3

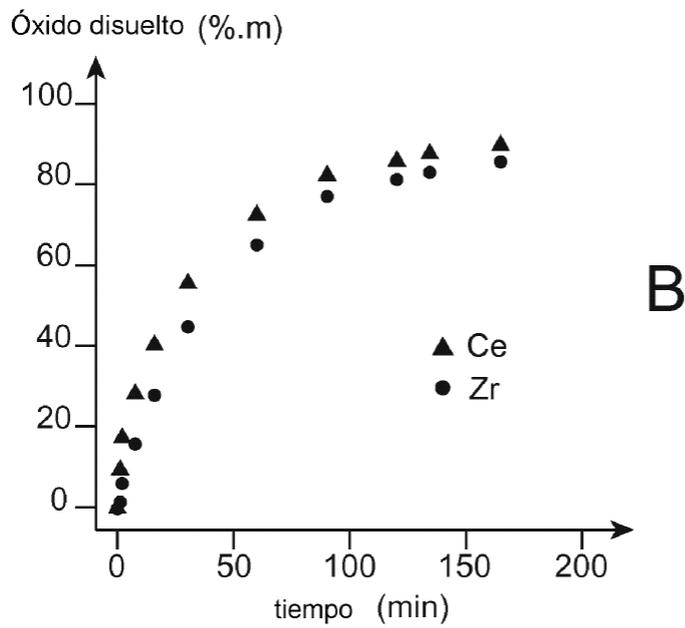
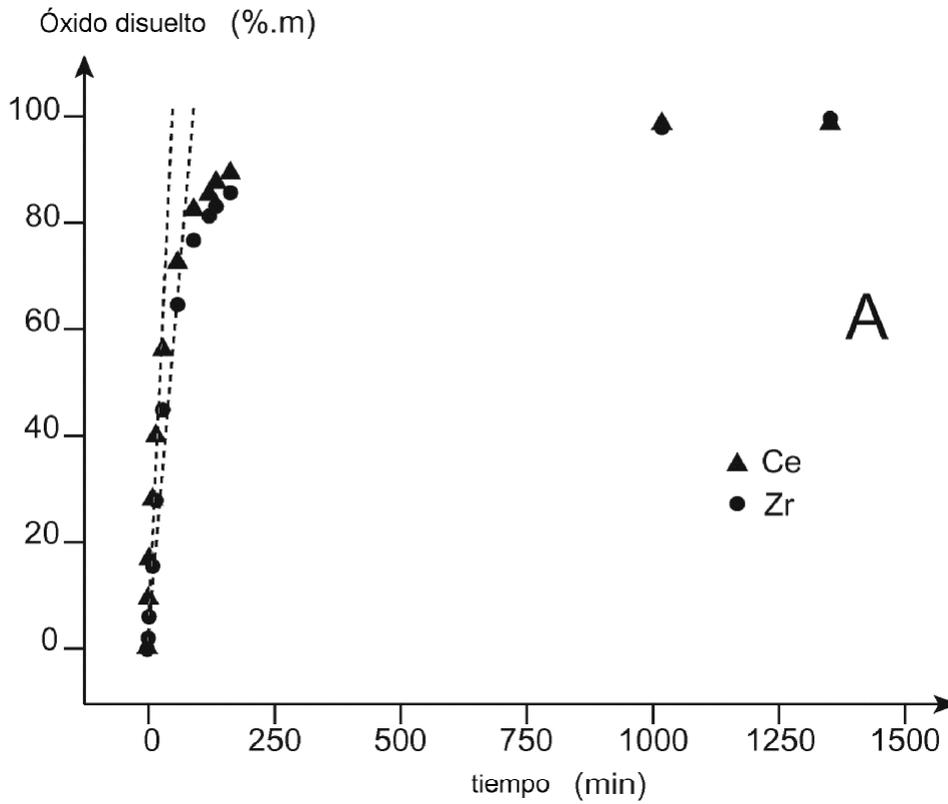


FIG. 4

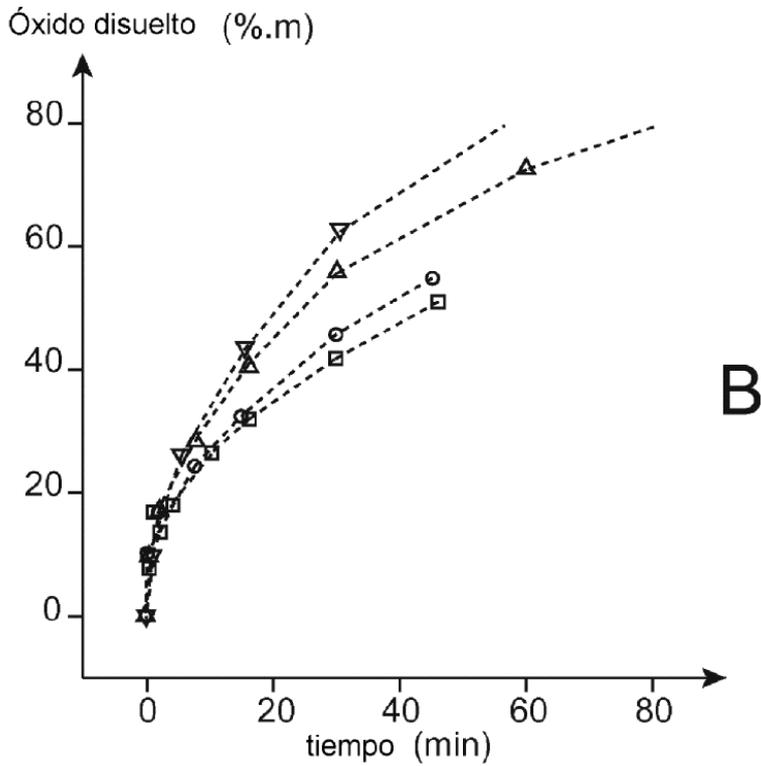
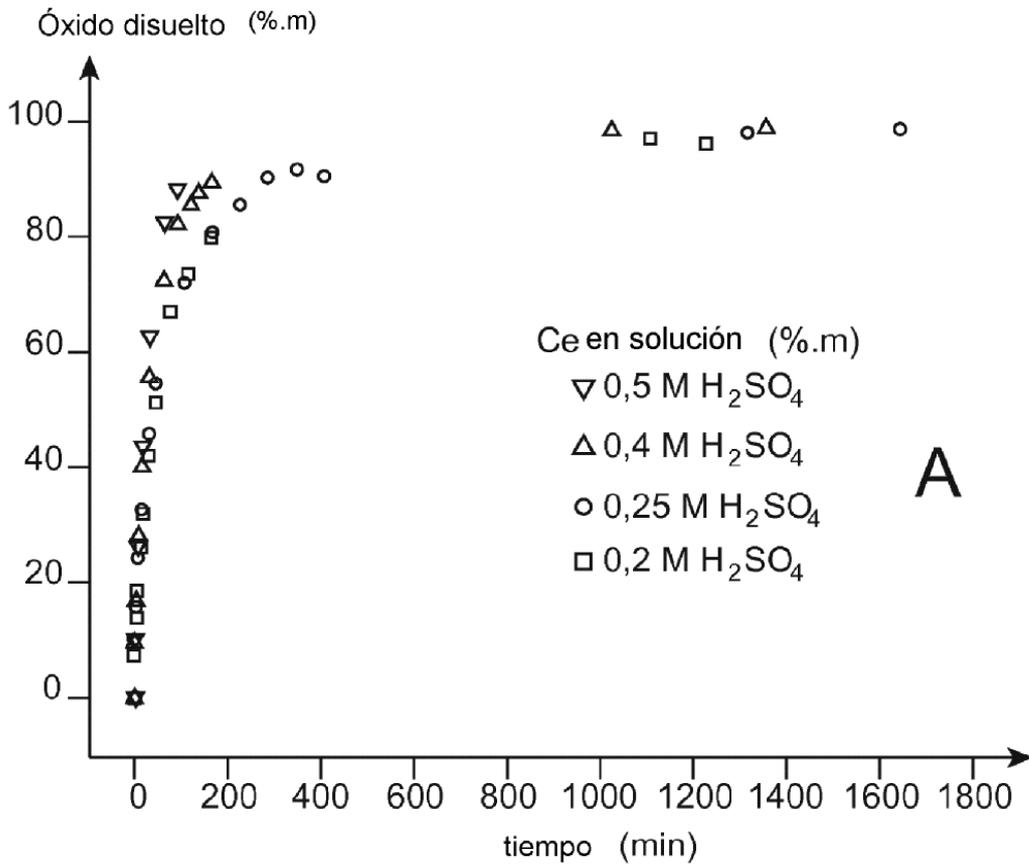


FIG. 5

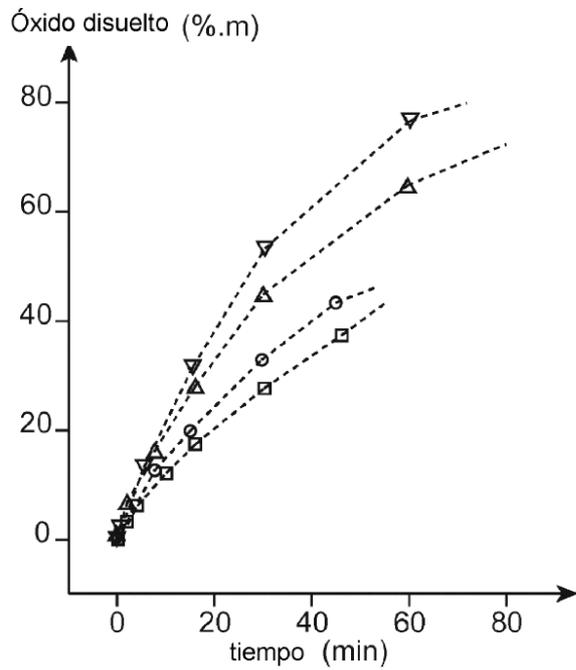
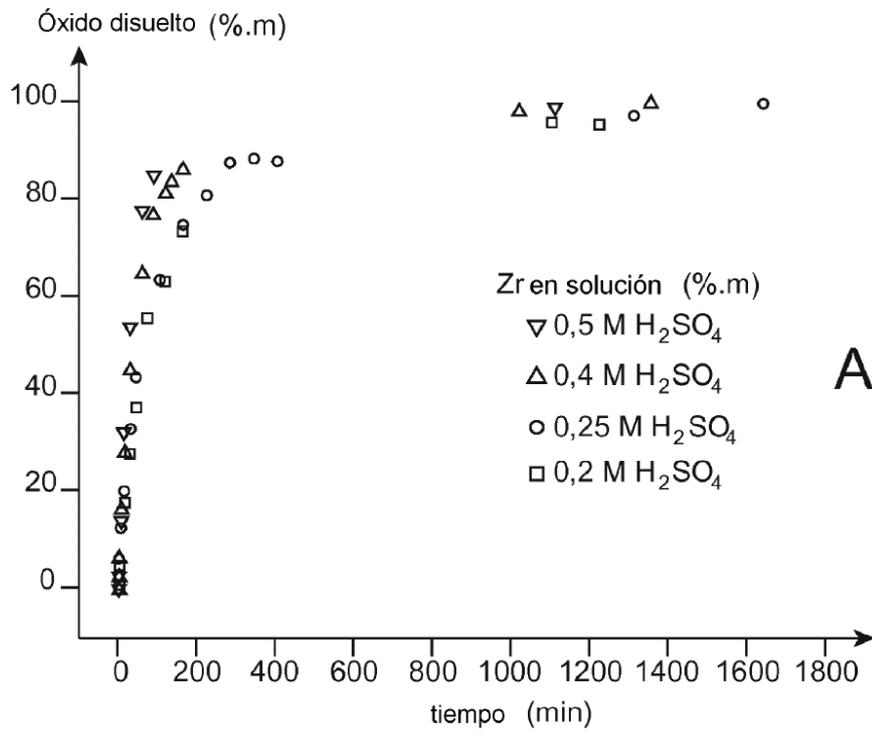


FIG. 6

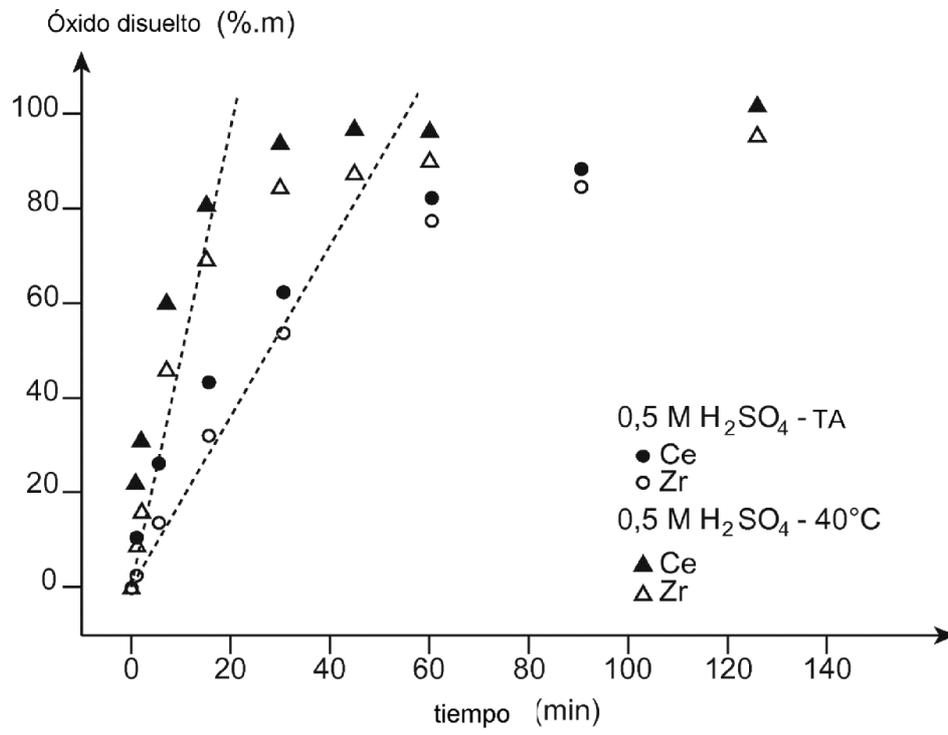


FIG. 7

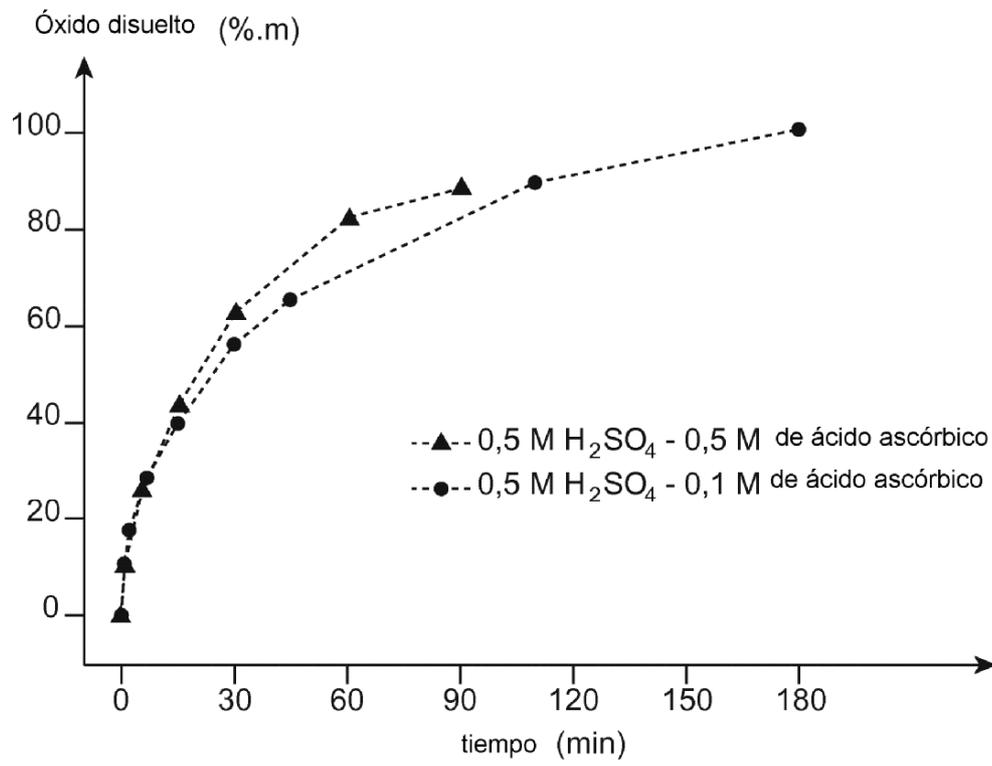


FIG. 8