

19



OFICINA ESPAÑOLA DE
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 887 197**

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: **06.09.2018 PCT/FR2018/052182**

87 Fecha y número de publicación internacional: **14.03.2019 WO19048789**

96 Fecha de presentación y número de la solicitud europea: **06.09.2018 E 18778963 (1)**

97 Fecha y número de publicación de la concesión europea: **30.06.2021 EP 3662090**

54 Título: **Procedimiento mejorado de recuperación de paladio de otros elementos metálicos presentes en una fase acuosa nítrica usando malonamidas como agentes de extracción**

30 Prioridad:

07.09.2017 FR 1758240

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

22.12.2021

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 y
MEYER, DANIEL**

74 Agente/Representante:

VALLEJO LÓPEZ, Juan Pedro

ES 2 887 197 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 mejorado de recuperación de paladio de otros elementos metálicos presentes en una fase acuosa nítrica usando malonamidas como agentes de extracción

5

Campo técnico

La presente invención pertenece al campo técnico del reciclado de paladio y, más particularmente, a la utilización de al menos una etapa de lavado para aumentar el factor de separación entre el paladio y los otros elementos metálicos contenidos en una solución acuosa nítrica, obtenida en particular del reciclado de residuos de equipos eléctricos y electrónicos en una operación de extracción líquido-líquido.

10

Más en particular, la presente invención proporciona un procedimiento que permite separar y recuperar después de manera selectiva el paladio presente en una solución acuosa nítrica que está mezclado con otros elementos metálicos utilizando como agentes de extracción al menos una malonamida y al menos una etapa de lavado de la fase orgánica que contiene el paladio y al menos una malonamida. La presente invención se puede aplicar para el tratamiento de residuos de equipos eléctricos y electrónicos y su reciclado.

15

Estado de la técnica anterior

20

El paladio (Pd) es un metal semiprecioso cuyo suministro sigue siendo estratégico debido a la ubicación geográfica de los depósitos y, por tanto, a la producción limitada a unos pocos países (principalmente Rusia con un 41 % y Sudáfrica con un 36 %). Además, aunque el paladio no aparece como un metal estratégico en los análisis de la UE, pueden existir tensiones en el mercado del paladio debido al fin de las existencias que posee Rusia, que permitan la relajación del mercado, así como al aumento constante de la demanda de paladio. Además, la UE y los EE. UU. consideran estratégico el conjunto de los metales del grupo del platino, en especial el platino (Pt), el paladio y el rodio (Rh), más bien por el platino, aunque la producción de estos tres metales está estrechamente relacionada.

25

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

30

35

Se estima que aproximadamente una cuarta parte de la cantidad de paladio que se consume anualmente proviene del reciclado. Este reciclado se refiere exclusivamente a los convertidores catalíticos, una fuente homogénea de paladio tratada en medio clorhídrico. La explotación de nuevas vías de reciclado debería ser, por tanto, un área de interés económico inmediato. El aprovechamiento de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (o RAEE), denominados también con la expresión "la mina urbana", es un tema en pleno auge y representa una importante fuente potencial de paladio (segundo mercado de aplicación). Los estudios de reciclado de estos materiales se orientan en dos direcciones: la piroquímica / pirometalurgia y la hidrometalurgia. En lo que respecta a la hidrometalurgia, se pueden utilizar diferentes tecnologías tales como, por ejemplo, la extracción líquido-líquido, la electroquímica, las membranas líquidas soportadas o, incluso, las resinas de intercambio iónico.

40

45

En el caso de la hidrometalurgia, el oro presente en los circuitos impresos requiere una disolución en un medio ácido oxidante y el único ácido clorhídrico usado para el reciclado de convertidores catalíticos ya no es adecuado. Se contemplan varias soluciones, tales como las mezclas clorhídrico/nítrico o sulfúrico/peróxido de hidrógeno.

50

En el estado de la técnica, es conocido 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. Las malonamidas se han ensayado con éxito a escala piloto en varios procedimientos en un medio nítrico y se ha demostrado que las malonamidas extraen bien el paladio. Además, el comportamiento del paladio en la extracción líquido-líquido con *N,N'*-dimetil-*N,N'*-diocetilhexiletóximalonamida (o DMDOHEMA) ha sido objeto de una publicación [1]. Por último, ya se ha establecido que, durante un procedimiento para la recuperación selectiva de americio desarrollado por el solicitante, el paladio se extrae juntamente con los lantánidos, lo que requiere la adición de ácido *N*-(2-hidroxietil)etilendiaminotriacético (o HEDTA) en la fase acuosa [2].

55

Además, el solicitante ha desarrollado un procedimiento que usa una fase orgánica que contiene una malonamida y, más en particular, una malonamida que no contiene átomos de azufre, para separar y purificar de manera selectiva el paladio contenido en una mezcla con otros elementos metálicos en una solución acuosa nítrica [3].

60

En todos los datos disponibles antes de que se propusiera el procedimiento descrito en el documento [3], el paladio o bien se extraía juntamente con los lantánidos o bien se secuestraba en la fase acuosa y se extraían los lantánidos. Las malonamidas y, más en particular, las malonamidas sin átomos de azufre, no eran conocidas por ser agentes de extracción específicos del paladio: se habían desarrollado en el contexto de la extracción de lantánidos y actínidos,

65

cationes definidos como "cationes duros", según la teoría HSAB (*Hard and Soft Acid and Base* o "Ácidos y bases duros y blandos", teoría desarrollada por Pearson [4]), mientras que el paladio es un catión clasificado como "blando".

5 Así, nada sugería a los expertos en la técnica el uso de una malonamida para recuperar paladio de manera selectiva a partir de una solución acuosa nítrica que contenía otros cationes metálicos. Es bastante sorprendente, por tanto, constatar que el paladio se puede extraer de manera selectiva con respecto a diversos cationes metálicos, entre ellos los lantánidos, simplemente ajustando el contenido de ácido nítrico de la fase acuosa a una concentración de ácido nítrico inferior o igual a 3 mol.l⁻¹.

10 Sin embargo, en el procedimiento de recuperación descrito en el documento [3], si la etapa (c) de retroextracción se repite en particular en modo de corrientes cruzadas, algunos de los otros cationes inicialmente presentes en la solución acuosa nítrica y que son arrastrados a la fase orgánica, tales como hierro, se retroextraen también durante dicha etapa (c) (véase la parte experimental a continuación). Además, teniendo en cuenta la diferencia de concentración inicial entre el paladio (100 mg/l) y el hierro (2000 mg/l) en las soluciones resultantes del tratamiento de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, se observa que la cantidad de hierro extraída es significativa e incluso mayor que la del paladio en la fase orgánica.

15 Por tanto, los inventores se han fijado el objetivo de mejorar aún más el procedimiento de recuperación de paladio descrito en el documento WO 2016/008932 A1 [3] mediante el desarrollo de un procedimiento que no presenta los inconvenientes descritos anteriormente y que permite separar y purificar de manera eficaz y selectiva el paladio contenido en una solución acuosa nítrica que contiene, además de paladio, otros cationes tales como cationes metálicos.

25 Descripción de la invención

Este objetivo y otros se consiguen mediante la presente invención que proporciona un procedimiento de recuperación de paladio con respecto a otros elementos metálicos contenidos en una fase acuosa nítrica mediante una extracción líquido-líquido que emplea una fase orgánica que contiene, como agente de extracción, al menos una malonamida y que presenta al menos una etapa de lavado de la fase orgánica obtenida después de la etapa de extracción selectiva.

30 En efecto, los inventores han demostrado que es posible aumentar aún más la selectividad de la recuperación de paladio a partir de soluciones nítricas resultantes del tratamiento de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos mediante la realización de un lavado selectivo de la fase orgánica obtenida después de la etapa de extracción. Esta etapa de lavado se puede considerar una etapa de retroextracción selectiva del elemento o elementos metálicos distintos del paladio y que son arrastrados a la fase orgánica durante la etapa de extracción.

35 Esta etapa de lavado no requiere el empleo de ningún quelante específico para este elemento o elementos metálicos distintos del paladio. De hecho, evita cualquier compuesto orgánico en el procedimiento de recuperación. Este último solo requiere la gestión de efluentes de volumen relativamente pequeño debido a la relación O/A usada durante esta etapa de lavado.

40 Además, las etapas de extracción y de retroextracción implementadas en el contexto del procedimiento de acuerdo con la presente invención se pueden realizar tanto en modo de corrientes cruzadas como a contracorriente, a menos que se indique explícitamente lo contrario.

45 La presente invención se refiere a un procedimiento para la recuperación de paladio a partir de una fase acuosa nítrica que contiene, además del paladio, al menos un catión metálico diferente cuya valencia es mayor o igual a 2, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes que consisten en:

- 50 a) opcionalmente la dilución de la fase acuosa nítrica que contiene, además del paladio, al menos un catión metálico diferente cuya valencia es mayor o igual a 2, de modo que la concentración de ácido nítrico contenida en esta fase acuosa nítrica después de la dilución sea como máximo de 3 mol.l⁻¹;
- 55 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 inmiscible con ella que contiene al menos una malonamida sin átomos de azufre como agente de extracción y se separa después de esta fase orgánica;
- 60 c) la retroextracción de al menos un catión metálico diferente cuya valencia es mayor o igual a 2 presente en la fase orgánica resultante de la etapa (b), retroextracción que comprende al menos una operación en la que la fase orgánica resultante de la etapa (b) se pone en contacto con una fase acuosa, siendo la relación O/A durante esta puesta en contacto mayor o igual a 4; después
- 65 d) la retroextracción selectiva del paladio presente en la fase orgánica resultante de la etapa (c), retroextracción que comprende al menos una operación en la que la fase orgánica resultante de la etapa (c) se pone en contacto con una fase acuosa y se separa después de esta fase acuosa.

Por "relación O/A" se entiende la relación entre el volumen o el caudal (si las fases que se ponen en contacto están en circulación) de la fase orgánica y el volumen o el caudal de la fase acuosa. La etapa (c) del procedimiento de la presente invención se distingue claramente de la etapa (c) del procedimiento descrito en el documento [3] ya que, en este último, la relación O/A es como máximo igual a 3. Los inventores han demostrado que empleando una relación O/A mayor o igual a 4, es posible retroextraer de manera selectiva el otro u otros cationes metálicos presentes en la fase orgánica manteniendo al mismo tiempo el paladio en esta fase.

Tal como se ha mencionado ya para el procedimiento descrito en el documento [3], si la fase acuosa nítrica contiene uno o más lantánidos, este o estos últimos permanecen en la solución acuosa nítrica, después de la puesta en contacto con la fase orgánica que contiene al menos una malonamida como agente de extracción. Además, el procedimiento de acuerdo con la presente invención no requiere la adición de ningún agente complejante selectivo para los otros cationes multivalentes presentes en la fase nítrica acuosa tal como, por ejemplo, el EDTA.

Cabe recordar que, en el campo de las extracciones líquido-líquido, es decir, las que utilizan la diferencia de solubilidad de los elementos químicos que se quieren separar entre una fase acuosa y una fase orgánica:

- el coeficiente de distribución entre dos fases, orgánica y acuosa, de un elemento metálico M, denominado D_M , corresponde a la relación entre la concentración (o la actividad) que presenta este elemento en la fase orgánica y la concentración que presenta este mismo elemento en la fase acuosa;
- el factor de extracción de un elemento metálico M, denominado E_M , corresponde a $O/A * D_M$, es decir, el producto de la relación entre el volumen o el caudal (si las fases que se ponen en contacto están en circulación) 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, denominado $FS_{M1/M2}$ corresponde a D_{M1}/D_{M2} , es decir, la relación entre el coeficiente de distribución del elemento M1 y el coeficiente de distribución del elemento M2.

En el contexto de la presente invención, la etapa (a) del procedimiento es opcional. En efecto, si la concentración de ácido nítrico de la fase acuosa nítrica que contiene paladio y al menos un catión metálico diferente cuya valencia es mayor o igual a 2, antes de la implementación del procedimiento de recuperación selectiva de acuerdo con la invención, es inferior o igual a 3 mol.l⁻¹, no es necesario diluir más esta fase. Por el contrario, si la concentración de ácido nítrico es superior a 3 mol.l⁻¹, la fase acuosa nítrica se debe diluir añadiendo agua para llevar la concentración al intervalo deseado.

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

De manera ventajosa, la cantidad de ácido nítrico en la fase acuosa nítrica es inferior o igual a 3 mol.l⁻¹, en especial inferior o igual a 2,5 mol.l⁻¹ y, en particular, está comprendida entre 0,1 mol.l⁻¹ y 2 mol.l⁻¹. En una realización particular, la solución acuosa nítrica empleada en el contexto de la presente invención contiene ácido nítrico en una concentración del orden de 1 mol.l⁻¹ (es decir, 1 mol.l⁻¹ ± 0,25 mol.l⁻¹). Las cantidades de ácido nítrico indicadas anteriormente se entienden que son antes de ponerlo en contacto con la fase orgánica. De hecho, se puede extraer una cierta cantidad de ácido nítrico en la fase orgánica con el agente de extracción de malonamida.

En el contexto de la presente invención se puede usar cualquier fase acuosa nítrica que contenga diferentes elementos metálicos entre los que se encuentra el paladio y al menos un catión metálico diferente cuya valencia sea mayor o igual a 2. La fase acuosa nítrica usada en el contexto del procedimiento de acuerdo con la invención es de manera ventajosa una solución acuosa nítrica obtenida del tratamiento de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). Así, esta fase acuosa nítrica comprende no sólo paladio, sino también al menos un elemento metálico seleccionado entre el grupo constituido por hierro (Fe), cobre (Cu), zinc (Zn), aluminio (Al), plomo (Pb), níquel (Ni), plata (Ag), cobalto (Co), neodimio (Nd), lantano (La), disprosio (Dy), iterbio (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 especial, de la naturaleza de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos y del tratamiento al que se hayan sometido estos.

Normalmente, los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos se trituran, opcionalmente se someten a un ataque ácido, por ejemplo, con ácido clorhídrico o ácido sulfúrico y después se someten a un ataque oxidante con ácido nítrico, en particular, en una cantidad comprendida entre 3 mol.l⁻¹ y 6 mol.l⁻¹ a fin de disolver elementos metálicos tales como el oro, la plata, el paladio y ciertos lantánidos. La fase acuosa nítrica empleada en el procedimiento de acuerdo con la presente invención corresponde, por lo tanto, a la solución obtenida después de tal tratamiento, es decir, un agua de lixiviación de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos triturados.

Opcionalmente, esta fase acuosa se puede haber sometido a un tratamiento previo para eliminar ya determinados cationes metálicos de esta. De hecho, dependiendo del procedimiento seleccionado, determinados elementos importantes tales como el cobre o el hierro o, incluso, el oro por su gran valor, se pueden extraer de manera

selectiva mediante técnicas de hidrometalurgia convencionales. A modo de ejemplo, Jung *et al.* han propuesto un procedimiento de recuperación selectiva previa del oro empleando dibutilcarbitol como agente de extracción [5], lo que conduce a una solución ácida residual que comprende paladio mezclado con otros cationes tales como de zinc, cobre, plata o platino.

De manera general y, en particular, teniendo en cuenta lo anterior, el paladio presente en la fase acuosa nítrica antes de la implementación del procedimiento de preparación está en forma oxidada, es decir, en forma de cationes Pd^{2+} . Este último eventualmente puede estar presente en parte en forma de complejos con los aniones nitrato o cloruro presentes en la solución.

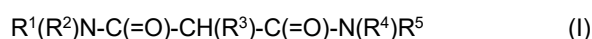
Además, el hecho de que la fase acuosa nítrica usada en el procedimiento de acuerdo con la presente invención debe contener una cantidad de ácido nítrico tal como se ha definido previamente, es decir, inferior o igual a 3 mol.l^{-1} , parece ser un compromiso óptimo: la disolución durante el ataque oxidante de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos tiene lugar a concentraciones de ácido nítrico relativamente elevadas (de 3 mol.l^{-1} como mínimo), por lo que se puede contemplar el ajuste a una concentración más baja mediante una simple dilución. En este caso, trabajar con una cantidad de ácido nítrico en la fase acuosa nítrica de 1 mol.l^{-1} permite a la vez que no se produzca demasiada dilución y garantiza al mismo tiempo una excelente selectividad.

La fase acuosa nítrica usada durante la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la presente invención puede contener solamente ácido nítrico como ácido. En una variante, esta fase acuosa nítrica puede contener, además del ácido nítrico, al menos otro ácido seleccionado en particular entre el grupo constituido por ácido clorhídrico, ácido bromhídrico, ácido fluorhídrico y ácido sulfúrico. Además, independientemente de si esta fase acuosa nítrica contiene o no al menos otro ácido distinto del ácido nítrico, esta puede contener también peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

En el contexto de la etapa (b) del procedimiento de separación de acuerdo con la presente invención, el agente de extracción contenido en la fase orgánica inmiscible con agua está en forma de una malonamida sin átomos de azufre o de varias malonamidas sin átomos de azufre diferentes. Esta o estas últimas pueden formar complejos con el paladio presente en la fase acuosa nítrica y, más en particular, con el nitrato de paladio presente en esta fase.

En el contexto de la presente invención, se excluyen de manera explícita, como agentes de extracción usados solos, las diamidas que contienen azufre tales como las ditiodiglicolamidas mencionadas anteriormente. Sin embargo, cabe señalar que, en el contexto de la presente invención, se puede usar dicha diamida que contiene azufre o una mezcla de diferentes diamidas que contienen azufre mezcladas con al menos una malonamida sin átomos de azufre.

Por "malonamida sin átomos de azufre" se entiende una diamida sustituida de fórmula (I):



en la que los grupos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 , iguales o diferentes, representan un alquilo o un heteroalquilo sin átomos de azufre.

En el contexto de la presente invención, por "grupo alquilo" se entiende un grupo alquilo lineal, ramificado o cíclico, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, en especial de 1 a 18 átomos de carbono y, en particular, de 1 a 15 átomos de carbono.

En el contexto de la presente invención, por "grupo heteroalquilo" se entiende un grupo heteroalquilo lineal, ramificado o cíclico, que comprende de 1 a 20 átomos de carbono, en especial de 1 a 18 átomos de carbono y, en particular, de 1 a 15 átomos de carbono y el heteroátomo o heteroátomos pueden ser un átomo de nitrógeno, un átomo de oxígeno o un átomo de fósforo, en especial un átomo de nitrógeno o un átomo de oxígeno y, en particular, un átomo de oxígeno. En particular, el heteroátomo o heteroátomos pueden 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 previamente interrumpido por un átomo de oxígeno.

De acuerdo con la invención, la malonamida sin átomos de azufre empleada se selecciona preferentemente entre las malonamidas en las que el número total de átomos de carbono que presentan los grupos R^1 , R^2 , R^3 , R^4 y R^5 en su conjunto es mayor o igual a 20 y, en particular, mayor o igual a 22. De hecho, tales malonamidas presentan un carácter hidrófobo suficiente para su uso en una fase orgánica inmiscible con agua.

De manera ventajosa, la malonamida sin átomos de azufre empleada 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^1 y R^5 son iguales, los grupos R^2 y R^4 son iguales y los grupos R^3 y R^4 pueden ser iguales o diferentes.

En particular, la malonamida sin átomos de azufre empleada 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^1 , R^2 , R^4 y R^5 son tal como se han definido anteriormente y en la que el grupo R^3 es un alquilo o un heteroalquilo y, en particular, un alquilo

interrumpido por un átomo de oxígeno.

Más en particular, la malonamida sin átomos de azufre empleada en el contexto de la presente invención se selecciona entre el grupo constituido por la *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dibutiltetradecilmalonamida (o DMDBTDMA), la *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dioctilhexiletoximalonamida (o DMDOHEMA), la *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dioctilheptilmalonamida (o DMDOOMA), la *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dioctilhexilmalonamida (o DMDOHxMA), la *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dioctilheptilmalonamida (o DMDOHpMA), la *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dibutildodecilmalonamida (o DMDBDEMA) y la *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dibutiltetradecilmalonamida (o DMDBTDEMA).

Aún más en particular, la malonamida sin átomos de azufre usada en el contexto de la presente invención es la DMDOHEMA o la DMDBTDEMA.

En el contexto de la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, la malonamida sin átomos de azufre está presente en la fase orgánica en una cantidad superior o igual a 40 mM, en especial en una cantidad superior o igual a 60 mM, en particular en una cantidad comprendida entre 80 mM y 2 M y, más en particular, en una cantidad comprendida entre 100 mM y 1 M. Cuando la fase orgánica comprende varias malonamidas diferentes y, en particular, varias malonamidas sin átomos de azufre diferentes, la cantidad total de malonamidas en la fase orgánica es superior o igual a 40 mM, en especial superior o igual a 60 mM, en particular está comprendida entre 80 mM y 2 M y, más en particular, comprendida entre 100 mM y 1 M.

Por último, la fase orgánica inmiscible con agua que se usa en el contexto de la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la presente invención contiene al menos una malonamida sin átomos de azufre tal como se ha definido anteriormente, como agente de extracción en un diluyente orgánico. De manera ventajosa, este diluyente orgánico se selecciona entre los diluyentes orgánicos polares o alifáticos cuyo uso ya se ha propuesto para la realización de extracciones líquido-líquido. Más en particular, este diluyente orgánico se selecciona entre el grupo constituido por ciclopentano, pentano, ciclohexano, n-hexano, cicloheptano, n-heptano, n-octano, iso-octano, nonanos o dodecanos, lineales o ramificados (tal como el n-dodecano), hexadecano, éter de petróleo, benceno, n-butilbenceno, isobutilbenceno, sec-butilbenceno, *terc*-butilbenceno, *p*-cimeno, triisopropilbenceno, tolueno, xileno, cumenos, queroseno, tetrapropileno hidrogenado (o TPH), éter dietílico, acetato de n-butilo, miristato de isopropilo y mezclas de estos. Por último, el diluyente orgánico puede comprender, en total o en parte, una sal fundida, es decir, una sal que tiene un punto de fusión inferior a 100 °C, a menudo, incluso, inferior a la temperatura ambiente. Por "temperatura ambiente" se entiende una temperatura de 20 °C ± 5 °C. Estas sales fundidas se pueden usar como sustitutos de los diluyentes orgánicos tal como se han definido anteriormente en las operaciones de extracción líquido-líquido y están constituidas por lo general por un catión orgánico y un anión que puede ser orgánico o inorgánico. A modo de ejemplos ilustrativos y no limitantes de sales fundidas que se pueden utilizar como disolvente para la fase orgánica usada durante la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, se pueden citar los compuestos constituidos por un catión de la familia de los *N,N*-dialquilpiperidinio, *N*-alquilpiridinio o *N,N'*-dialquilimidazolinio y un anión hexafluorofosfato o bis(trifluorometanosulfonil)imida.

Durante la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención, la relación volumétrica o de caudal entre la fase orgánica y la fase acuosa nítrica (relación O/A) está comprendida entre 1/3 y 3, en especial entre 0,5 y 2 y, en particular, es del orden de 1 (es decir, 1 ± 0,2). Además, durante esta etapa (b), la puesta en contacto entre la fase acuosa nítrica y la fase orgánica dura entre 15 min y 2 h, en especial entre 30 min y 90 min y, en particular, del orden de 60 min (es decir, 60 min ± 10 min).

La etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo a una temperatura por lo general inferior a 80 °C, en particular de entre 10 °C y 70 °C. En una realización particular, la temperatura durante este procedimiento de separación es la temperatura ambiente.

En el contexto del procedimiento de acuerdo con la presente invención, la etapa (c) es una etapa de lavado de la fase orgánica obtenida después de la etapa (b). Esta fase orgánica contiene al menos una malonamida sin azufre tal como se ha definido anteriormente, paladio y al menos un catión metálico diferente cuya valencia es mayor o igual a 2. Este catión diferente se selecciona en particular entre el grupo constituido por un catión ferroso, un catión férrico, un catión cúprico, un catión de níquel, un catión de aluminio, un catión de plomo o un catión de zinc. Durante esta etapa de lavado, los cationes metálicos distintos del paladio se retroextraen de manera selectiva de la fase orgánica.

De manera ventajosa, la fase acuosa usada durante la etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención es agua o una solución acuosa de ácido nítrico. La solución acuosa nítrica usada durante la etapa (c) es una solución acuosa que comprende ácido nítrico en una cantidad comprendida entre 0,5 y 2 M y, en particular, entre 1 y 1,5 M.

Durante la etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención, la operación de puesta en contacto de la fase orgánica con una fase acuosa tal como se ha definido anteriormente se puede repetir al menos una vez. En cada nueva puesta en contacto, la fase acuosa usada puede ser igual o diferente a la fase acuosa usada durante la puesta en contacto anterior. Así pues, cuando la puesta en contacto se repite dos veces, es posible emplear:

(i) agua como fase acuosa durante las dos puestas en contacto,

- (ii) una solución acuosa de ácido nítrico como fase acuosa durante las dos puestas en contacto,
 (iii) agua como fase acuosa durante la primera puesta en contacto y después una solución acuosa de ácido nítrico como fase acuosa durante la segunda puesta en contacto, o también
 (iv) una solución acuosa de ácido nítrico como fase acuosa durante la primera puesta en contacto y después agua como fase acuosa durante la segunda puesta en contacto.

De manera ventajosa, cuando la etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención comprende dos operaciones de puesta en contacto, se usa agua como fase acuosa durante la primera puesta en contacto y después se usa una solución acuosa de ácido nítrico como fase acuosa durante la segunda puesta en contacto.

En una primera realización de la etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención y, en particular, cuando esta etapa se lleva a cabo a contracorriente, la relación O/A es menor de 7 y, en especial, menor de 6 y, en particular, menor de 5. Normalmente, la etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a contracorriente y la relación O/A es igual a 4.

En una segunda realización de la etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la invención y en particular cuando esta etapa se lleva a cabo en modo de corrientes cruzadas, la relación O/A es mayor o igual a 7, en especial mayor de 7 y menor o igual a 10 y, en particular, mayor o igual a 8 y menor o igual a 10.

Además, durante esta etapa (c), la puesta o puestas en contacto entre la fase acuosa y la fase orgánica duran entre 15 min y 2 h, en especial entre 30 min y 90 min y, en particular, del orden de 60 min (es decir, 60 min \pm 10 min).

La etapa (c) del procedimiento de acuerdo con la presente invención se lleva a cabo a una temperatura por lo general inferior a 50 °C, en particular inferior a 40 °C y, más en particular, inferior a 30 °C. De manera ventajosa, la temperatura durante esta etapa (c) es la temperatura ambiente.

La etapa (d) de retroextracción es una etapa convencional de extracciones líquido-líquido.

En una primera realización de esta etapa (d) de retroextracción, la fase acuosa usada es una solución diluida de ácido con un pH superior a 1. Pueden ser adecuados muchos ácidos para preparar tal solución de ácido diluido y, a modo de ejemplos no limitantes, se pueden usar el ácido clorhídrico, el ácido nítrico o el ácido sulfúrico. En una variante, la fase acuosa en presencia de la fase orgánica que contiene el paladio presenta al principio un pH neutro (es decir, un pH comprendido entre 6,5 y 7,5) que se acidifica después de esta puesta en contacto y al pasar a través de la fase acuosa los ácidos y, en particular, el ácido nítrico presente en la fase orgánica después de la etapa (c).

En una segunda realización de esta etapa de retroextracción, la fase acuosa usada contiene un agente complejante del paladio adecuado para facilitar la migración a la fase acuosa del paladio contenido en la fase orgánica después de la etapa (c).

De manera ventajosa, este agente complejante se selecciona entre agentes cuyo uso ya se ha propuesto para la realización de extracciones líquido-líquido. Un agente de este tipo normalmente es capaz de formar complejos con el paladio contenido en la fase orgánica obtenida después de la etapa (c) del procedimiento. En particular, este agente complejante se selecciona entre el grupo constituido por compuestos a base de azufre tales como la tiourea, las sales de tiocianato o de tiosulfato, el metabisulfito de sodio o de potasio; los compuestos a base de cloruros tales como el ácido clorhídrico o soluciones de cloruros de metales alcalinos tales como el cloruro de litio; los compuestos nitrogenados tales como el amoníaco, las sales de hidrazina, las sales de hidroxilamina y mezclas de estos; el cloruro amónico; los compuestos quelantes derivados de ácidos policarboxílicos tales como el ácido oxálico, el EDTA, el HEDTA y mezclas de estos.

A modo de ejemplos particulares y no exhaustivos, la fase acuosa usada durante esta segunda realización de esta etapa (d) de retroextracción puede contener ácido clorhídrico en una concentración comprendida entre 1 M y 8 M de fase acuosa, y/o tiourea en una cantidad comprendida entre 0,1 M y 2 M de fase acuosa y/o tiosulfato en una cantidad comprendida entre 0,1 M y 2 M de fase acuosa. Además, es posible usar una fase acuosa a base de amoníaco con un contenido comprendido entre un 1 y un 4 % (por ejemplo, amoníaco 1 M).

En una tercera realización de esta etapa (d) de retroextracción del paladio contenido en la fase orgánica resultante de la etapa (c), se lleva a cabo una recuperación directa del paladio metálico. En este caso, se emplea una fase acuosa que comprende un agente reductor del paladio que permite la precipitación de paladio metálico en forma de coloides en la interfase de las dos fases. A continuación, estas partículas se pueden separar mediante cualquier técnica de separación líquido-sólido adecuada, conocida por los expertos en la técnica tal como, por ejemplo, una filtración o una centrifugación. Se pueden usar numerosos agentes reductores en esta tercera realización. 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 diluido (0,1 M a 1 M) que contiene hidrazina 0,1 M o una solución de formiato de sodio o de potasio.

En la etapa (d) del procedimiento de acuerdo con la invención, la relación O/A entre la fase orgánica que contiene el paladio y la fase acuosa está comprendida entre 1/12 y 12, en especial entre 1/5 y 10, en particular entre 1/2 y 6 y, más en particular, entre 1 y 4 y, muy particularmente, es del orden de 2 (es decir, $2 \pm 0,5$). Además, la puesta en contacto entre la fase acuosa y la fase orgánica que contiene el paladio dura entre 5 min y 90 h, en especial entre 15 min y 60 min y, en particular, del orden de 30 min (es decir, $30 \text{ min} \pm 10 \text{ min}$).

La etapa (d) del procedimiento de acuerdo con la invención se lleva a cabo a una temperatura por lo general inferior a 50 °C, en particular inferior a 40 °C y, más en particular, inferior a 30 °C. De manera ventajosa, la temperatura durante la etapa (d) del procedimiento de acuerdo con la invención es la temperatura ambiente.

Tras la etapa (d) del procedimiento de acuerdo con la invención y, en particular, tras la primera y la segunda realización, es fácil recuperar el paladio presente en la fase acuosa. Por ejemplo, es posible recuperar paladio en forma metálica sometiendo a una reducción los cationes Pd^{2+} presentes en la fase acuosa obtenida después de la etapa (d). Esta reducción se puede efectuar mediante las numerosas técnicas disponibles y conocidas. A modo de ejemplos ilustrativos y no limitantes, esta reducción se puede llevar a cabo por vía electroquímica o, incluso, mediante la adición de reactivos químicos que tienen carácter reductor, tales como las sales de boro (boratos, borohidruros...), el ácido fórmico o sus sales o la hidrazina. El paladio reducido es capaz de precipitar en la fase acuosa y este precipitado se puede recuperar mediante cualquier técnica de separación líquido-sólido adecuada, conocida por los expertos en la técnica tal como, por ejemplo, una filtración o una centrifugación.

También es posible recuperar el paladio(II) en forma de precipitado según el agente acomplejante obtenido (segunda realización de la etapa (d)). A modo de ejemplos ilustrativos y no limitantes, el paladio se puede recuperar en forma de un precipitado de hidróxido de paladio(II), de cloruro de amonio y de paladio(II), de sulfito de paladio(II), de disulfito de paladio(II) y de sodio o de potasio. En este último caso, la precipitación se llevará a cabo de manera ventajosa con cloruro de amonio.

Además, después de la etapa (d) del procedimiento de acuerdo con la invención, la fase orgánica que contiene al menos una malonamida sin átomos de azufre se puede recuperar y reutilizar, en particular en un procedimiento de recuperación selectiva del paladio tal como tal como se define en la presente invención.

Otras características y ventajas de la presente invención serán más evidentes para el experto en la técnica al leer los ejemplos siguientes, dados a modo de ilustración y no a modo de limitación, con referencia a las figuras adjuntas.

Breve descripción de las figuras

La figura 1 muestra la simulación de la composición de una fase orgánica resultante de la extracción de una fase acuosa nítrica con una $[\text{HNO}_3]$ de 3 M cargada con 100 mg/l de paladio y 2000 mg/l de hierro con DMDBTDMA 0,5 M en tolueno mediante un procedimiento descrito en el documento [3] en modo de corrientes cruzadas en función del número de etapas.

La figura 2 muestra la simulación de la composición de una fase orgánica resultante de la extracción de una fase acuosa nítrica con una $[\text{HNO}_3]$ de 2 M cargada con 100 mg/l de paladio y 2000 mg/l de hierro con DMDBTDMA 0,4 M en tolueno mediante un procedimiento descrito en el documento [3] en modo de corrientes cruzadas en función del número de etapas.

La figura 3 muestra los coeficientes de distribución del HNO_3 determinados mediante titulación de las fases después del equilibrio.

La figura 4 muestra la modelización del efecto de un lavado con agua de la fase orgánica de extracción (DMDBTDMA 0,6 M) en función de la relación O/A.

La figura 5 muestra la modelización del efecto de un lavado con una solución de HNO_3 1 M de la fase orgánica de extracción (DMDBTDMA 0,6 M) en función de la relación O/A.

La figura 6 muestra los resultados de las diferentes estrategias de lavado ensayadas.

Exposición detallada de realizaciones particulares

I. Observaciones preliminares

En el contexto del procedimiento descrito en el documento [3], si se desea recuperar en modo de corrientes cruzadas todo el paladio presente en la fase orgánica después de la etapa (b), es necesario considerar un procedimiento de múltiples etapas, es decir, un procedimiento en el que la puesta en contacto durante la etapa (c) se repite al menos dos veces.

En este caso, aunque la selectividad permanece constante, el agotamiento gradual del paladio en la fase acuosa lleva a una disminución de la cantidad de paladio extraída en la fase orgánica a medida que se realizan las etapas, mientras que la cantidad de impurezas extraídas permanece constante (aunque baja). Así, la pureza del paladio obtenido disminuirá con el número de etapas.

Además, en una solución realista, inicialmente hay una cantidad de hierro muy superior a la de paladio, por lo que

este efecto será más marcado. Es posible ajustar el número de etapas en función de la relación volumétrica de la fase acuosa con respecto a la fase orgánica (relación A/O) seleccionada y modificada con respecto al procedimiento descrito en el documento [3] (máximo 3), aunque las simulaciones realizadas para las condiciones de DMBTDMA 0,5 M/[HNO₃]_{ac} 3 M con una relación A/O igual a 10 muestran que la pureza de paladio llega a ser mediocre cuando se desea recuperar al menos un 95 %, o incluso un 98 % del paladio a partir de una mezcla realista (100 mg/l de paladio por 2000 mg/l de hierro, figura 1).

Es posible considerar condiciones para las que la selectividad a favor de paladio es mejor (una [HNO₃]_{ac} de 2 M, una [DMBTDMA] de 0,4 M donde SPd/Fe = 120) y tratar de recuperar solo el 90 %, o incluso el 95 % del Pd (trabajando con una relación A/O = 12), aunque la pureza final no sea mucho mejor (figura 2).

Por tanto, se ha buscado optimizar a nivel de laboratorio un posible procedimiento basado en estos datos desarrollando un procedimiento en modo de corrientes cruzadas en el que la pureza del paladio recuperado se basa en lavados selectivos más que en la extracción selectiva.

II. Procedimiento de separación del paladio de acuerdo con la invención

II.1. Estrategias de lavado

La estrategia propuesta se basa en una selectividad a favor del paladio con concentraciones de ácido comprendidas entre 1 y 2 M. Por debajo de estas el paladio ya no se extrae de manera cuantitativa de la fase orgánica y, más aún, la selectividad es menor.

Después de la extracción (es decir, después de la etapa (b) del procedimiento de acuerdo con la invención), la fase orgánica comprende también un cierto contenido de ácido nítrico del orden de 0,6 M a 0,65 M, por lo que la retroextracción de este último modificará la concentración de HNO₃ de la fase acuosa de lavado. Por tanto, la concentración de HNO₃ en la fase acuosa final depende del contenido inicial de HNO₃ de las dos fases, así como de la relación O/A empleada. Como los coeficientes de distribución dependen de la concentración final [HNO₃]_{ac, f}, es importante completar los datos adquiridos con los coeficientes de distribución del HNO₃, especialmente en la zona de concentración [HNO₃]_{ac, f} deseada (figura 3).

Se constata una cierta variabilidad de los DHNO₃ entre 1 y 2 M. No obstante, es posible calcular la concentración [HNO₃]_{ac, f} en función de los datos iniciales y después modelizar el DPd y el DFe mediante cálculo. Así, se modelizó el efecto de un lavado con agua (figura 4) y de un lavado con HNO₃ 1 M (figura 5) en función de la relación O/A empleada.

Estos dos estudios muestran que, a partir de una relación O/A suficiente (aproximadamente 7 en modo de corrientes cruzadas), hay suficiente HNO₃ en el sistema como para que las pérdidas de paladio sean mínimas. Además, el lavado con solo H₂O solo permite eliminar más hierro, hasta una relación O/A de 7 a 8. Por tanto, se seleccionó un primer lavado con solo H₂O.

Además, la influencia de la concentración [HNO₃]_{ac, f} sobre los coeficientes de distribución del paladio y del hierro es muy importante entre 1,5 y 2 M y, por consiguiente, un error muy pequeño en el DHNO₃ tiene un fuerte impacto sobre estos coeficientes de distribución. Por tanto, la estrategia completa de lavado se optimizó experimentalmente, basándose en un primer lavado con H₂O y un segundo lavado con H₂O o HNO₃ con concentraciones de 1 a 1,5 M, variando la relación O/A (figura 6).

En la zona de [HNO₃]_{ac, f} que resulta de estas condiciones, la influencia de [HNO₃]_{ac, f} es importante. Se puede inferir la eliminación del Fe por la relación O/A, así como por el contenido residual de HNO₃. Por tanto, se optó por un primer lavado con solo H₂O (con O/A = 10) y un segundo lavado con HNO₃ 1 M (en este caso también con O/A = 10).

Por último, cabe destacar que se realizaron algunos ensayos de lavado con una solución diluida de hidróxido de sodio, sin ninguna mejora apreciable: la concentración óptima de hidróxido de sodio es difícil de ajustar, ya que, o es demasiado baja y esto no cambia nada con respecto a un simple lavado con agua, o es demasiado alta y aparece un riesgo significativo de precipitación de hidróxidos metálicos (de paladio y de hierro).

II.2. Ensayo de validación con todos los metales (RAEE) y reciclado de disolventes

Así pues, todas las condiciones desarrolladas se vincularon en un ensayo de validación en la escala de la decena de ml en una fase acuosa nítrica de ácido nítrico 3 M de partida que contenía una mezcla de paladio y otros 5 cationes metálicos (Fe, Cu, Ni, Al y Zn).

Este ensayo se basa en dos extracciones sucesivas (10 min cada una) con una solución de DMBTDMA 0,6 M en tolueno, un lavado con agua y después con HNO₃ 1 M (O/A = 10) y una retroextracción (O/A = 10) con una solución acuosa de LiCl 0,5 M para concentrar el paladio (tabla 1).

Metales	Pd (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Al (mg/l)	% Pureza del Pd
Fase acuosa inicial	98	972	288	1942	484	484	-
$[M]_{min,ac}$	2,8	2,1	1,5	0,7	2,7	2,5	
Fase orgánica de extracción (A/O = 2; N = 2; 10 min)	102	92	< LC	27	< LC	< LC	-
$[M]_{min,org}$	3,5	2,6	1,9	0,9	3,4	3,1	
Fase orgánica después del lavado con H ₂ O (O/A = 10; N = 1; 1 h)	100	20	< LC	1,7	< LC	< LC	-
$[M]_{min,org}$	3,5	2,6	1,9	0,9	3,4	3,1	
Fase orgánica después del lavado con HNO ₃ 1,0 M (O/A = 10; N = 1; 1 h)	100	3,2	< LC	< LC	< LC	< LC	-
$[M]_{min,org}$	3,5	2,5	1,9	0,9	3,4	3,1	
Fase acuosa después de la retroextracción LiCl 0,5 M (O/A = 10; N = 1; 1 h)	854	5	< LC	< LC	< LC	< LC	99 %
$[M]_{min,ac}$	2,8	2,1	1,5	0,7	2,7	2,5	
"Nueva fase orgánica" - Nuevo ciclo - (A/O = 2; N = 2; 10 min)	132	188	< LC	23	< LC	< LC	-
$[M]_{min,org}$	3,5	2,6	1,9	0,9	3,4	3,1	
Con:	$[M]_{min,ac} = LC * FD_{ac}$						
	$[M]_{min,org} = LC * FD_{org}$						

Tabla 1: Características de las diferentes fases durante las diferentes etapas del procedimiento de separación del paladio realizado en el laboratorio

- 5 Se obtiene una solución acuosa de paladio con una concentración de 0,85 g/l y con una pureza del paladio superior al 99 % (99,4 %). La tasa de recuperación del paladio es del 87 %, teniendo en cuenta que el 13 % restante permanece en el disolvente de extracción que se puede reutilizar.

- 10 En la solución de paladio solo se detecta el hierro en cantidades mínimas. El cobre se detecta en el disolvente de extracción, aunque se elimina durante el lavado. Durante el segundo lavado (con HNO₃ 1 M), en la fase de lavado acuosa solo se detecta el hierro en grandes cantidades, acompañado de trazas de cobre y paladio (5 y 30 mg/l, respectivamente, correspondientes al 0,03 y al 0,3 %, respectivamente, de la cantidad inicial presente en la fase acuosa). El disolvente recuperado se evaluó por último durante otro ciclo de extracción (tabla 2).

- 15 Tabla 2: Resultados comparados de la extracción de la fase acuosa de partida con el disolvente nuevo (preequilibrado) y el disolvente resultante de un primer ciclo de extracción-lavado (retroextracción)

		Pd (mg/l)	Fe (mg/l)	Ni (mg/l)	Cu (mg/l)	Zn (mg/l)	Al (mg/l)
Extracción con el disolvente nuevo	$[M]_{ac}$ (mg/l)	(0,69)	821	269	1784	456	452
	% de extracción global	99,3 %	16 %	7 %	8 %	6 %	7 %
Extracción con el disolvente reciclado	$[M]_{ac}$ (mg/l)	(1,51)	753	275	1822	466	465
	% de extracción global	98,5 %	23 %	4 %	6 %	4 %	4 %

- 20 La eficiencia es comparable aunque, si se tiene en cuenta que el disolvente nuevo se ha preequilibrado, es difícil hacer una comparación precisa. Sin embargo, se constata una extracción de hierro mayor: es posible que la cinética se haya modificado un poco según la variación en función del tiempo del disolvente.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

- 25 [1] Poirot, Bourgeois, Meyer. "Palladium extraction by a malonamide derivative (DMDOHEMA) from nitrate media: extraction behavior and third phase characterization". *Solv. Extr. Ion Exch.*, 2014, 32, 529-542.
- [2] 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.
- 30 [3] Solicitud internacional WO 2016/008932 a nombre del CEA y el CNRS publicada el 21 de enero de 2016.
- [4] Pearson. "Hard and Soft Acids and Bases". *J. Am. Chem. Soc.*, 1963, 85, 3533-3539.
- [5] 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.

REIVINDICACIONES

1. Procedimiento para la recuperación de paladio a partir de una fase acuosa nítrica que contiene, además del paladio, al menos un catión metálico diferente cuya valencia es mayor o igual a 2, comprendiendo dicho procedimiento las etapas siguientes que consisten en:
- 5 a) eventualmente la dilución de la fase acuosa nítrica que contiene, además del paladio, al menos un catión metálico diferente cuya valencia es mayor o igual a 2, de modo que la concentración de ácido nítrico contenida en esta fase acuosa nítrica después de la dilución sea como máximo de 3 mol.l⁻¹;
- 10 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 inmiscible con ella que contiene al menos una malonamida sin átomos de azufre como agente de extracción y se separa después de esta fase orgánica;
- 15 c) la retroextracción de al menos un catión metálico diferente cuya valencia es mayor o igual a 2 presente en la fase orgánica resultante de la etapa (b), retroextracción que comprende al menos una operación en la que la fase orgánica resultante de la etapa (b) se pone en contacto con una fase acuosa, siendo la relación O/A, donde la relación O/A se define como la relación entre el volumen o el caudal de la fase orgánica O y el volumen o el caudal de la fase acuosa A, es mayor o igual a 4 durante esta puesta en contacto; después
- 20 d) la retroextracción selectiva del paladio presente en la fase orgánica resultante de la etapa (c), retroextracción que comprende al menos una operación en la que la fase orgánica resultante de la etapa (c) se pone en contacto con una fase acuosa y se separa después de esta fase acuosa.
2. Procedimiento de acuerdo con la reivindicación 1, caracterizado por que la cantidad de ácido nítrico en la fase acuosa nítrica es inferior o igual a 2,5 mol.l⁻¹ y, en particular, está comprendida entre 0,1 mol.l⁻¹ y 2 mol.l⁻¹.
- 25 3. Procedimiento de acuerdo con las reivindicaciones 1 o 2, caracterizado por que dicha fase acuosa nítrica se obtiene del tratamiento de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos.
4. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, caracterizado por que dicha fase acuosa nítrica comprende no solo paladio, sino también al menos un elemento metálico seleccionado entre el grupo constituido por hierro (Fe), cobre (Cu), zinc (Zn), aluminio (Al), plomo (Pb), níquel (Ni), plata (Ag), cobalto (Co), neodimio (Nd), lantano (La), disprosio (Dy), iterbio (Yb) y cromo (Cr).
- 30 5. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, caracterizado por que dicha malonamida sin átomos de azufre es una diamida sustituida de fórmula (I):
- 35
$$R^1(R^2)N-C(=O)-CH(R^3)-C(=O)-N(R^4)R^5 \quad (I)$$
- 40 en la que los grupos R¹, R², R³, R⁴ y R⁵, iguales o diferentes, representan un alquilo o un heteroalquilo sin átomos de azufre.
6. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 5, caracterizado por que dicha malonamida sin átomos de azufre se selecciona entre el grupo constituido por *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dibutiltetradecilmalonamida (o DMBTDMA), *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dioctilhexiletoximalonamida (o DMDOHEMA), *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dioctilheptilmalonamida (o DMDOOMA), *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dioctilhexilmalonamida (o DMDOHxMA), *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dioctilheptilmalonamida (o DMDOHpMA), *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dibutildodecilmalonamida (o DMBDDEMA) y *N,N'*-dimetil-*N,N'*-dibutiltetradecilmalonamida (o DMBTDEMA).
- 45 7. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, caracterizado por que la fase acuosa usada durante dicha etapa (c) es agua o una solución acuosa de ácido nítrico.
- 50 8. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 7, caracterizado por que durante dicha etapa (c) la operación de puesta en contacto de la fase orgánica con una fase acuosa se puede repetir al menos una vez.
- 55 9. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 8, caracterizado por que dicha etapa (c) comprende dos operaciones de puesta en contacto y por que se usa agua como fase acuosa durante la primera puesta en contacto y después se usa una solución acuosa de ácido nítrico como fase acuosa durante la segunda puesta en contacto.
- 60 10. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que durante dicha etapa (c) dicha relación O/A es menor de 7 y, en especial, menor de 6 y, en particular, menor de 5.
- 65 11. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 9, caracterizado por que durante dicha etapa (c) dicha relación O/A es mayor o igual a 7, en especial mayor de 7 y menor o igual a 10 y, en particular, mayor o igual a 8 y menor o igual a 10.

12. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que dicha fase acuosa usada durante dicha etapa (d) es una solución diluida de ácido con un pH superior a 1.

5 13. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que dicha fase acuosa usada durante dicha etapa (d) comprende un agente acomplejante de paladio seleccionado en particular entre el grupo constituido por compuestos a base de azufre tales como la tiourea, las sales de tiocianato o de tiosulfato, el metabisulfito de sodio o de potasio; los compuestos a base de cloruros tales como el ácido clorhídrico o
10 soluciones de cloruros de metales alcalinos; los compuestos nitrogenados tales como el amoníaco, las sales de hidrazina, las sales de hidroxilamina y mezclas de estos; el cloruro amónico; los compuestos quelantes derivados de ácidos policarboxílicos tales como el ácido oxálico, el EDTA, el HEDTA y mezclas de estos.

14. Procedimiento de acuerdo con una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 10, caracterizado por que dicha fase acuosa usada durante dicha etapa (c) comprende un agente reductor del paladio.

15

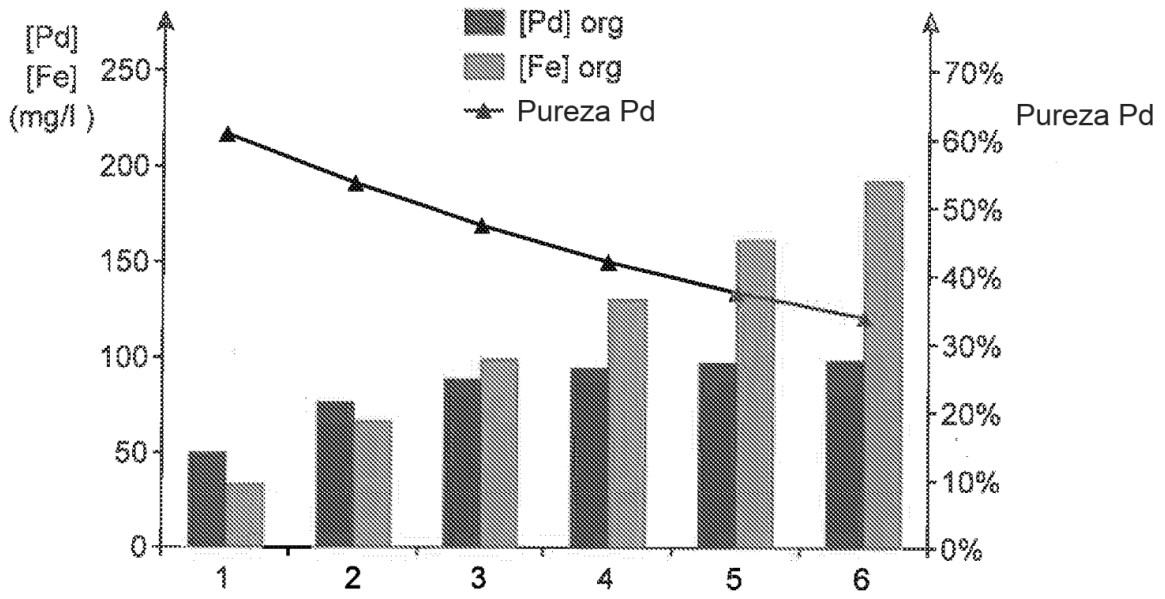


FIG.1

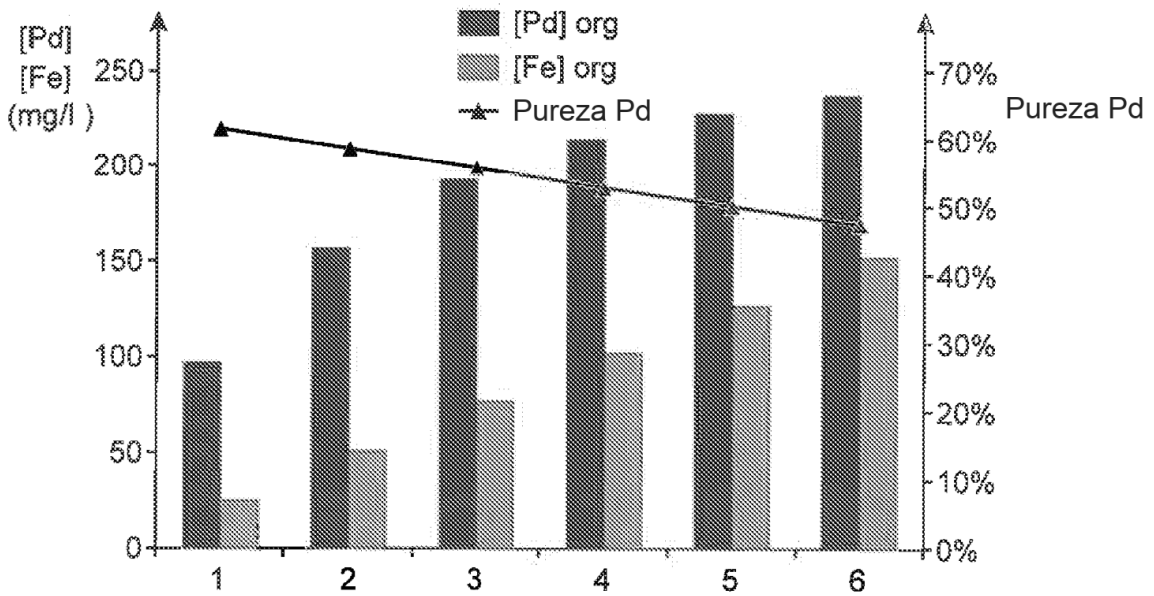


FIG.2

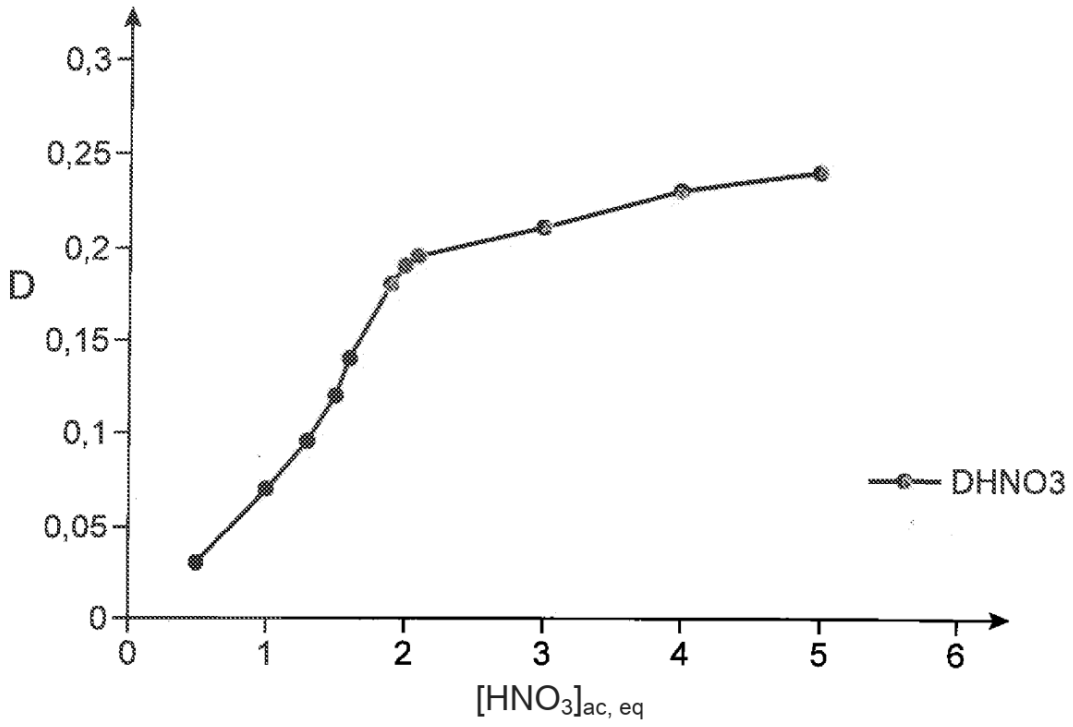


FIG.3

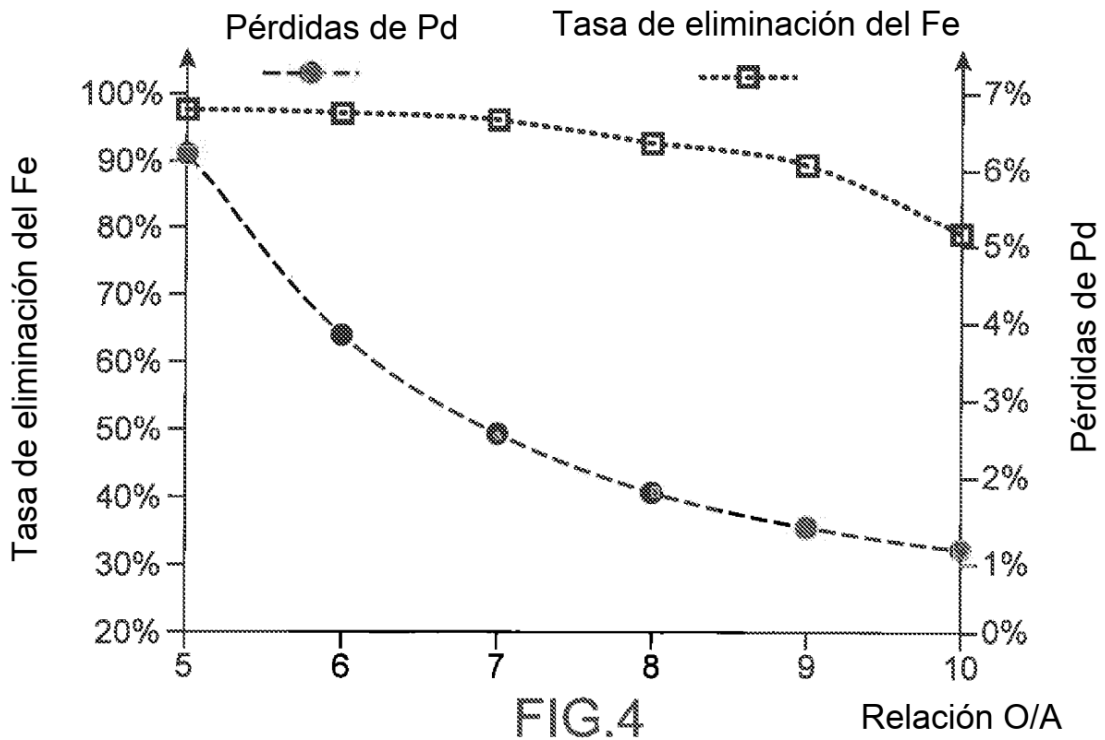


FIG.4

