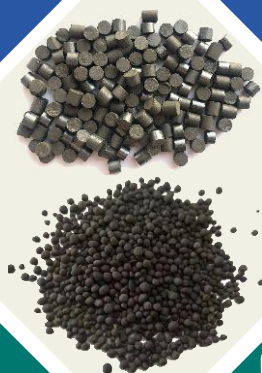


DESDE NUESTRO
LABORATORIO

REPORTE DE
LABORATORIO
LAB-IN-003/2024



CEM

SERVOLAB



USO DE LA DIGESTIÓN ASISTIDA POR MICROONDAS EN LA DETERMINACIÓN CUANTITATIVA DE PD Y PT EN CATALIZADORES INDUSTRIALES

RESUMEN Este reporte presenta el empleo de la técnica de digestión asistida por microondas usando el digestor de microondas MARSTM 2 para la posterior determinación cuantitativa de paladio (Pd) y platino (Pt) en catalizadores industriales. Este método muestra la ventaja de la reducción del lapso de digestión de las muestras al emplear las microondas comparadas con la digestión en envase abierto. Se realizó la digestión asistida por microondas de muestras reales de catalizadores industriales de Pd y Pt. Se realizó la cuantificación de los analitos en las soluciones de los digestados por espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS) usando un espectrómetro NovAA 800D. El análisis de los resultados mostró que las desviaciones estándar para las mediciones de Pd y Pt son 10 y 132 ppm, respectivamente. Sin embargo, se puede establecer que existe una buena repetibilidad en ambas mediciones. Se concluye que la digestión asistida por microondas resulta ser una buena alternativa a usar en el procesamiento químico de muestras de catalizadores industriales. Mientras que los resultados obtenidos para ambos metales (0,21% de Pd y 0,31% de Pt) entran en el rango de los valores esperados para este tipo de catalizadores.

Palabras claves: catalizadores, paladio, platino, microondas, FAAS

USE OF MICROWAVE ASSISTED DIGESTION IN THE QUANTITATIVE DETERMINATION OF PD AND PT IN INDUSTRIAL CATALYSTS

ABSTRACT This report presents the use of the microwave-assisted digestion technique using the MARSTM 2 microwave digester for the subsequent quantitative determination of palladium (Pd) and platinum (Pt) in industrial catalysts. This

RICHARD HENRÍQUEZ¹, EUCLIDES VELAZCO¹
Laboratorio de ensayos, Servolab Overseas, Inc., Puerto Ordaz, Venezuela
dirlab@servolab.com.ve

method shows the advantage of reducing the digestion time of the samples when using microwaves compared to digestion in open containers. Microwave-assisted digestion of real samples of industrial Pd and Pt catalysts was performed. Quantification of the analytes in the solutions of the digestates was performed by flame atomic absorption spectrometry (FAAS) using a NovAA 800D spectrometer. Analysis of the results showed that the standard deviations for the Pd and Pt measurements are 10 and 132 ppm, respectively. However, it can be established that there is good repeatability in both measurements. It is concluded that microwave-assisted digestion turns out to be a good alternative to use in the chemical processing of industrial catalyst samples. While the results obtained for both metals (0.21% Pd and 0.31% Pt) fall within the range of values expected for this type of catalysts.

Key words: catalysts, palladium, platinum, microwave, FAAS

INTRODUCCIÓN

En la industria automotriz los metales Pt y Pd (y Rh) son una herramienta utilizada para reducir la emisión de gases contaminantes liberados por el motor de combustión, tales como el monóxido de carbono (CO), hidrocarburos no quemados durante la combustión (HC) y óxido de nitrógeno (NO_x). Estos platinoides son depositados sobre alúmina (Al_2O_3), cordierita ($2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$) o una solución sólida de Al_2O_3 - $\text{CeO}_{0.2}\text{Zr}_{0.8}\text{O}_2$, entre otros soportes, los cuales trabajan en conjunto para transformar estas especies gaseosas en especies menos contaminantes, tales como CO en CO_2 , HC en CO_2 y H_2O , y NO_x en N_2 (NAVARRO-ESPINOZA ET AL. 2022). El contenido de estos platinoides en este tipo de catalizadores es de alrededor de 0,1-0,3% en masa (OMRANI ET AL. 2019). Los procesos de control de los catalizadores industriales en la industria química requieren una respuesta rápida en los análisis de las muestras enviadas al laboratorio para la cuantificación del Pd y Pt. La aplicación de un método que permita minimizar el tiempo de respuesta de los reportes de análisis del contenido de estos metales en los catalizadores, de tal manera que los procesos de usos del mismo al determinar su calidad se agilicen mucho más. Una de las etapas en los ensayos de laboratorio que requiere de una apreciable inversión de tiempo para obtener un resultado en los análisis es la etapa de digestión.

A pesar de la existencia de muchos métodos de digestión, la técnica analítica tradicional

utilizada en muchos laboratorios de ensayos es la digestión ácida en envase abierto. Este método puede involucrar lapsos de tiempo que pueden oscilar entre las 2 y 3 horas para que una muestra, con un mínimo 10 g de masa, complete la digestión y la disolución de metales pesados, tales como Pd y Pt. Los análisis de estos elementos de manera individual siguen determinadas normas internacionales. Para Pd existe la norma ISO 11490:2023 *Jewellery and precious metals — Determination of palladium — Gravimetry using dimethylglyoxime* y la norma ISO 11495:2019 *Jewellery and precious metals — Determination of palladium in palladium alloys — ICP-OES method using an internal standard element*. Mientras que para Pt se siguen las normas ISO 11210:2023 *Jewellery and precious metals — Determination of platinum — Gravimetry using ammonium chloride* e ISO 11494:2019 *Jewellery and precious metals — Determination of platinum in platinum alloys — ICP-OES method using an internal standard element*. Otras normas involucran el análisis de ambos elementos por la técnica de ICP-OES, tal como la norma ISO 15093:2020 *Jewellery and precious metals — Determination of high purity gold, platinum and palladium — Difference method using ICP-OES*. Sin embargo, estas normas aplican principalmente para joyerías y afines. Otra norma establece directrices para el análisis de elementos trazas (incluidos Pd y Pt) en calidad de suelos, tal como la ISO 16965:2013 *Soil quality — Determination of trace elements using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS)*. Siendo los catalizadores industriales especies metálicas, sales o

complejos del metal depositados sobre una base inerte, principalmente alúmina, los mismos se constituyen como un tipo de muestra que no sigue una norma de análisis en específico. En ese sentido, se requiere llevar a cabo los análisis que permitan dar una respuesta eficiente y confiable para elaborar un reporte del contenido de Pd y Pt presentes en las muestras a analizar.

Este reporte presenta un proceso rápido de digestión de muestras de catalizadores industriales de Pd y Pt asistido por microondas para su cuantificación por espectrometría de absorción atómica de llama (FAAS).

MATERIALES Y MÉTODOS

Instrumentación

Un digestor de microondas CEM MARS 2 (**Fig. 1a**) fue utilizado para digerir las muestras. Este equipo está provisto de envases de teflón MARSXpress, los cuales cuentan con un sistema de ventilación y resellado, que permite liberar los gases generados dentro del envase sin perjuicio de la muestra durante la digestión y que previene la generación de altas presiones dentro del envase sellado. Estos envases se ubican en una placa giratoria de 16 posiciones, la cual se coloca dentro del equipo para la digestión.



Figura 1. (a) Digestor de microondas MARS 2.

Preparación de la muestra

Para la aplicación del método fueron empleadas soluciones patrones de 1000 mg/l de Pd y Pt, a partir de estas soluciones fueron preparadas soluciones madres de 100 ml de cada analito para elaborar curvas de calibración de 5 puntos automatizado con el FAAS. El método pre-instalado "Copper Ore™" del MARS 2 en la opción One Touch™ Methods fue utilizado, que comprendían las siguientes condiciones de preparación de muestra: 0,5 g de muestra de los catalizadores (**Fig. 2**) y 10 ml de agua regia (3:1 de HCl:HNO₃). Un total de 9 muestras de catalizadores para el análisis de Pd y 10 muestras para el análisis de Pt fueron utilizadas, con la finalidad de evaluar la repetibilidad del método. Las muestras fueron sometidas a ataque químico con agua regia en los envases de teflón del digestor, con alrededor de 15 minutos de pre-digestión antes de cerrarlos. Posteriormente, colocados en la placa giratoria y ubicados en el MARS 2 y sometidos al proceso de digestión, según el método seleccionado. La **Tabla 1** muestra las condiciones instrumentales del método.

Análisis

El contenido de Pd y Pt en las muestras fue determinado por FAAS con un equipo marca Analytik Jena, modelo NovAA 800D (**Fig. 1b**). En la **Tabla 2** son listadas las condiciones instrumentales del espectrómetro para cada elemento.



Figura 1. (b) Espectrómetro de absorción atómica NovAA 800F.

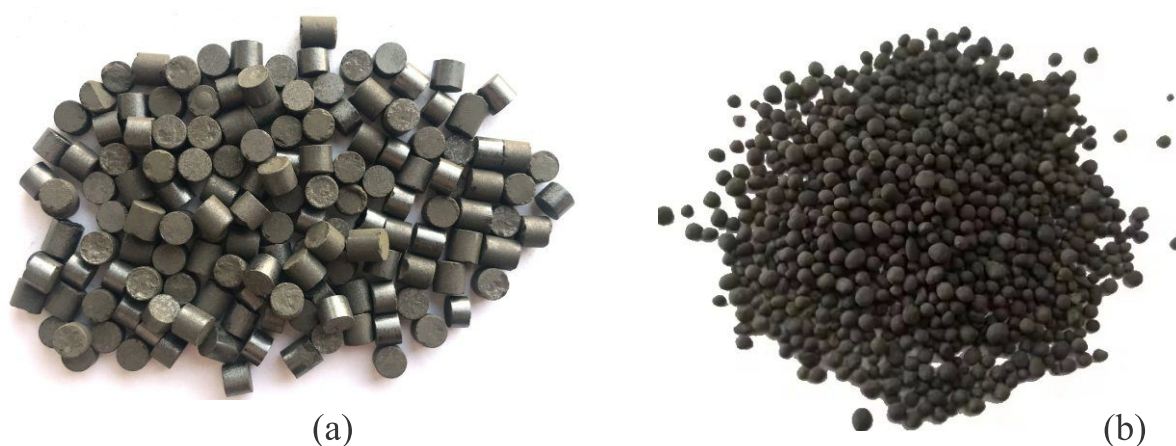


Figura 2. a) Catalizador de paladio, b) Catalizador de platino.

Tabla 1. Condiciones instrumentales del método pre-instalado “Copper Ore” en el MARS 2 utilizado tanto para catalizadores d Pd como para catalizadores de Pt.

Parámetro	Ajuste
Etapas	1
Potencia (W)	290 – 1440
Rampa de tiempo (min)	20:00
Tiempo de mantenimiento (min)	10:00
Temperatura (°C)	200

Tabla 2. Parámetros del espectrómetro de absorción atómica para la medición de Pd y Pt.

Parámetro	Ajuste	
	Pd	Pt
Analito	Acetileno/Aire	Acetileno/Aire
Llama	Acetileno/Aire	Acetileno/Aire
Longitud de onda (nm)	247,6	265,9
Corriente de la lámpara (mA)	6	6
Slit (nm)	0,5	0,5
Corrección de fondo	Lámpara de D ₂	Lámpara de D ₂
Flujo de aspiración (ml/min)	5	5
Tiempo de integración (s)	5	5
Numero de integraciones (N°)	3	3

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

La **Figura 3** muestra los gráficos de temperatura y potencia obtenidos del digestor de microondas MARS 2 para el método aplicado, lo que permite monitorear, en tiempo real, la evolución de ambos parámetros en el equipo durante la digestión de muestras de los catalizadores industriales de Pd y de Pt. Todo el

proceso de digestión se ejecutó en un lapso de tiempo de 30 minutos, que es más corto que el lapso que puede llevar una digestión en envase abierto.

La **Tabla 3** muestra los resultados obtenidos por FAAS tanto para Pd como Pt en los catalizadores. En el caso de Pd, observamos un promedio de 2105 ppm (0,21%) y una desviación estándar de 10 ppm. A su vez, en la **Fig.**

4(a) puede visualizarse el gráfico de cajas y bigotes con los valores de los 5 números, el rango de valores máximo y mínimo va de 2120 hasta 2090, sabiendo que los bigotes del gráfico representan la varianza esperada, y representándose los valores cuartiles respectivos al 25-50 (mediana) y 75%.

Para el caso de los resultados obtenidos por FAAS para Pt (Tabla 3), el promedio de las

mediciones fue de 3147 ppm (0,31%), con una desviación estándar de 132 ppm. A su vez, en el gráfico de cajas y bigotes [Fig. 4(b)], el rango de valores máximo y mínimo va de 3012 hasta 2090. Comparando los resultados promedios obtenidos para ambos catalizadores hay menos desviación en la determinación de Pd que de Pt en los catalizadores; sin embargo, los valores para ambos elementos presentan una buena repetitividad.

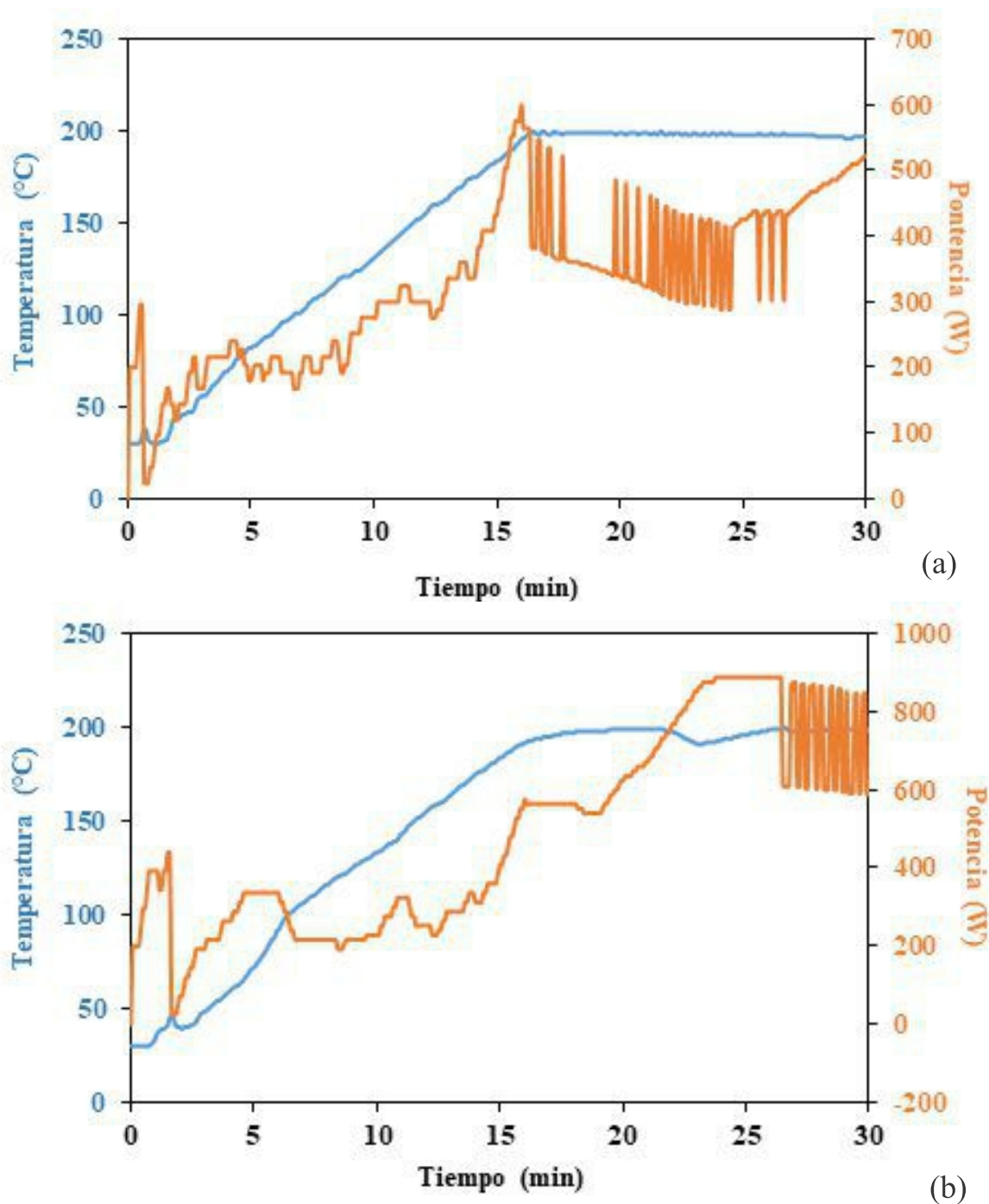


Figura 3. Grafico del comportamiento de la temperatura y potencia durante la digestión en el MARS 2 de: a) Pd y b) Pt.

CONCLUSIONES

Los resultados obtenidos demuestran que la digestión asistida por microondas permite obtener resultados repetibles en la cuantificación de los analitos Pd y Pt en muestras de catalizadores, minimizando consumibles y parámetros, tales como el consumo de reactivos y el tiempo de respuesta. Esto hace que

la digestión asistida por microondas sea una excelente alternativa como método de laboratorio para los controles de los procesos industriales de los catalizadores, permitiendo arrojar resultados repetibles en las determinaciones por FAAS. Los resultados obtenidos para Pd (0,21%) y Pt (0,31%) entran en el rango de concentración reportados para este tipo de catalizadores (0,1-0,3%).

Tabla 3. Resultados obtenidos en el análisis de Pd y Pt por FAAS.

N°	Concentración (ppm)	
	Pd	Pt
1	2116	3012
2	2102	3050
3	2108	3162
4	2090	3212
5	2100	3266
6	2096	2870
7	2120	3277
8	2112	3273
9	2100	3164
10	-	3180
Desviación estándar	10	132
Número de muestras	9	10
Promedio	2105	3147

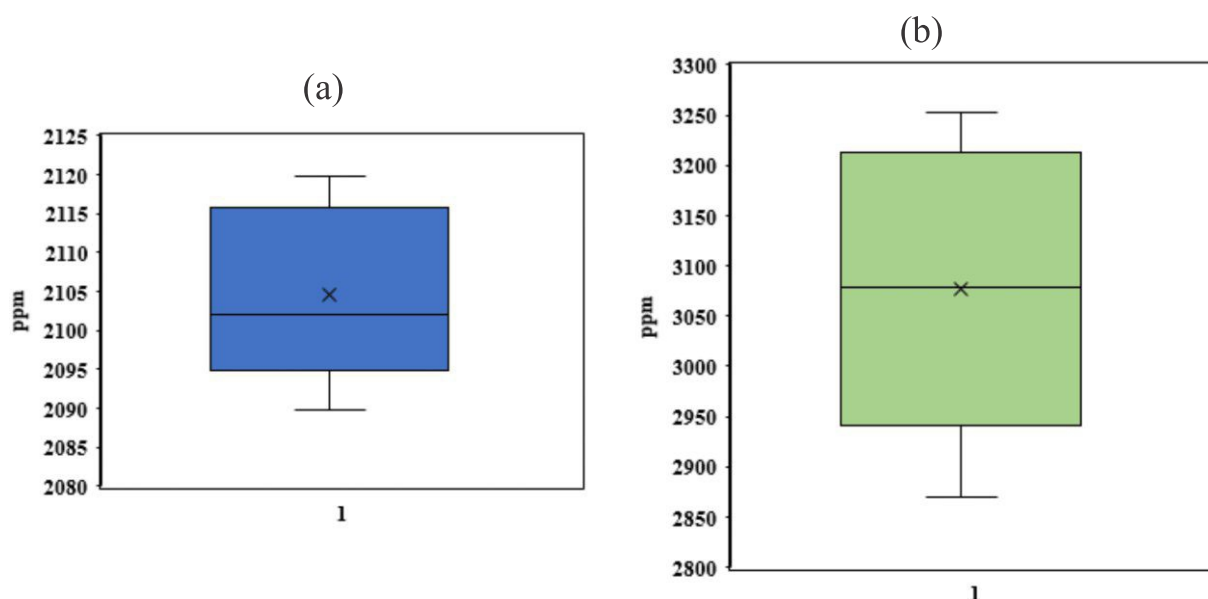


Figura 4. Gráfico de cajas y bigotes de los resultados por FAAS de: (a) Pd y (b) Pt.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

ISO 11210:2023 Jewellery and precious metals - Determination of platinum - Gravimetry using ammonium chloride.

ISO 11490:2023 Jewellery and precious metals - Determination of palladium - Gravimetry using dimethylglyoxime.

ISO 11494:2019 Jewellery and precious metals - Determination of platinum in platinum alloys - ICP-OES method using an internal standard element.

ISO 11495:2019 Jewellery and precious metals - Determination of palladium in palladium alloys - ICP-OES method using an internal standard element.

ISO 15093:2020 Jewellery and precious metals - Determination of high purity gold, platinum and palladium - Difference method using ICP-OES. Sin embargo, estas normas aplican principalmente para joyerías y afines.

ISO 16965:2013 Soil quality - Determination of trace elements using inductively coupled plasma mass spectrometry (ICP-MS).

NAVARRO-ESPINOZA S., MEZA-FIGUEROA D., PEDROZA-MONTERO M. Y SOTO-PUEBLA D. 2022. Catalizadores de tres vías: historia, funcionamiento y ventajas ambientales. *Epistemos (Sonora)*. 16(33): 99-105. <https://doi.org/10.36790/epistemos.v16i33.240>

OMRANI M., GORIAUX M., LIU Y., MARTINET S., JEAN-SORO L. & RUBAN V. 2019. Platinum group elements study in automobile catalysts and exhaust gas samples. *Environ. Pollut.* 113477. <https://doi.org/10.1016/j.envpol.2019.113477>