

19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 706 494**

51 Int. Cl.:

**C22B 3/26** (2006.01)

**C22B 3/00** (2006.01)

12

TRADUCCIÓN DE PATENTE EUROPEA

T3

- 86 Fecha de presentación y número de la solicitud internacional: **15.07.2015 PCT/EP2015/066184**
- 87 Fecha y número de publicación internacional: **21.01.2016 WO16008932**
- 96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **15.07.2015 E 15738897 (6)**
- 97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **17.10.2018 EP 3169818**

54 Título: **Método de separación del paladio de los otros elementos metálicos presentes en una fase acuosa nítrica y sus usos**

30 Prioridad:

**17.07.2014 FR 1456878**

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

**29.03.2019**

73 Titular/es:

**COMMISSARIAT À L'ÉNERGIE ATOMIQUE ET  
AUX ÉNERGIES ALTERNATIVES (100.0%)  
Bâtiment "Le Ponant D", 25 rue Leblanc  
75015 Paris, FR**

72 Inventor/es:

**BOURGEOIS, DAMIEN;  
MEYER, DANIEL y  
POIROT, RÉMI**

74 Agente/Representante:

**VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro**

**ES 2 706 494 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

Método de separación del paladio de los otros elementos metálicos presentes en una fase acuosa nítrica y sus usos

5 **Campo técnico**

La presente invención pertenece al campo técnico del reciclaje del paladio y, más particularmente, al uso de una malonamida como agente de extracción para aumentar el factor de separación entre el paladio y los otros elementos metálicos contenidos en una solución acuosa nítrica, obtenida en particular a partir del reciclaje de los residuos de equipos eléctricos y electrónicos y esto, en una operación de extracción en líquido-líquido.

Más particularmente, la presente invención propone un método que permite separar y a continuación recuperar de forma selectiva el paladio presente, en una solución acuosa nítrica, en mezcla con otros elementos metálicos y esto, usando como agente de extracción una malonamida. La presente invención encuentra aplicaciones en el tratamiento de los residuos de equipos eléctricos y electrónicos y su reciclaje.

**Estado de la técnica anterior**

El paladio (Pd) es un metal semiprecioso cuya oferta sigue siendo estratégica debido a la ubicación geográfica de los depósitos y, en consecuencia, a la producción, limitada a varios países (principalmente Rusia 41 % y Sudáfrica 36 %). Además, a pesar de que el paladio no parecía ser un metal estratégico en los análisis de la UE, pueden existir tensiones en el mercado del paladio debido al fin de las existencias conservadas por Rusia que permitieron que el mercado se relajara, así como el constante aumento de la demanda de paladio. Además, la UE y los EE. UU., consideran que el conjunto de los metales del grupo del platino, especialmente el platino (Pt), el paladio y el rodio (Rh) es estratégico, más bien debido al platino, pero la producción de estos tres metales está íntimamente relacionada.

El paladio es un metal que presenta propiedades catalíticas interesantes y una buena resistencia a la corrosión. Se usa principalmente en la fabricación de convertidores catalíticos para el automóvil (67 %). Las otras aplicaciones son: electrónica (12 %), industria química (5 %), reparación dental (5 %) y joyería (4 %). Este metal noble también sirve como inversión financiera (10 % de la demanda en 2010, cantidad insignificante en 2013). La evolución de la demanda de paladio está garantizada principalmente por el crecimiento en el mercado automovilístico.

Se calcula que aproximadamente un cuarto de la cantidad de paladio que se consume anualmente proviene del reciclaje. Este reciclaje se refiere exclusivamente a los convertidores catalíticos, una fuente homogénea de paladio, tratada en medio clorhídrico. La explotación de nuevas corrientes de especialización de reciclaje debería, por lo tanto, ser un área de interés económico inmediato. La recuperación de los residuos de equipos eléctricos y electrónicos (o DEEE), también conocida como « la mina urbana » es un tema en pleno auge y representa una fuente potencial importante de paladio (segundo mercado de aplicación). Los estudios de reciclaje de estos materiales se basan en dos ejes: piroquímica/pirometalurgia e hidrometalurgia. Con respecto a la hidrometalurgia, se pueden usar diferentes tecnologías tales como, por ejemplo, extracción en líquido-líquido, electroquímica, membranas líquidas soportadas o incluso resinas de intercambio iónico.

En el caso de la hidrometalurgia, el oro presente en los circuitos impresos impone una disolución en medio ácido oxidante, y el único ácido clorhídrico usado para el reciclaje de los convertidores catalíticos ya no es adecuado. Se tienen en cuenta varias soluciones, como las mezclas de clorhídrico/nítrico o sulfúrico/agua oxigenada. El medio nítrico solo ha sido poco estudiado en el contexto del reciclaje de los DEEE.

El comportamiento del paladio en extracción en líquido-líquido se ha descrito muy bien en el medio clorhídrico, ya que es éste ácido el que sirve para el ataque del mineral, e impone un tratamiento de las fracciones refinadas que contienen paladio en este mismo medio. Se han desarrollado numerosos sistemas de agentes de extracción, que son muy eficaces para una extracción selectiva del paladio [1]. La mayoría también se han evaluado en medio nítrico en el contexto del procesamiento de residuos nucleares, siendo el paladio uno de los metales de transición más importantes en cantidad en productos de fisión [2,3]:

- Los alquil-sulfuros, disponibles a escala industrial, tales como, por ejemplo, dioctilsulfuro (o DOS) y dihexilsulfuro (o DHS), también tienen una selectividad notable para el Pd en medio nítrico [4] y se han estudiado en el contexto de una extracción conjunta del Pd y del Rh [5]. En consecuencia, se han propuesto poli-sulfuros más complejos [6]. Pero estas moléculas pueden mostrar cinéticas lentas [7] y sobre todo se degradan de forma progresiva en medio nítrico [6,8].
- Los sulfóxidos, producidos por la mono-oxidación de los sulfuros, que se anticipan mucho más estables en medio nítrico, también son eficaces para la extracción del Pd. El sulfóxido de dioctilo (o DOSO) [9] y el sulfóxido de bis(2-ethylhexilo) (o BESO) [10] se han sometido a ensayo con éxito, pero, hasta ahora, nunca se han desarrollado.
- Las hidroxioximas son adecuadas, pero solo funcionan en medio aromático [11].
- Las aminas o sales de amonios son eficaces con respecto a las mismas, pero en una zona de pH limitada [12].

- Los derivados de fósforo también pueden ser adecuados para extraer Pd en medio nítrico. Los óxidos de alquilfosfina, estables con respecto a la oxidación en medio nítrico, son mucho menos eficaces en este medio que en medio clorhídrico o en medio sulfúrico [13]. Los sulfuros de fosfina proporcionan mejores resultados, pero su eficacia disminuye cuando aumenta la concentración de nitrato. Además, presentan coeficientes de distribución moderados tan pronto como la concentración de ácido nítrico supera 1 mol.l<sup>-1</sup> [14].

Dado que el comportamiento relativo de los cationes metálicos cambia de forma radical de un medio a otro, sistemas no convencionales, es decir, que no se han desarrollado en el contexto de la extracción del Pd a partir del mineral, para la extracción en medio nítrico se han propuesto:

- Las cetonas, compuestos disponibles industrialmente, que no funcionan en medio clorhídrico, pueden dar buenos resultados en medio nítrico, pero a concentraciones elevadas (3 mol.l<sup>-1</sup>) y esto, con una selección limitada de diluyentes (nitrobenceno) [15].
- Se han preparado y sometido a ensayo tio y ditio-diglicolamidas, pero solo a escala de laboratorio, sin embargo proporcionan buenos resultados [16] y se describen como estables en medio nítrico [17]. Se debe indicar que las tio-diglicolamidas también se pueden denominar diamidas sulfuradas. Se han diseñado especialmente para extraer el paladio mediante la introducción de átomos de azufre, y estos últimos son los responsables del comportamiento del agente de extracción.

Courson *et al.* 2000 (Radiochimica Acta, vol. 88, páginas 857-863) describe un proceso para separar los actínidos menores a partir de los residuos líquidos altamente radioactivos o de una solución que simula los residuos de ese tipo. Este método usa una fase acuosa nítrica que contiene los actínidos menores y entre 2,9 y 3,5 mol.l<sup>-1</sup> de ácido nítrico y una fase orgánica que contiene una malonamida libre de azufre que es *N,N*-dimetil-*N,N*-dibutiltetradecilmalonamida (o DMDBTDMA).

En resumen, en la actualidad, ningún sistema descrito y disponible a escala industrial permite extraer el paladio de un medio nítrico de manera satisfactoria, es decir, con (1) eficacia: tasa de extracción significativa (superior a un 75 %), cinética de extracción del orden de 1 h como máximo, (2) selectividad: factor de selectividad de 10 como mínimo con otros cationes de valencia +2 y/o +3, (3) flexibilidad de uso: elección de varios diluyentes y (4) estabilidad en medio nítrico (ácido y oxidante) incluso concentrado (de 3 a 6 M).

Además, los inventores también se han propuesto el objetivo de proporcionar un método que, a la vez que permite separar y purificar de manera eficaz y selectiva el paladio contenido en una solución acuosa nítrica que contiene paladio y otros cationes tales como los cationes metálicos, esté libre de los inconvenientes que se han mencionado anteriormente.

### Exposición de la invención

Este objetivo y otros se alcanzan incluso con la presente invención que propone un método de separación del paladio de los otros elementos metálicos contenidos en una fase acuosa nítrica mediante una extracción en líquido-líquido usando una fase orgánica que contiene, como agente de extracción, una malonamida libre de átomo de azufre y una fase acuosa nítrica que presenta un contenido de ácido nítrico ajustado.

Más particularmente, el método de separación del paladio de los otros elementos metálicos contenidos en una fase acuosa nítrica consiste:

- en poner en contacto una fase acuosa nítrica que contiene, además del paladio, al menos otro catión metálico cuya valencia es superior o igual a 2 con una fase orgánica no miscible en agua a continuación
- en separar la fase acuosa nítrica y la fase orgánica en la que se extrajo paladio, dicha fase orgánica que contiene al menos una malonamida libre de átomo de azufre como agente de extracción y dicha fase acuosa nítrica que contiene como máximo 2,5 mol.l<sup>-1</sup> de ácido nítrico.

Se debe indicar que el uso de una fase orgánica que contiene una malonamida para separar, recuperar o extraer paladio de una fase acuosa en la que se encuentra no es nuevo por sí mismo. Las malonamidas se sometieron a ensayo con éxito a escala piloto en varios métodos en medio nítrico y se mostró que el paladio se extrae bien con las malonamidas. Además, el comportamiento del paladio en extracción en líquido-líquido con la *N,N*'-dimetil-*N,N*'-dioctilhexiletoximalonamida (o DMDOHEMA) acaba de formar parte del objeto de una publicación [18]. Por último, ya se ha establecido que el paladio se extrae de forma conjunta, durante un método de recuperación selectiva del americio desarrollado por la Solicitante, con los lantánidos, lo que necesita la adición de ácido *N*-(2-hidroxietil)etilen diamin triacético (o HEDTA) en la fase acuosa [19]. En medio clorhídrico, el paladio también se puede extraer con ciertas malonamidas como la *N,N*'-dimetil-*N,N*'-difeniltetradecil malonamida (o DMDPHTDMA), pero en presencia de estaño con el grado de oxidación +II [20].

Lo que, por el contrario, es totalmente novedoso es el hecho de usar una fase orgánica que contiene una malonamida y, más particularmente, una malonamida que no contiene átomo de azufre para separar y purificar de forma selectiva el paladio contenido en mezcla con otros elementos metálicos en una solución acuosa nítrica. En

efecto, en todos los datos disponibles, o bien el paladio se extrae de forma conjunta con los lantánidos, o bien se secuestra en fase acuosa y los lantánidos se extraen. Las malonamidas y, más particularmente, las malonalidas desprovistas de átomos de azufre no se conocen por ser agentes de extracción específicos del paladio: se desarrollaron en el contexto de la extracción de los lantánidos y de los actínidos, cationes definidos, « cationes duros » de acuerdo con la teoría de HSAB (para « Hard and Soft Acid and Base », teoría desarrollada por Pearson [21]), mientras que el paladio es un catión clasificado como « blando ». Por lo tanto, nada hacía sugerencia al experto en la materia con respecto al uso de una malonamida para recuperar de forma selectiva el paladio a partir de una solución acuosa nítrica que contiene otros cationes metálicos. Por lo tanto es bastante sorprendente observar que el paladio se puede extraer, de manera selectiva, con respecto a varios cationes metálicos, entre los cuales los lantánidos, simplemente ajustando el contenido de ácido nítrico de la fase acuosa (véase el ejemplo 1 que sigue a continuación).

En el método de acuerdo con la presente invención, si la fase acuosa nítrica contiene uno o varios lantánidos, estos últimos permanecen en la solución acuosa nítrica, seguido por la puesta en contacto con la fase orgánica que contiene al menos una malonamida como agente de extracción. Además, el método de acuerdo con la presente invención no necesita añadir un agente formador de complejo cualquiera selectivo de los otros cationes multivalentes presentes en la fase acuosa nítrica, tal como, por ejemplo, EDTA.

Por último, conviene indicar que los trabajos de los inventores realizados sustituyendo los agentes de extracción usados en la fase orgánica en el método de acuerdo con la invención, es decir, las malonamidas, por otra familia de agentes de extracción de agentes solvatantes que son las diglicolamidas permitieron mostrar que ninguna separación/recuperación selectiva del paladio es posible con estas últimas.

Se recuerda que, en el campo de las acciones en líquido-líquido, es decir, usando la diferencia de solubilidad de los elementos químicos que se buscan separar entre una fase acuosa y una fase orgánica:

- el coeficiente de distribución entre dos fases, orgánica y acuosa, de un elemento metálico M, indicado como  $D_M$ , corresponde a la proporción entre la concentración (o actividad) que presenta este elemento en la fase orgánica y la concentración que presenta este mismo elemento en la fase acuosa;
- el factor de distracción de un elemento metálico M, indicado como  $E_M$ , corresponde a  $O/A * D_M$ , es decir, al producto de la proporción entre el volumen o el caudal (si las fases puestas en presencia son circulantes) de la fase orgánica y el volumen o el caudal de la fase acuosa por el coeficiente de distribución  $D_M$  de este mismo elemento; y
- el factor de separación entre dos elementos metálicos M1 y M2, indicado como  $FS_{M1/M2}$  corresponde a  $D_{M1}/D_{M2}$ , es decir, a la proporción entre el coeficiente de distribución del elemento M1 y el coeficiente de distribución del elemento M2.

En el contexto de la presente invención, la fase acuosa nítrica usada se caracteriza por la presencia de diferentes elementos metálicos entre los cuales se encuentra el paladio y al menos otro catión metálico cuya valencia es superior o igual a 2 y por la cantidad ajustada de ácido nítrico.

La cantidad de ácido nítrico en la fase acuosa nítrica es inferior o igual a  $2,5 \text{ mol.l}^{-1}$  y, en particular está comprendida entre  $0,1 \text{ mol.l}^{-1}$  y  $2 \text{ mol.l}^{-1}$ . En un modo de realización particular, la solución acuosa nítrica usada en el contexto de la presente invención contiene ácido nítrico a una concentración del orden de  $1 \text{ mol.l}^{-1}$  (es decir,  $1 \text{ mol.l}^{-1} \pm 0,25 \text{ mol.l}^{-1}$ ). Se entiende que las cantidades de ácido nítrico proporcionadas anteriormente son previas a la puesta en contacto con la fase orgánica. En efecto, una cierta cantidad de ácido nítrico se puede extraer en la fase orgánica con el agente de extracción malonamida.

Toda fase acuosa nítrica que contenga diferentes elementos metálicos entre los cuales se encuentra el paladio y al menos otro catión metálico cuya valencia sea superior o igual a 2 se puede usar en el contexto de la presente invención. La fase acuosa nítrica usada en el contexto del método de acuerdo con la invención es de forma ventajosa una solución acuosa nítrica obtenida a partir del tratamiento de los residuos de equipos eléctricos y electrónicos. Por lo tanto, esta fase acuosa nítrica comprende no solamente paladio sino también al menos un elemento metálico elegido entre el grupo constituido por hierro (Fe), cobre (Cu), cinc (Zn), aluminio (Al), plomo (Pb), níquel (Ni), plata (Ag), estaño (Sn), cobalto (Co), neodimio (Nd), lantano (La), disprosio (Dy), yterbio (Yb) y cromo (Cr). La cantidad de cada uno de estos elementos metálicos y en particular la cantidad de paladio en la fase acuosa nítrica dependerá del origen de la fase acuosa nítrica y en particular de la naturaleza de los residuos de equipos eléctricos y electrónicos y del tratamiento a que se hayan sometido.

Generalmente, los residuos de equipos eléctricos y electrónicos se trituran, opcionalmente se someten a un ataque con ácido, por ejemplo, con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico y a continuación se someten a un ataque oxidante con ácido nítrico en particular a una cantidad comprendida entre  $3 \text{ mol.l}^{-1}$  y  $6 \text{ mol.l}^{-1}$  y esto, con el fin de disolver los elementos metálicos tales como oro, plata, paladio y ciertos lantánidos. La fase acuosa nítrica usada en el método de acuerdo con la presente invención corresponde por lo tanto a la solución obtenida después de un tratamiento de ese tipo, es decir, un agua de lixiviación de las fracciones trituradas de residuos de equipos eléctricos y electrónicos.

Esta fase acuosa se puede haber sometido opcionalmente a un tratamiento previo para retirar ya ciertos cationes metálicos. En efecto, de acuerdo con el método elegido, ciertos elementos mayoritarios como cobre o hierro, o incluso oro por su importante valor, se pueden extraer de forma selectiva mediante técnicas clásicas de hidrometalurgia. A modo de ejemplo, Jung *et al.*, propusieron un método de recuperación selectiva previa del oro usando dibutil carbitol como agente de extracción [22], que conducía una solución ácida residual que comprende paladio mezclado con otros cationes como cinc, cobre, plata o platino.

De forma general y en particular teniendo en cuenta lo que precede, el paladio presente en la fase acuosa nítrica previamente a la realización del método de preparación 60 en forma oxidada, es decir, en forma de cationes Pd<sup>2+</sup>.

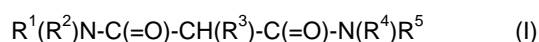
Además, el hecho de que la fase acuosa nítrica usada en el método de acuerdo con la presente invención deba contener una cantidad de ácido nítrico tal como se ha definido anteriormente, es decir, inferior o igual a 3 mol.l<sup>-1</sup> aparece como un compromiso óptimo: la disolución durante el ataque oxidante de los residuos de equipos eléctricos y electrónicos se realiza con concentraciones de ácido nítrico relativamente elevadas (3 mol.l<sup>-1</sup> como mínimo), por lo tanto del ajuste a una concentración más baja se puede tener en cuenta mediante una dilución simple. En este caso, trabajar con una cantidad de ácido nítrico en la fase acuosa nítrica de 1 mol.l<sup>-1</sup> permitía la vez no realizar una dilución demasiado importante, a la vez que se garantiza una selectividad excelente.

La fase acuosa nítrica usada en el método de acuerdo con la presente invención puede no contener, como ácido, más que ácido nítrico. Como variante, esta fase acuosa nítrica puede contener, además del ácido nítrico, al menos otro ácido en particular elegido entre el grupo constituido por ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico. Además, tanto si ésta fase acuosa nítrica contiene o no al menos otro ácido diferente al ácido nítrico, puede contener además agua oxigenada (o H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>).

En el contexto del método de separación de acuerdo con la presente invención, el agente de extracción contenido en la fase orgánica no miscible con agua se presenta en forma de una malonamida libre de átomo de azufre o de varias malonamidas libres de átomo de azufre diferentes. Esta o estas última(s) es/son capaz(es) de formar complejos con el paladio presente en la fase acuosa nítrica y, más particularmente, con el nitrato de paladio presente en esta fase.

En el contexto de la presente invención, de forma explícita se excluyen, los agentes de extracción usados solos, las diamidas sulfura las tales como las ditiodiglicolamidas que se han mencionado anteriormente. Se debe indicar que sin embargo se pueden usar una diamida suturada de ese tipo o una mezcla de diamidas sulfuradas diferentes, en el contexto de la presente invención, en mezcla con al menos una malonamida libre de átomo de azufre.

Por « malonamida libre de átomo de azufre », se hace referencia a una diamida sustituido de fórmula (I):



en la que los grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, idénticos o diferentes, representan un alquilo o un heteroalquilo, libre de átomo de azufre.

En el contexto de la presente invención, por « grupo alquilo », se hace referencia, a un grupo alquilo, lineal, ramificado o cíclico, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, en particular de 1 a 15 átomos de carbono y en particular, de 1 a 10 átomos de carbono.

En el contexto de la presente invención, por « grupo heteroalquilo », se hace referencia a un grupo heteroalquilo, lineal, ramificado o cíclico, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, en particular de 1 a 15 átomos de carbono y en particular, de 1 a 10 átomos de carbono, el o los heteroátomo pudiendo ser un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno por un átomo de fósforo, en particular un átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno y, en particular, un átomo de oxígeno. El o los heteroátomo(s) puede(n) en particular interrumpir una cadena de alquilo y/o separar una cadena de alquilo y una cadena de alquilo. En particular, en el contexto de la presente invención, un heteroalquilo es un alquilo tal como se ha definido anteriormente interrumpido por un átomo de oxígeno.

De acuerdo con la invención, la malonamida libre de átomo de azufre usada se elige, de preferencia, entre las malonamidas en las que el número total de átomos de carbono que presentan en conjunto los grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> es superior o igual a 20 y en particular superior o igual a 22. En efecto, tales malonamidas presentan un carácter hidrófobos suficiente para su uso en fase orgánica no miscible con agua.

De forma ventajosa, la malonamida libre de átomo de azufre usada en el contexto de la presente invención es una malonamida de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente en la que los grupos R<sup>1</sup> y R<sup>5</sup> son idénticos y los grupos R<sup>2</sup> y R<sup>4</sup> son idénticos, los grupos R<sup>1</sup> y R<sup>4</sup> pudiendo ser idénticos o diferentes.

En particular, la malonamida libre de átomo de azufre usada en el contexto de la presente invención es una malonamida de fórmula (I) tal como se ha definido anteriormente en la que los grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup> son tal como se han definido anteriormente y en la que el grupo R<sup>3</sup> es un alquilo o un heteroalquilo y en particular un alquilo

interrumpido por un átomo de oxígeno.

Más particularmente, la malonamida libre de átomo de azufre usarán el contexto de la presente invención se elige entre el grupo constituido por *N,N*-dimetil-*N,N'*-dibutiltetradecilmalonamida (o DMDBTDMA), *N,N*-dimetil-*N,N'*-dioctilhexiletoximalonamida (o DMDOHEMA), *N,N*-dimetil-*N,N'*-dioctiloctilmalonamida (o DMDOOMA), *N,N*-dimetil-*N,N'*-dioctilhexilmalonamida (o DMDOHxMA), *N,N*-dimetil-*N,N'*-dioctilheptil-malonamida (o DMDOHpMA) o *N,N*-dimetil-*N,N'*-dibutil-dodecilmalonamida (o DMDBDEMA).

Incluso más particularmente, la malonamida libre de átomo de azufre usada en el contexto de la presente invención es DMDOHEMA.

En el contexto del método de separación de la invención, la malonamida libre de átomo de azufre está presente en la fase orgánica en una cantidad superior o igual a 40 mM, en particular en una cantidad superior o igual a 60 mM, en particular en una cantidad comprendida entre 80 mM y 2 M y, más particularmente, en una cantidad comprendida entre 100 mM y 1 M. Cuando la fase orgánica comprende varias malonamidas diferentes y en particular varias malonamidas libres de átomo de azufre diferentes, la cantidad total de malonamidas en la fase orgánica es superior o igual a 40 mM, en particular superior o igual a 60 mM, en particular comprendida entre 80 mM y 2 M y, más particularmente, comprendida entre 100 mM y 1 M.

Por último, la fase orgánica no miscible en agua usada en el contexto de la presente invención contiene al menos una malonamida libre de átomo de azufre tal como se ha definido anteriormente, como agente de extracción, en un diluyente orgánico. De forma ventajosa, este diluyente orgánico se elige entre los diluyentes orgánicos polares o alifáticos cuyo uso ya se ha propuesto para la realización de extracciones en líquido-líquido. Más particularmente, este diluyente orgánicos se elige entre el grupo constituido por ciclo pentano, pentano, ciclohexano, n-hexano, cicloheptano, n-heptano, n-octano, iso-octano, nonanos o dodecanos, lineales o ramificados (tales como n-dodecano), hexadecano, éter de petróleo, benceno, n-butilbenceno, isobutilbenceno, sec-butilbenceno, terc-butilbenceno, p-cimeno, triisopropilbenceno, tolueno, xileno, cumenos, keroseno, tetrapropileno hidrogenado (o TPH), dietil éter, acetato de n-butilo, miristato isopropilo de y sus mezclas.

En el método de separación de acuerdo con la invención, la proporción volumétrica entre la fase acuosa nítrica y la fase orgánica está comprendida entre 1/3 y 3, en particular entre 0,5 y 2 y, en particular, es del orden de 1 (es decir,  $1 \pm 0,2$ ). Además, durante este método, la puesta en contacto entre la fase acuosa nítrica y la fase orgánica dura entre 15 min y 2 h, en particular entre 30 min y 90 min y, en particular, es del orden de 60 min (es decir,  $60 \text{ min} \pm 10 \text{ min}$ ).

El método de separación de acuerdo con la presente invención se realiza a una temperatura generalmente inferior a 80 °C, en particular comprendida entre 10 °C y 70 °C. En una forma de realización particular, la temperatura durante este método de separación es la temperatura ambiente. Por « temperatura ambiente », se hace referencia a una temperatura de  $20 \text{ °C} \pm 5 \text{ °C}$ .

La presente invención se refiere a un método de recuperación selectiva del paladio a partir de una fase acuosa nítrica que contiene, además del paladio, al menos otro catión metálico cuya valencia es superior o igual a 2, dicho método comprendiendo la realización de un método de separación tal como se ha definido anteriormente.

Más particularmente, el método de recuperación de acuerdo con la invención comprende las siguientes etapas:

- a) opcionalmente la dilución de la fase acuosa nítrica que contiene, además del paladio, al menos otro catión metálico cuya valencia es superior o igual a 2 con el fin de que la concentración de ácido nítrico contenida en esta fase acuosa nítrica después de la dilución sea como máximo de  $3 \text{ mol.l}^{-1}$  y en particular como máximo de  $2,5 \text{ mol.l}^{-1}$ ;
- b) la extracción del paladio de dicha fase acuosa nítrica opcionalmente diluida en la etapa (a), extracción que comprende al menos una operación en la que dicha fase acuosa nítrica se pone en contacto con una fase orgánica no miscible con ella, que contiene al menos una malonamida libre de átomo de azufre como agente de extracción, a continuación separada de esta fase orgánica; y
- c) la desextracción selectiva del paladio presente en la fase orgánica obtenida a partir de la etapa b), desextracción que comprende al menos una operación en la que la fase orgánica obtenida a partir de la etapa (b) se pone en contacto con una fase acuosa, a continuación separada de esta fase acuosa.

La etapa (a) del método es opcional. En efecto, si la concentración de ácido nítrico de la fase acuosa nítrica contiene paladio y al menos otro catión metálico cuya valencia es superior o igual a 2 es, antes de la realización del método de recuperación selectiva de acuerdo con la invención, inferior o igual a  $3 \text{ mol.l}^{-1}$  y en particular inferior o igual a  $2,5 \text{ mol.l}^{-1}$ , no es necesario incluso diluir esta fase. Por el contrario, si la concentración de ácido nítrico es superior a  $3 \text{ mol.l}^{-1}$  y en particular superior a  $2,5 \text{ mol.l}^{-1}$ , es conveniente diluir la fase acuosa nítrica mediante adición de agua para llevar la concentración al intervalo deseado.

Todo lo que se ha descrito anteriormente para el método de separación se aplica *mutatis mutandis* en la etapa (b)

del método de recuperación de acuerdo con la invención.

La etapa (c) de desextracción es una etapa clásica de las extracciones en líquido-líquido.

5 En un 1<sup>er</sup> modo de realización de esta etapa de desextracción, la fase acuosa usada durante la etapa (c) es una solución diluida de ácido de pH superior a 1. Para preparar una solución diluida de ácido de ese tipo pueden ser convenientes numerosos ácidos, y a modo de ejemplos no limitantes se pueden usar ácido clorhídrico, ácido nítrico, o ácido sulfúrico.

10 En un 2<sup>o</sup> modo de realización de esta etapa de desextracción, la fase acuosa usada contiene un agente formador de complejos de paladio adecuado para facilitar la migración en fase acuosa del paladio contenido en la fase orgánica después de la etapa (b).

15 De forma ventajosa, este agente formador de complejos se elige entre los agentes cuyo uso ya se ha propuesto para la realización de extracciones en líquido-líquido. Un agente de ese tipo generalmente es capaz de formar complejos con el paladio contenido en la fase orgánica obtenido después de la etapa (b) del método. En particular, este agente formador de complejos se elige entre el grupo constituido por los compuestos a base de azufre tales como tiourea, sales de tiocianato o de tiosulfato, metabisulfito sódico o potásico; compuestos a base de cloruros como ácido clorhídrico o soluciones de cloruros de metal alcalino; compuestos nitrogenados como amoníaco, sales de hidrazina, sales de hidroxilamina y sus mezclas; cloruro de amonio; compuestos quelantes derivados de poliácidos carboxílicos como ácido oxálico, EDTA, HEDTA y sus mezclas.

20 A modo de ejemplos particulares y no exhaustivos, la fase acuosa usada durante este 2<sup>o</sup> modo de realización de esta etapa de desextracción puede contener ácido clorhídrico a una concentración comprendida entre 1 mol.l<sup>-1</sup> y 8 mol.l<sup>-1</sup> de fase acuosa, y/o tiourea en una cantidad comprendida entre 0,1 mol.l<sup>-1</sup> y 2 mol.l<sup>-1</sup> de fase acuosa y/o tiosulfato en una cantidad comprendida entre 0,1 mol.l<sup>-1</sup> y 2 mol.l<sup>-1</sup> de fase acuosa. Además, se puede usar una fase acuosa a base de amoníaco, con un contenido comprendido entre un 1 y un 4 % (por ejemplo amoníaco 1 M).

25 En un 3<sup>er</sup> modo de realización de esta etapa de desextracción y de acuerdo con la naturaleza (composición química) del flujo acuoso usado en la etapa (b), la fase orgánica obtenida después de esta etapa (b) puede ser de una pureza suficiente como para realizar una recuperación directa del paladio metálico durante la etapa (c). En este caso, se usa una fase acuosa que comprende un reductor de paladio que permite la precipitación de paladio metálico en forma de coloides en la interfase de las dos fases. Estas partículas entonces se pueden separar mediante cualquier técnica de separación en líquido-sólido adecuada, conocida por el experto en la materia, como, por ejemplo, una filtración, o una centrifugación. En este 3<sup>er</sup> modo de realización se pueden usar numerosos agentes reductores. A modo de ejemplos ilustrativos y no limitantes, se puede usar una solución de hidrazina en ácido nítrico tal como una solución acuosa de ácido nítrico diluida (0,1 M a 1 M) que contiene hidrazina 0,1 mol.l<sup>-1</sup> o una solución de formiato sódico o potásico.

30 En la etapa (c) del método de acuerdo con la invención, la proporción volumétrica entre la fase acuosa y la fase orgánica que contiene paladio está comprendida entre 1/3 y 3, en particular entre 0,5 y 2 y, en particular, del orden de 1 (es decir, 1 ± 0,2). Además, la puesta en contacto de la fase acuosa y la fase orgánica que contiene el paladio dura entre 5 min y 90 min, en particular entre 15 min y 60 min y, en particular, del orden de 30 min (es decir, 30 min ± 10 min).

35 La etapa (c) del método de acuerdo con la invención se realiza a una temperatura generalmente inferior a 50 °C, en particular inferior a 40 °C y, más particularmente, inferior a 30 °C. De forma ventajosa, la temperatura durante este método de separación es la temperatura ambiente.

40 Después de la etapa (c) del método de acuerdo con la invención y en particular después del 1<sup>er</sup> y del 2<sup>o</sup> modo de realización, es fácil recuperar el paladio presente en la fase acuosa. Por ejemplo, es posible recuperar el paladio en forma metálica sometiendo los cationes Pd<sup>2+</sup> presentes en la fase acuosa obtenida después de la etapa (c) para una reducción. Esta reducción se puede realizar siguiendo las numerosas técnicas disponibles y conocidas. A modo de ejemplos ilustrativos y no limitantes, esta reducción se puede realizar por vía electroquímica, o incluso por adición de reactivos químicos que tengan un carácter reductor, como las sales de boro (boratos, borohidruros...), ácido fórmico o sus sales, hidrazina. El paladio reducido es adecuado para precipitar en la fase acuosa y este precipitado se puede recuperar mediante cualquier técnica de separación en líquido-sólido adecuada, conocida por el experto en la materia, como, por ejemplo, una filtración, o una centrifugación.

45 También es posible recuperar el paladio(II) en forma de precipitado de acuerdo con el agente formador de complejos obtenidos (2<sup>o</sup> modo de realización de la etapa (c)). A modo de ejemplos ilustrativos y no limitantes, el paladio se puede recuperar en forma de precipitado de hidróxido de paladio(II), cloruro de amonio y de paladio(II), sulfito de paladio(II), disulfito de paladio(II) y de sodio o de potasio. En este último caso, de forma ventajosa se realizará una precipitación con la ayuda de cloruro de amonio.

50 Además, después de la etapa (c) del método de acuerdo con la invención, la fase orgánica que contiene al menos

una malonamida libre de átomo de azufre se puede recuperar y reutilizar y esto, en particular en un método de recuperación selectiva del paladio tal como se define en la presente invención.

5 Otras características y ventajas de la presente invención aparecerán incluso para el experto en la materia con la lectura de los ejemplos que siguen a continuación proporcionados a modo ilustrativo y no limitante, en referencia a las figuras adjuntas.

**Breve descripción de las figuras**

10 La Figura 1 presenta el factor de separación entre el paladio y el neodimio en función de la concentración de ácido nítrico en la fase acuosa nítrica usada en un método de recuperación de acuerdo con la invención que usa como agente de extracción, en la fase orgánica, DMDOHEMA a una concentración de 0,3 M en n-heptano.  
 15 La Figura 2 presenta los porcentajes de extracción de los diferentes cationes metálicos contenidos inicialmente en una fase acuosa nítrica, obtenidos después de la realización de un método de recuperación de acuerdo con la invención y esto, en función de la concentración de ácido nítrico en la fase acuosa nítrica y de la concentración de DMDOHEMA en la fase orgánica (diluyente n-heptano).

**Exposición detallada de modos de realización particulares**

20 **Separación de paladio/neodimio**

Se sabe que el contenido de ácido nítrico de la fase acuosa facilita la extracción de los cationes metálicos, probablemente por formación de un par iónico neutro, más fácil de extraer en fase orgánica que un ion cargado.

25 Por lo tanto, para el paladio y los lantánidos, el coeficiente de distribución (D) aumenta con el contenido de ácido nítrico (o de nitrato) de la fase acuosa. Sin embargo, la relación entre D y el contenido de ácido nítrico no es la misma para el paladio y los lantánidos, aunque la selectividad de Pd/lantánido no es constante.

30 La Figura 1 presenta el factor de separación obtenido por la realización de un método de acuerdo con la invención, entre el paladio y el neodimio (Nd) contenidos inicialmente en una fase acuosa nítrica. El neodimio se tomó como metal de referencia de los lantánidos ya que forma parte de los lantánidos más fáciles de extraer [23].

35 Por lo tanto se observa que para una concentración de HNO<sub>3</sub> inferior a 2 mol.l<sup>-1</sup>, la selectividad de Pd/Nd es superior a 10 y esto, usando, como agente de extracción en la fase orgánica, DMDOHEMA a 0,3 mol.l<sup>-1</sup> y como disolvente n-heptano. Se obtuvieron resultados comparables incluyendo el disolvente orgánico de la fase orgánica, es decir el n-heptano, por tolueno.

**Separación de paladio/otros 9 cationes metálicos**

40 Se prepara una solución acuosa madre en medio nítrico 1 M que contiene 1000 mg/l de cada uno de los 10 cationes metálicos siguientes (metales: Pd, Nd, lantano (La), disprosio (Dy), yterbio (Yb), cobalto (Co), aluminio (Al), cinc (Zn), níquel (Ni) y hierro (Fe)).

45 Se preparan diferentes soluciones orgánicas. Cada una de ellas contiene una cierta cantidad de DMDOHEMA en n-heptano, las concentraciones de DMDOHEMA siendo de 0,1 M; 0,3 M y 0,5 M.

50 Las fases orgánicas se equilibran previamente con fases acuosas sin metal. Para esto, cada fase orgánica se pone en contacto 1 hora con una fase acuosa de acidez deseada para la extracción. Los volúmenes acuoso y orgánico son iguales. Las diferentes concentraciones de HNO<sub>3</sub> sometidas a ensayos son de 0,1 M; 1 M; 3 M y 5 M. Por lo tanto se realizan 12 equilibrios previos como se presenta en la Tabla 1 que sigue a continuación:

Tabla 1

		[HNO <sub>3</sub> ]			
		0,1 M	1 M	3 M	5 M
[DMDOHEMA]	0,1 M	1	2	3	4
	0,3 M	5	6	7	8
	0,5 M	9	10	11	12

55 Las condiciones se enumeran de 1 a 12. Después de 1 hora, las fases se separan.

Las extracciones se realizan poniendo en contacto las fases orgánicas equilibradas previamente con las fases



acuosas que contienen 100 mg/l de cada metal (dilución 10 de la fase acuosa madre) y ajustando la concentración de ácido nítrico para cada condición de trabajo. Los volúmenes de las 2 fase son iguales. La extracción dura 1 hora.

5 A continuación las fases se separan. Las fases orgánicas se contra-extraen con la ayuda de una solución acuosa de tiourea a 0,2 M, a continuación con una fase acuosa de HEDTA a 0,1 M. Se usa el mismo volumen de fase acuosa y de fase orgánica. Cada contra-extracción dura 30 minutos. Las concentraciones de metales de las diferentes fases  
 10 acuosas (de extracción o de contra-extracción) se dosifican mediante un análisis mediante espectrometría de emisión atómica con fuente de plasma (o ICP-AES para « Inductively coupled plasma atomic emission spectroscopy »), y los datos de porcentaje de extracción se informan en el gráfico de la Figura 2 y se agrupan en la Tabla 2 que sigue a continuación:

Tabla 2

ensayo	% extraído									
	Pd	Nd	La	Dy	Yb	Al	Fe	Co	Ni	Zn
1	8 %	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
2	12 %	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
3	40 %	9 %	8 %	5 %	< LD	< LD	4 %	< LD	< LD	< LD
4	70 %	50 %	45 %	39 %	34 %	< LD	93 %	< LD	< LD	< LD
5	17 %	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
6	52 %	2 %	1 %	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
7	84 %	61 %	61 %	41 %	23 %	< LD	45 %	< LD	< LD	< LD
8	93 %	89 %	88 %	85 %	82 %	< LD	99 %	2 %	1 %	< LD
9	34 %	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
10	79 %	9 %	8 %	3 %	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD	< LD
11	93 %	82 %	82 %	66 %	47 %	< LD	72 %	< LD	< LD	< LD
12	96 %	95 %	94 %	92 %	91 %	< LD	100 %	4 %	2 %	2 %

15 En la tabla 2, el símbolo < LD significa inferior al límite de detección. Estos límites se proporcionan para cada metal en las condiciones usadas en la Tabla 3 que sigue a continuación:

Tabla 3

Metal	Nd	La	Dy	Yb	Al	Fe	Co	Ni	Zn
LD (% extraído)	0,22	0,17	1,20	0,84	1,08	0,60	0,60	0,72	0,72

## REFERENCIAS

- 20 [1] Kettler. Platinum group metals in catalysis: Fabrication of catalysts and catalyst precursors. Org. Proc. Res. Dev. 2003, 7, 342-354.
- [2] Poten Kolarik, Renard. Potential applications of fission platinoids in industry. Platin. Met. Rev. 2005, 49, 79-90.
- 25 [3] Kolarik, Renard. Recovery of value fission platinoids from spent nuclear fuel - Part II: Separation processes Platinum Metals Review 2003, 47, 74-87.
- [4] Tatarchuk, Druzhinina, Korda, Torgov. Complexation in the extraction of palladium with organic sulfides from acidic nitrate-nitrite solutions. Russ. J. Inorg. Chem. 2002, 47, 1917-1921.
- [5] Tatarchuk, Druzhinina, Korda. Rhodium and palladium joint extraction by dihexyl sulfide and alkyilanilinium nitrate mixtures from nitrate solutions. Russ. J. Inorg. Chem. 2009, 54, 1332-1338.
- 30 [6] Torgov, Us, Korda, Kostin, Tkachev, Drapailo. Extraction of palladium with acyclic analogs of thiacalix[4]arenes from nitric acid solutions. Russ. J. Inorg. Chem. 2013, 58, 1383-1389.
- [7] Al-Bazi, Freiser. Mechanistic studies on the extraction of palladium(II) with dioctyl sulphide. Solv. Extr. Ion Exch. 1987, 5, 265-275.
- 35 [8] Raj, Dharmaraja, Panchanatheswaran, Venkatesan, Srinivasan, Rao. Extraction of fission palladium(II) from nitric acid by benzoylmethylene triphenylphosphorane (BMTTP). Hydrometallurgy 2006, 84, 118-124.

- [9] Rizvi, Mathur, Murali, Iyer. Recovery of fission product palladium from acidic high level waste solutions. *Sep. Sci. Tech.* 1996, 31, 1805-1816.
- [10] Shukla, Singh, Sawant, Varadarajan. Liquid-liquid extraction of palladium(II) from nitric acid by bis(2-ethylhexyl) sulphoxide. *Anal. Chim. Acta* 1993, 276, 181-187.
- 5 [11] Dakshinamoorthy, Dharmi, Naik, Dudwadkar, Munshi, Dey, Venugopal. Separation of palladium from high level liquid waste of PUREX origin by solvent extraction and precipitation methods using oximes. *Desalination* 2008, 232, 26-36.
- [12] Mezhov, Druzhnikov, Sirotinin. Study of extraction of palladium from nitric acid solutions with nitrogen containing compounds, as applied to recovery to fission palladium from spent nuclear fuel of nuclear power plants. Optimization of extraction process for palladium recovery and refining. *Radiochemistry*, 2002, 44, 146-150.
- 10 [13] Gupta, Singh. Extraction and separation of platinum, palladium and rhodium using Cyanex 923 and their recovery from real samples. *Hydrometallurgy* 2013, 134, 11-18.
- [14] Ahmed, Nayl, Daoud. Extraction of palladium from nitrate solution by CYANEX 471X. *Int. J. Miner. Process.* 2011, 101, 89-93.
- 15 [15] Hung, Watanabe, Kimura. Solvent extraction of palladium(II) with various ketones from nitric acid medium. *Solv. Extr. Ion Exch.* 2007, 25, 407-416.
- [16] Ruhela, Sharma, Tomar, Murali, Hubli, Suri. Dithiodiglycolamide: novel ligand with highest selectivity and extractability for palladium. *Tetrahedron Lett.* 2011, 52, 3929-3932.
- 20 [17] Ruhela, Tomar, Singh, Sharma, Kumar, Bajaj, Adya, Seshagiri, Hubli, Suri. Stability studies of N,N,N',N'-tetra-(2-ethylhexyl)dithiodiglycolamide (DTDGA). *Radiochimica Acta* 2013, 101, 169-174.
- [18] Poirot, Bourgeois, Meyer. Palladium extraction by a malonamide derivative (DMDOHEMA) from nitrate media: extraction behavior and third phase characterization. *Solv. Extr. Ion Exch.* 2014, 1-14, DOI:10.1080/07366299.2014.908587.
- 25 [19] Sypula, Wilden, Schreinemachers, Malmbeck, Geist, Taylor, Modolo. Use of Polyaminocarboxylic Acids as Hydrophilic Masking Agents for Fission Products in Actinide Partitioning Processes. *Solv. Extr. Ion Exch.* 2012, 30, 748-764.
- [20] Malik, Paiva. A Novel Solvent Extraction Route for the Mutual Separation of Platinum, Palladium, and Rhodium in Hydrochloric Acid Media. *Solv. Extr. Ion Exch.* 2010, 28, 49-72.
- 30 [21] Pearson. Hard and Soft Acids and Bases. *J. Am. Chem. Soc.* 1963, 85, 3533-3539.
- [22] Jung, Park, An, Kim, Tran, Kim. Processing of high purity gold from scraps using diethylene glycol di-N-butyl ether (dibutyl carbitol). *Hydrometallurgy*, 2009, 95, 262-266.
- [23] Gannaz, Chiarizia, Antonio, Hill, Cote. Extraction of lanthanides(III) and Am(III) by mixtures of malonamide and dialkylphosphoric acid. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 2007, 25, 313-337.

## REIVINDICACIONES

1. Método de separación del paladio de los otros elementos metálicos contenidos en una fase acuosa nítrica, que consiste en:

- poner en contacto una fase acuosa nítrica que contiene, además del paladio, al menos otro catión metálico, cuya valencia es superior o igual a 2, con una fase orgánica no miscible en agua, a continuación
- separar la fase acuosa nítrica y la fase orgánica en la que se extrajo paladio,

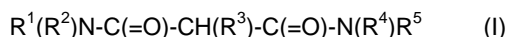
**caracterizado por que** dicha fase orgánica contiene al menos una malonamida libre de átomo de azufre como agente de extracción y **por que** dicha fase acuosa nítrica contiene como máximo 2,5 mol.l<sup>-1</sup> de ácido nítrico.

2. Método de acuerdo con la reivindicación 1, **caracterizado por que** la cantidad de ácido nítrico en la fase acuosa nítrica está comprendida entre 0,1 mol.l<sup>-1</sup> y 2 mol.l<sup>-1</sup>.

3. Método de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, **caracterizado por que** dicha fase acuosa nítrica se obtiene a partir del tratamiento de los residuos de equipos eléctricos y electrónicos.

4. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, **caracterizado por que** dicha fase acuosa nítrica contiene, además de ácido nítrico, al menos otro ácido elegido en particular entre el grupo constituido por ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico.

5. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, **caracterizado por que** dicha malonamida libre de átomo de azufre es una diamida sustituida de fórmula (I):



en la que los grupos R<sup>1</sup>, R<sup>2</sup>, R<sup>3</sup>, R<sup>4</sup> y R<sup>5</sup>, idénticos o diferentes, representan un alquilo o un heteroalquilo libre de átomo de azufre.

6. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, **caracterizado por que** dicha malonamida se elige entre el grupo constituido por *N,N*-dimetil-*N,N*-dibutiltetradecilmalonamida (o DMDBDTMA), *N,N*-dimetil-*N,N*-dioctilhexiletoximalonamida (o DMDOHEMA), *N,N*-dimetil-*N,N*-dioctiloctilmalonamida (o DMDOOMA), *N,N*-dimetil-*N,N*-dioctilhexilmalonamida (o DMDOHxMA), *N,N*-dimetil-*N,N*-dioctilheptilmalonamida (o DMDOHpMA) o *N,N*-dimetil-*N,N*-dibutil-dodecilmalonamida (o DMDBDDEMA).

7. Método de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, **caracterizado por que** dicha malonamida libre de átomo de azufre está presente en dicha fase orgánica en una cantidad superior o igual a 40 mM, en particular en una cantidad superior o igual a 60 mM, en particular en una cantidad comprendida entre 80 mM y 2 M y, más particularmente, en una cantidad comprendida entre 100 mM y 1 M.

8. Método de recuperación selectiva del paladio a partir de una fase acuosa nítrica que contiene, además del paladio, al menos otro catión metálico cuya valencia es superior o igual a 2, comprendiendo dicho método la realización de un método de separación tal como se define en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7.

9. Método de acuerdo con la reivindicación 8, **caracterizado por que** dicho método comprende las siguientes etapas:

- a) opcionalmente la dilución de la fase acuosa nítrica que contiene, además del paladio, al menos otro catión metálico cuya valencia es superior o igual a 2 con el fin de que la concentración de ácido nítrico contenida en esta fase acuosa nítrica después de la dilución sea como máximo de 2,5 mol.l<sup>-1</sup>;
- b) la extracción del paladio de dicha fase acuosa nítrica eventualmente diluida en la etapa (a), extracción que comprende al menos una operación en la que dicha fase acuosa nítrica se pone en contacto con una fase orgánica no miscible con ella, que contiene al menos una malonamida libre de átomo de azufre como agente de extracción, y a continuación es separada de esta fase orgánica; y
- c) la desextracción selectiva del paladio presente en la fase orgánica obtenida a partir de la etapa b), desextracción que comprende al menos una operación en la que la fase orgánica obtenida a partir de la etapa (b) se pone en contacto con una fase acuosa, y a continuación es separada de esta fase acuosa.

10. Método de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** dicha fase acuosa usada durante dicha etapa (c) es una solución diluida de ácido de pH superior a 1.

11. Método de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** dicha fase acuosa usada durante dicha etapa (c) comprende un agente formador de complejos de paladio elegido en particular entre el grupo constituido por compuestos a base de azufre tales como tiourea, sales de tiocianato o de tiosulfato, metabisulfito sódico o potásico; compuestos a base de cloruros como ácido clorhídrico o soluciones de cloruros de metal alcalino; compuestos

nitrogenados como amoniaco, sales de hidrazina, sales de hidroxilamina y sus mezclas; cloruro de amonio; compuestos quelantes derivados de poliácidos carboxílicos como ácido oxálico, EDTA, HEDTA y sus mezclas.

12. Método de acuerdo con la reivindicación 9, **caracterizado por que** dicha fase acuosa usada durante dicha etapa (c) comprende un reductor del paladio.
- 5

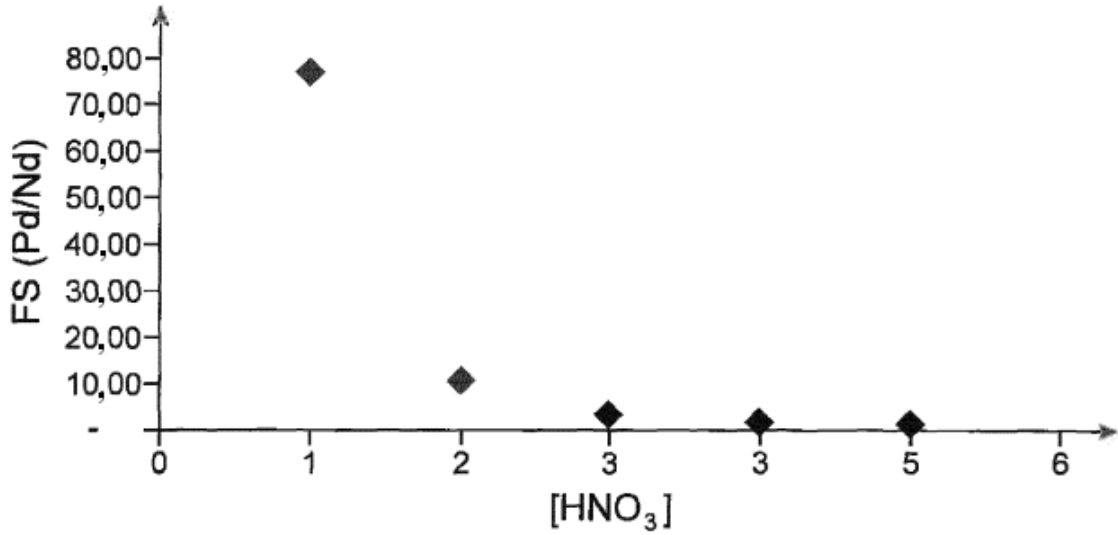


FIG.1

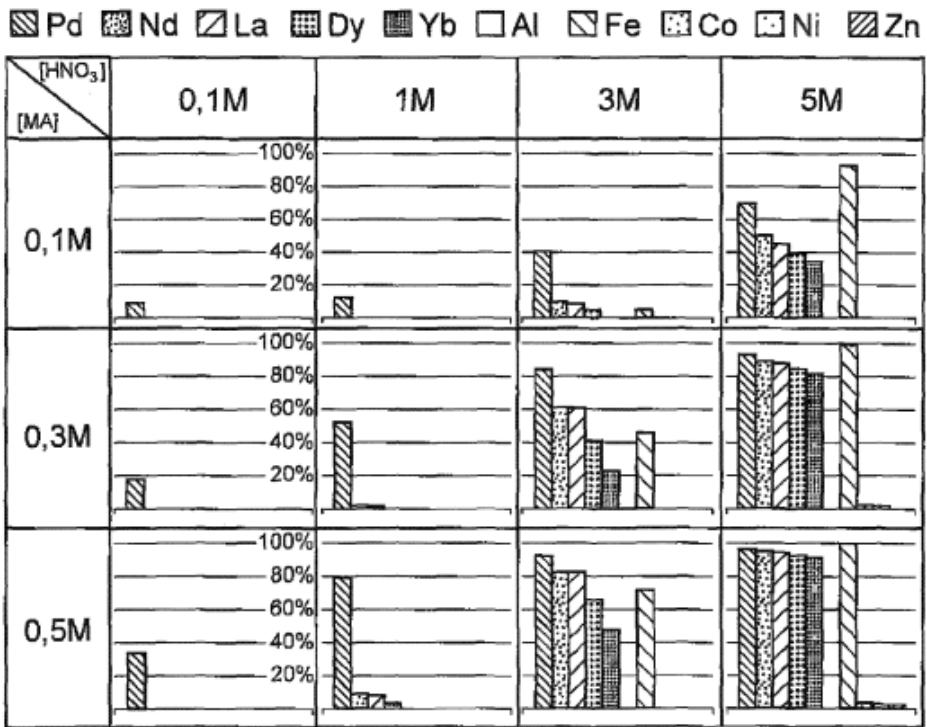


FIG.2