

# **ESCUELA POLITÉCNICA NACIONAL**

**FACULTAD DE INGENIERÍA CIVIL Y AMBIENTAL**

**ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE METALES DE  
CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS DE VEHÍCULOS  
MEDIANTE PROCESOS HIDROMETALÚRGICOS**

**PROYECTO PREVIO A LA OBTENCIÓN DEL TÍTULO DE INGENIERO  
AMBIENTAL**

**JORGE BLADIMIR MENA CARRERA**

jorge.mena@epn.edu.ec

**DIRECTORA: Ph.D. DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA**

diana.endara@epn.edu.ec

**CODIRECTORA: Ph.D. ANA LUCÍA BALAREZO AGUILAR**

ana.balarezo@epn.edu.ec

**Quito, julio de 2020**

## DECLARACIÓN

Yo, Jorge Bladimir Mena Carrera, declaro bajo juramento que el trabajo aquí descrito es de mi autoría; que no ha sido previamente presentada para ningún grado o calificación profesional; y, que he consultado las referencias bibliográficas que se incluyen en este documento.

A través de la presente declaración cedo mis derechos de propiedad intelectual correspondientes a este trabajo, a la Escuela Politécnica Nacional, según lo establecido por la Ley de Propiedad Intelectual, por su Reglamento y por la normatividad institucional vigente.

---

**JORGE BLADIMIR MENA CARRERA**

## CERTIFICACIÓN

Certificamos que el presente trabajo fue desarrollado por Jorge Bladimir Mena Carrera, bajo nuestra supervisión.

\_\_\_\_\_  
PhD. DIANA ENDARA DRANICHNIKOVA

**DIRECTORA DEL PROYECTO**

\_\_\_\_\_  
PhD. ANA LUCÍA BALAREZO AGUILAR

**CODIRECTORA DEL PROYECTO**

## AUSPICIO

La presente investigación contó con el auspicio financiero del Proyecto PII-DEMEX-2020-01 “*Valorización de catalizadores usados de automóviles*” de la Escuela Politécnica Nacional, que se ejecuta en el Departamento de Metalurgia Extractiva.

## AGRADECIMIENTOS

A Dios; por cuidar de mi familia, por haberme permitido conocer personas extraordinarias a lo largo de este tiempo y sobre todo por mantener viva la ilusión de ser un profesional.

A mis padres; por su confianza e inagotable paciencia. Por el apoyo brindado y el sacrificio realizado a lo largo de estos años con el único objetivo de ver a sus hijos alcanzar una profesión. A Franklin, por todo el tiempo que estuvimos juntos y nuestros logros alcanzados.

A la familia: Lastra, Ayala y Estrella, quienes me abrieron las puertas de sus hogares y siempre fueron un apoyo incondicional.

A Diego, Edwin, Jessy y Joha, amigos entrañables quienes estuvieron desde el inicio de esta aventura. A M.J quién de una forma u otro cambio el rumbo de mi vida y por lo cual siempre estaré agradecido.

A mi grupo de amigos; “Los Conitos”; Pao, Guiss, Ally, Gianni, Mayrita, Paúl, Kevin, Negro, Cachetes por todas las experiencias a lo largo de la carrera, por su invaluable amistad y por todos los momentos que compartimos juntos.

Allysita gracias por aparecer como ese gran regalo que la vida nos da, por compartir gratos e inolvidables momentos, los llevaré guardados en mi corazón.

A mis compañeros de promoción Meli, Michu, Darwin, Tacu, Joss, Humbold, por todos nuestros momentos dentro y fuera de las aulas.

A mi gente del fútbol; Juan, Alex, Flavio, León, Yorman, Quiñonez, Osito por todas las horas de entrenamientos y los partidos de fútbol en los cuales compartimos y también en los que nos enfrentamos.

A mi directora, Ph.D. Diana Endara un agradecimiento especial por su guía a lo largo de este proyecto. El tiempo me ha mostrado que no todo el mundo tiene la gran suerte de encontrar como tutor a alguien que además de ser un sobresaliente profesional, sea también una excelente persona.

A mi codirectora; Ph.D. Ana Lucía Balarezo por el valioso aporte realizado a este proyecto, además un sincero agradecimiento por todo el conocimiento impartido en el transcurso de la carrera.

Al DEMEX, gracias por la oportunidad de hacer ciencia junto a ustedes. Al Ph.D. Ernesto de la Torre, Eddy Pazmiño, Alicia Guevara, a la Inge Eve, Verito, Kleber, Sebas y a mis compañeros tesisistas Yuli, Liz, Vero, Belén, Santi, Freddy, Wilmer, Xime por todas las horas compartidas en la ejecución de nuestros proyectos.

## DEDICATORIA

A todas las personas que confiaron en mí, familiares y amigos, quienes forman parte importante de mi vida, en especial a mis padres, Jorge Mena y Gloria Carrera por su inagotable esfuerzo y dedicación.

Y de forma muy especial quiero dedicar este trabajo a dos personas; Zoila y Aida Mena, quienes, a pesar de su constante motivación, no alcanzaron a ver el final de este proyecto, para ustedes, a quienes recuerdo con mucho cariño.

## CONTENIDO

CAPÍTULO 1 INTRODUCCIÓN.....	1
1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA .....	1
1.2 ANTECEDENTES .....	3
1.3 OBJETIVOS .....	6
1.3.1 OBJETIVO GENERAL .....	6
1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
1.4 ALCANCE .....	7
1.5 JUSTIFICACIÓN .....	8
CAPÍTULO 2 MARCO TEÓRICO.....	10
2.1 EL CONVERTIDOR CATALÍTICO .....	10
2.1.1 TIPOS DE SISTEMAS .....	11
2.1.2 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO .....	13
2.1.3 PARTES DEL CONVERTIDOR CATALÍTICO .....	14
2.1.4 CARACTERÍSTICAS DEL MONOLITO CERÁMICO .....	16
2.1.5 POSIBLES DAÑOS QUE PUEDE SUFRIR EL CONVERTIDOR CATALÍTICO.....	18
2.1.6 LÍMITES DE EMISIONES Y NORMATIVA VEHICULARES .....	20
2.2 METALES DEL GRUPO PLATINO (PGMs) Y TIERRAS RARAS (RE) EN LA INDUSTRIA .....	26
2.2.1 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN .....	27
2.2.2 APLICACIONES INDUSTRIALES DE LOS PGMs .....	27



2.2.3 TIERRAS RARAS EN LA INDUSTRIA .....	28
2.2.4 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN Y PROCESAMIENTO DE TIERRAS RARAS .....	30
2.2.5 APLICACIONES INDUSTRIALES DE LAS TIERRAS RARAS.....	31
2.2.6 APLICACIONES DEL ÓXIDO DE CERIO (CeO <sub>2</sub> ) EN CONVERTIDORES CATALÍTICOS DE VEHÍCULOS.....	33
2.3 TÉCNICAS DE RECUPERACIÓN DE METALES DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS .....	35
2.3.1 MÉTODOS PIROMETALÚRGICOS PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS .....	36
2.3.2 MÉTODOS HIDROMETALÚRGICOS UTILIZADOS EN LA RECUPERACIÓN DE METALES DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS.....	37
2.3.3 LIXIVIACIÓN DEL MONOLITO CERÁMICO .....	38
2.3.4 RECUPERACIÓN DE PGMs Y Ce MEDIANTE LIXIVIACIONES ÁCIDAS USANDO H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> COMO AGENTE OXIDANTE .....	39
2.3.5 CEMENTACIÓN DE PGMs LUEGO DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN ...	40
2.3.6 PRECIPITACIÓN QUÍMICA PARA RETIRAR EL CERIO DE LA SOLUCIÓN .....	41
2.3.7 POSIBLE UTILIZACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS DEL PROCESO HIDROMETALÚRGICO PARA LA RECUPERACIÓN DE PGMs Y EL CERIO ..	44
CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA.....	45
3.1 RECOLECCIÓN DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS DE VEHÍCULOS .....	45
3.2 DESENSAMBLADO DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS .....	45

3.3 DESINTEGRACIÓN MECÁNICA DE LA MUESTRA .....	46
3.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS DE VEHÍCULOS.....	47
3.4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS .....	48
3.4.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS .....	50
3.4.3 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS .....	53
3.5 EVALUACIÓN MEDIANTE PRUEBAS HIDROMETALÚRGICAS PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS DE VEHÍCULOS .....	54
3.5.1 RECUPERACIÓN DE METALES MEDIANTE LIXIVIACIONES ÁCIDAS .....	54
3.6 PROCESOS PARA RETIRAR LOS PGMs Y EL Ce DE LA SOLUCIÓN FUERTE.....	57
3.6.1 EVALUACIÓN DEL PROCESO PARA LA CEMENTACIÓN DE PGMs.....	57
3.6.2 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PRECIPITACIÓN DE SULFATO DE CERIO .....	58
CAPÍTULO 4 RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....	60
4.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MINERÁLOGICA DE CATALIZADORES USADOS DE VEHÍCULOS.....	60
4.1.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS .....	60

4.1.2 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS .....	65
4.1.3 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS .....	71
4.2 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN EN MEDIO ÁCIDO PARA LA RECUPERACIÓN DE PGMs y Ce DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS DE VEHÍCULOS .....	72
4.2.1 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN .....	72
4.3 EVALUACIÓN DE LOS PROCESOS DE RECUPERACIÓN DE PGMs Y EL Ce A PARTIR DE LA SOLUCIÓN FUERTE .....	80
4.3.1 CEMENTACIÓN DE PGMs MEDIANTE EL USO DE POLVO DE ALUMINIO .....	80
4.3.2 RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PRECIPITACIÓN DE SULFATO DE CERIO .....	82
4.4 BALANCE DE MASA Y ENERGÍA.....	86
4.4.1 CONSUMO ENERGÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE PGMs Y Ce.....	87
CAPÍTULO 5 CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	90
5.1 CONCLUSIONES .....	90
5.2 RECOMENDACIONES .....	92
BIBLIOGRAFÍA.....	94
ANEXOS.....	102

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 2.1:</b> Esquema de funcionamiento del catalizador .....	10
<b>Figura 2.2:</b> Catalizador de oxidación (dos vías).....	12
<b>Figura 2.3:</b> Catalizador de oxidación – reducción (tres vías).....	12
<b>Figura 2.4:</b> Partes del convertidor catalítico.....	15
<b>Figura 2.5:</b> Ubicación del convertidor catalítico .....	15
<b>Figura 2.6:</b> Diferente forma y tamaño de los monolitos cerámicos.....	17
<b>Figura 2.7:</b> Monolito metálico.....	18
<b>Figura 2.8:</b> Prueba de funcionamiento del convertidor catalítico .....	19
<b>Figura 2.9:</b> Método de procesamiento de tierras raras .....	31
<b>Figura 2.10:</b> Aplicaciones industriales de las tierras raras.....	32
<b>Figura 2.11:</b> El óxido de cerio en catálisis .....	33
<b>Figura 2.12:</b> Convertidores catalíticos almacenados que han sido retirado de los vehículos.....	36
<b>Figura 3.1:</b> Proceso de apertura de la carcasa del convertidor catalítico para la obtención del monolito.....	46
<b>Figura 3.2:</b> Metodología para la recuperación de metales del catalizador usado mediante lixiviación ácida.....	47
<b>Figura 3.3:</b> Equipo Tescan .....	53

<b>Figura 3.4:</b> Reactor autoclave usado en la lixiviación de PGMs.....	57
<b>Figura 4.1:</b> Análisis granulométrico de la muestra pulverizada del catalizador ....	60
<b>Figura 4.2:</b> Fotografía de la superficie del doré de la muestra 1 del catalizador usado mediante microscopía electrónica de barrido: a) superficie del doré b) mapeo químico de la superficie.....	69
<b>Figura 4.3:</b> Influencia de la concentración de HCl en la lixiviación de PGMs y el Ce (1 % de sólidos, tiempo de lixiviación de 12 h, Temperatura 80 °C, 0.5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 500 rpm). ....	73
<b>Figura 4.4:</b> Influencia del porcentaje de sólidos en la recuperación de PGMs y Ce ([HCl]= 6 M, tiempo de lixiviación de 12 h, Temperatura 80 °C, 0.5 ml H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 500 rpm) .....	74
<b>Figura 4.5:</b> Influencia del tiempo en la lixiviación de PGMs y Ce ([HCl] = 6 M, 2,5 % porcentaje de sólidos, Temperatura= 80 °C, 0.5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 500 rpm).....	76
<b>Figura 4.6:</b> Influencia de la temperatura en la lixiviación de PGMs y Ce ([HCl] = 6 M, 2,5 % porcentaje de sólidos, tiempo de lixiviación de 8h 0.5 mL H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> , 500 rpm) .....	77
<b>Figura 4.7:</b> Influencia de la concentración de polvo de aluminio para la recuperación de PGMs (pH=1, tiempo de cementación de 30 min) .....	80
<b>Figura 4.8:</b> Registro fotográfico del proceso de cementación realizado para la precipitación de PGMs .....	81
<b>Figura 4.9:</b> Influencia de la concentración de Na <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> para la precipitación de Ce (tiempo de agitación de 15 min, 2 mL H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> (98 % v/v), 200 rpm) .....	82
<b>Figura 4.10:</b> Precipitado del proceso de obtención de sulfato de cerio .....	83

<b>Figura 4.11:</b> Mapeo químico del precipitado.....	85
<b>Figura 4.12:</b> Mapeo químico de cada metal precipitado .....	85
<b>Figura 4.13:</b> Diagrama de bloques del proceso de obtención de PGMs y Ce.....	89
<b>Figura 5.1:</b> Análisis granulométrico de la muestra pulverizada del catalizador.....	105
<b>Figura 5. 2:</b> Análisis granulométrico del catalizador pulverizado .....	107
<b>Figura 5.3:</b> Análisis granulométrico del catalizador pulverizado .....	109
<b>Figura 5.4:</b> Análisis granulométrico del catalizador pulverizado .....	111
<b>Figura 5.5:</b> Condiciones de operación del ensayo BET para el catalizador usado .....	113
<b>Figura 5.6:</b> Isoterma de adsorción-desorción del catalizador usado .....	114
<b>Figura 5.7:</b> Datos del área superficial, volumen y tamaños de poro del catalizador usado .....	115
<b>Figura 5.8:</b> Condiciones de operación del ensayo BET para el catalizador usado .....	116
<b>Figura 5.9:</b> Isoterma de adsorción-desorción del catalizador usado .....	117
<b>Figura 5.10:</b> Datos del área superficial, volumen y tamaños de poro del catalizador usado .....	118
<b>Figura 5.11:</b> Análisis químico de la muestra 1 mediante análisis MEB.....	128

<b>Figura 5.12:</b> Análisis cuantitativo de la muestra 1 del convertidor catalítico usado .....	128
<b>Figura 5.13:</b> Análisis químico de la muestra 2 mediante análisis MEB .....	129
<b>Figura 5.14:</b> Análisis cuantitativo de la muestra 2 del convertidor catalítico usado .....	130
<b>Figura 5.15:</b> Análisis químico de la muestra 3 mediante análisis MEB.....	131
<b>Figura 5.16:</b> Análisis cuantitativo de la muestra 3 del convertidor catalítico usado .....	131
<b>Figura 5.17:</b> Análisis químico de la muestra 4 mediante análisis MEB .....	132
<b>Figura 5.18:</b> Análisis cuantitativo de la muestra 4 del convertidor catalítico usado .....	133
<b>Figura 5.19:</b> Mapeo químico elemental del precipitado de cerio.....	161
<b>Figura 5.20:</b> Mapeo químico de cada metal precipitado .....	161
<b>Figura 5.21:</b> Análisis cuantitativo del precipitado de cerio .....	162
<b>Figura 5.22:</b> Balance de masa en la etapa de lixiviación .....	166
<b>Figura 5.23:</b> Balance de masa para la etapa de cementación de PGMs.....	166
<b>Figura 5.24:</b> Balance de masa para la precipitación del cerio .....	167

## ÍNDICE DE TABLAS

<b>Tabla 2.1:</b> Tecnologías introducidas en cada etapa de la legislación sobre emisiones en Europa.....	21
<b>Tabla 2. 2:</b> Contenido de PGMs de convertidores catalíticos usados para vehículos al final de su vida útil .....	22
<b>Tabla 2.3:</b> Límites máximos de emisiones permitidos para fuentes móviles con motor de gasolina .....	23
<b>Tabla 2.4</b> Límites máximo de emisiones para fuente móviles con motor de gasolina (prueba dinámica)* a partir del año 200 (ciclos americanos) .....	23
<b>Tabla 2.5:</b> Límites máximos de emisiones para fuentes móviles con motor de gasolina (prueba dinámica), a partir del año 200 (ciclos europeos) .....	24
<b>Tabla 2.6:</b> Límite de emisiones para vehículos a diésel prueba estática .....	24
<b>Tabla 2.7:</b> Límites máximo de emisiones para fuentes móviles con motor de diésel (prueba dinámica)*, a partir del año 2000 (ciclos americanos) .....	25
<b>Tabla 2.8:</b> Límites máximo de emisiones para fuentes móviles con motor de diésel (prueba dinámica)*, a partir del año 2000 (ciclos europeos).....	26
<b>Tabla 2.9:</b> Clasificación de Tierras raras por ligera, media y pesada, basada en el peso atómico, así como en una medida de escasez relativa.....	29
<b>Tabla 3.1:</b> Peso del monolito cerámico por marca de vehículo.....	45



<b>Tabla 3.2:</b> Composición de la carga fundente para la determinación de la cantidad de platino, paladio y rodio en los catalizadores usados mediante ensayo al fuego .....	51
<b>Tabla 4.1:</b> $d_{80}$ de las muestras pulverizadas de los catalizadores .....	61
<b>Tabla 4.2:</b> Ensayos de fisisorción de $N_2$ por el método BET para las muestras pulverizadas de catalizadores .....	62
<b>Tabla 4.3:</b> Humedad, volátiles y cenizas en catalizadores .....	63
<b>Tabla 4.4:</b> Densidad real y aparente de las muestras de catalizadores.....	64
<b>Tabla 4.5:</b> Composición química elemental de los catalizadores por FRX .....	65
<b>Tabla 4.6:</b> Contenido de Pt, Pd y Rh mediante ensayo al fuego.....	68
<b>Tabla 4.7:</b> Resultado del análisis semicuantitativo del doré de la Muestra 4 (100x) usando el Analizador RX (MEB-TESCAN) .....	70
<b>Tabla 4.8:</b> Análisis mineralógico de los catalizadores.....	71
<b>Tabla 4.9:</b> Recuperación de PGMs y Ce mediante el uso de un reactor autoclave ( $[HCl]= 6 M$ , $0,5 mL H_2O_2$ , 2,5% de porcentaje de sólidos y una Temperatura de $150\text{ }^\circ C$ ).....	78
<b>Tabla 4.10:</b> Comparación de la recuperación PGMs y Ce luego de 4 h de lixiviación ( $[HCl]= 6 M$ , 2,5% porcentaje de sólidos, Temperatura de $150\text{ }^\circ C$ , $0.5 mL H_2O_2$ ) .....	79
<b>Tabla 4.11:</b> Análisis mediante Difracción de Rayos X del proceso para la precipitación del sulfato de cerio. ....	84
<b>Tabla 4.12:</b> Análisis semicuantitativo del precipitado para la obtención de Ce.....	86

<b>Tabla 4.13:</b> Ingreso de materia prima y reactivos a cada proceso para la recuperación de PGMs y Ce por catalizador .....	87
<b>Tabla 4.14:</b> Balance de energía y consumo energético del proceso de obtención de PGMs y Ce por catalizador .....	88
<b>Tabla 5.1:</b> Tabla de resultados de granulometría laser para la muestra 1 .....	104
<b>Tabla 5.2:</b> $d_{80}$ determinada para la muestra 1 .....	105
<b>Tabla 5.3:</b> Datos para la elaboración del gráfico .....	106
<b>Tabla 5.4:</b> $d_{80}$ para la Muestra 2 (Nissan) .....	107
<b>Tabla 5.5:</b> Datos para la elaboración del gráfico .....	108
<b>Tabla 5.6:</b> $d_{80}$ para la Muestra 3 (Haval) .....	109
<b>Tabla 5.7:</b> Datos para la elaboración del gráfico .....	110
<b>Tabla 5.8:</b> $d_{80}$ para la Muestra 4 ( Foton) .....	111
<b>Tabla 5.9:</b> Tratamiento de datos para el ensayo de densidad aparente .....	122
<b>Tabla 5.10:</b> Tratamiento de datos para en ensayo de determinación real .....	122
<b>Tabla 5.11:</b> Composición química elemental de los catalizadores usados .....	125
<b>Tabla 5.12:</b> Composición química elemental de los catalizadores usados .....	126
<b>Tabla 5.13:</b> Resultados de análisis cuantitativo de la muestra 1 del catalizador usado .....	129
<b>Tabla 5.14:</b> Resultados de análisis cuantitativo de la muestra 2 del catalizador usado .....	130

<b>Tabla 5.15:</b> Resultados de análisis cuantitativo de la Muestra 3 del catalizador usado .....	132
<b>Tabla 5.16:</b> Resultados de análisis cuantitativo de la muestra 4 del catalizador usado .....	133
<b>Tabla 5.17:</b> Análisis semicuantitativo del precipitado para la obtención de Ce .....	162

## ÍNDICE DE ANEXOS

<b>ANEXO 1</b> ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO .....	103
<b>ANEXO 2</b> ANÁLISIS BET (BRUNAUER EMMETT TELLER).....	112
<b>ANEXO 3</b> DETERMINACIÓN DE HUMEDAD, VOLÁTILES Y CENIZAS .....	119
<b>ANEXO 4</b> DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE Y DENSIDAD REAL DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS .....	121
<b>ANEXO 5</b> RESULTADOS DE ANÁLISIS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS X .....	124
<b>ANEXO 6</b> CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA MUESTRA 1 (CORSA) DEL CATALIZADOR USADO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB).....	127
<b>ANEXO 7</b> ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN: CONCENTRACIÓN DE HCL.....	134
<b>ANEXO 8</b> ENSAYOS PARA DETERMINAR EL PORCENTAJE DE SÓLIDOS .....	141
<b>ANEXO 9</b> ENSAYOS PARA DETERMINAR EL TIEMPO DE LIXIVIACIÓN.....	146
<b>ANEXO 10</b> ENSAYOS PARA DETERMINAR LA TEMPERATURA DE LIXIVIACIÓN .....	153
<b>ANEXO 11</b> CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL PRECIPITADO DE CERIO.....	160
<b>ANEXO 12</b> BALANCE DE MASA Y ENERGÍA EXPERIMENTO PILOTO .....	163

## SIMBOLOGÍA Y SIGLAS

**PGMs** Metales del Grupo del Platino

**RE** Rare Earths

**NO<sub>x</sub>** Óxidos de Nitrógeno

**AEADE** Asociación de Empresas Automotrices en el Ecuador

**Ni-MH** Níquel – Hidruro Metálico

**D2EHPA** Ácido di-etil hexil fosfórico

**FRX** Fluorescencia de Rayos X

**DRX** Difracción de Rayos X

**MEB** Microscopía Electrónica de Barrido

**EAA** Espectrofotometría de Absorción Atómica

**ICP** Plasma de Acoplamiento Inductivo

**EURO** Normas emitidas en la Unión Europea para el control de emisiones de vehículos

**EPA** Environmental Protection Agency

**NOMs** Normas Oficiales Mexicanas

**INEN** Instituto Ecuatoriano de Normalización

**LRE** Light Rare Earths

**MRE** Medium Rare Earths

**HRE** High Rare Earths

**REO** Rare Earths Oxide

**ppm** Partes por millón

**SX** Solvent Extraction

**VE** Vehículos Eléctricos

**VHE** Vehículos Híbridos Eléctricos

## RESUMEN

En el presente proyecto se estudió la recuperación de metales como: platino, paladio, rodio y cerio de convertidores catalíticos usados de vehículos, mediante una solución altamente oxidante de HCl - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>.

El primer paso consistió en recolectar los catalizadores en desuso, para su posterior apertura y obtención del monolito cerámico, el cual fue triturado y pulverizado para la caracterización inicial, donde se estableció: el tamaño de partícula, la porosidad, la densidad real y aparente. Mediante ensayo al fuego y fluorescencia de rayos X, se determinó el contenido de metales presentes. Finalmente, el análisis mineralógico reveló que el 95 % del monolito está compuesto por cordierita.

El segundo paso consistió en la lixiviación ácida del monolito pulverizado, en reactores batch de vidrio de 250 mL. Las variables del proceso de lixiviación fueron: la concentración de HCl (3, 6 y 12 M), el porcentaje de sólidos (1, 2,5 y 10 %) tiempo de lixiviación (4, 6, 8 y 12 h) y temperatura (25, 50, 60 y 80 °C); los parámetros que se mantuvieron constante durante el proceso fueron, el tamaño de partícula, la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> y la velocidad de agitación. Del licor lixiviado se procedió a la recuperación, por un lado, de los metales del grupo del platino, mediante cementación con polvo de aluminio y por otro lado del cerio, mediante precipitación con una solución de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

El contenido de metales en catalizadores usados de vehículos a gasolina, marca Corsa, Nissan y Haval, en promedio fue, 0.012, 0.045, 0.005 y 5.5 % de Pt, Pd, Rh y Ce, respectivamente. Mientras que, el contenido de metales en el catalizador usado de un vehículo a diésel fue, 0.030, 0.022, 0.005 y 0.02 % de Pt, Pd, Rh y Ce, respectivamente. Del proceso de lixiviación, las condiciones más favorables para la disolución de los metales fueron: concentración de HCl 6 M, sólidos 2,5 %, tiempo de

lixiviación 8h, y temperatura 80 °C, con recuperaciones del 100, 100, 94 y 86 %, para el Pt, Pd, Rh, y Ce, respectivamente.

Se estudió la purificación de los metales del grupo del platino presentes en el lixiviado mediante un proceso de cementación con polvo de aluminio, obteniendo una esponja de platino, paladio y rodio. Alcanzando una recuperación de 95 %Pd, 36 %Pt y 51 %Rh. Finalmente, para recuperar el cerio del lixiviado se añadió una solución de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , logrando una precipitación mayor al 99 %. Sin embargo, la formación de sulfato de cerio en el precipitado fue menor al 20 %, otros compuestos presentes en el precipitado fueron la halita y el sulfato de sodio en un 30 % respectivamente, óxido de cerio en un 20 % y sulfato hidratado de hidróxido de zirconio en un 10 %.

**Palabras clave:** convertidor catalítico, lixiviación ácida, tierras raras, Metales del Grupo del Platino.



## ABSTRACT

In this project, metals recovery such as platinum, palladium, rhodium and cerium, from used catalytic converters of gasoline and diesel vehicles was studied, by using a lixiviation process with a highly oxidizing solution of HCl - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> and a cementation-precipitation process to obtain the metals.

The used catalysts, were opened in order to obtain the ceramic monolith, which was crushed and pulverized for an initial characterization, where it was established: the particle size, the porosity, the real and apparent density. By a fire test and X-ray fluorescence analysis the metal content was determined. A mineralogical analysis revealed that 95% of the monolith is composed by cordierite.

The second step consisted in a leaching acid process of the pulverized monolith in 250 mL batch reactors. The leaching's variables in this process were: the concentration of HCl (3, 6 and 12 M), solids percentage (1, 2.5 and 10%), leaching time (4, 6, 8 and 12 h) and temperature (25, 50, 60 and 80 ° C); Particle size, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentration and the stirring speed were kept constant during the process. From the leached liquor, the platinum group metals were recovered, in one side, by cementation with aluminum powder and, in the other side, cerium, by precipitation with a solution of H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> and Na<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

In the used catalysts, of the gasoline vehicles, in brands like Corsa, Nissan and Haval, the average of the metal content was 0.012, 0.045, 0.005 and 5.5% of Pt, Pd, Rh and Ce respectively. Whereas, in the used catalyst of, the diesel vehicle, the metal content was 0.030, 0.022, 0.005 and 0.02% of Pt, Pd, Rh and Ce respectively. From the leaching process, the most favorable conditions for the dissolution of metals were: HCl concentration 6M, solids 2.5%, leaching time 8h, and temperature 80 ° C, with recoveries of 100, 100, 94 and 86 %, for Pt, Pd, Rh, and Ce, respectively.

The platinum group metals purification present in the leachate process was studied through a cementation process with aluminum powder, obtaining a platinum, palladium and rhodium sponge. Achieving a recovery of 95% Pd, 36% Pt and 51% Rh. Finally, the cerium recovery from the leachate, was made by adding a solution of  $\text{H}_2\text{SO}_4$  and  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ , achieving a greater precipitation than 99%. However, the cerium sulfate formation in the precipitate was less than 20%, other compounds present in the precipitate were halite and sodium sulfate in 30% respectively, cerium oxide in 20% and hydrated zirconium hydroxide sulfate in 10%.

**Keywords:** catalytic converter, acid leaching, rare earths, Platinum Group Metals.

## PRESENTACIÓN

El presente trabajo está compuesto de cinco capítulos, estructurados de la siguiente manera:

**Capítulo 1: Introducción.** - Se presenta el planteamiento del problema, el alcance, los objetivos y la justificación del proyecto.

**Capítulo 2: Marco Teórico.** – Se expone el fundamento teórico acerca de los convertidores catalíticos, reseña histórica, funcionamiento y clasificación. Además, describe la importancia de los metales del grupo del platino y de algunos elementos de las tierras raras en la industria y disponibilidad de estos recursos en el futuro. Finalmente, presenta la recuperación de estos metales de residuos como los catalizadores usados de vehículos.

**Capítulo 3: Metodología.** – Describe los procesos de desintegración mecánica utilizados para el acondicionamiento del material, para la caracterización física, química y mineralógica. Así también, se indican las condiciones experimentales, tanto de reactivos y equipos que se emplearon en el estudio.

**Capítulo 4: Resultados y discusión.** – Muestra los resultados obtenidos y se analizan los efectos de las variables como la concentración de ácido clorhídrico, porcentaje de sólidos, tiempo de lixiviación, temperatura y presión sobre la disolución de metales como el platino, paladio, rodio y cerio. También se presentan resultados del proceso de purificación de los metales del grupo del platino mediante la cementación con polvo de aluminio y la precipitación del cerio mediante el uso de sulfato de sodio. Por último, se presenta un balance de masa y energía donde se incluyen los flujos másicos obtenidos de la recuperación de metales mediante lectura de Espectrofotometría de Absorción Atómica, ICP, MEB y Difracción de Rayos X.

**Capítulo 5: Conclusiones y recomendaciones.** – Presenta las conclusiones obtenidas en función de los resultados observados en la investigación realizada y la perspectiva para futuros temas de investigación. Finalmente se adjuntan los respectivos anexos de los datos crudos recolectados en la investigación

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 PLANTEAMIENTO DEL PROBLEMA

El propósito de un catalizador o convertidor catalítico en el vehículo es reducir la emisión de gases nocivos que se producen por la quema de combustibles fósiles, tales como monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) y óxidos de nitrógeno (NOx). Durante el proceso catalítico, estos gases se convierten en nitrógeno (N<sub>2</sub>), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>) y agua (Bleiwass, 2013). El convertidor catalítico cuenta con una vida útil de alrededor de 80.000 km recorridos del vehículo, lo que equivale a un tiempo estimado de 5 años y su uso es obligatorio bajo un constante mantenimiento e incluso el cambio del mismo cuando las emisiones de gases contaminantes que salen al ambiente excedan los niveles establecidos por cada país (Eastern Catalytic Converters, 2009). A nivel mundial alrededor del 85 % de vehículos están equipados con al menos un convertidor catalítico. Estos vehículos incluyen autobuses, automóviles, camiones ligeros, pesados y motocicletas. En Estados Unidos por ley federal los convertidores catalíticos están obligados a instalarse en casi todos los vehículos de carretera a gasolina y diésel (Bleiwass, 2013).

Históricamente, el principal incentivo para el reciclaje de catalizadores ha sido los ingresos generados por la recuperación de metales preciosos como Pt, Pd y Rh. (Bleiwass, 2013). Sin embargo, la continua innovación tecnológica ha hecho que se involucren tierras raras (RE, por sus siglas en inglés) como el óxido de cerio y zirconio en su composición con el fin de aumentar la eficiencia de conversión de los gases nocivos que salen del escape. Por tanto, metales como el cerio se introducen en el circuito de reciclaje (Steinlechner & Antrekowitsch, 2013). Además, es importante mencionar que según Faisal, Atsuta, Daimon, & Fujie (2008), en el pasado los convertidores catalíticos en desuso eran desechados en vertederos provocando graves problemas ambientales debido a la cantidad de materiales peligrosos presentes en su composición. Los metales preciosos como el Pt, Pd y Rh que se

utilizan principalmente en convertidores catalíticos, también son utilizados para la elaboración de joyas, en la medicina, en la industria eléctrica y electrónica y han tenido una demanda creciente, a pesar de su poca abundancia natural en la corteza terrestre (Steinlechner & Antrekowitsch, 2015).

Steinlechner & Antrekowitsch (2015), afirman que el 55 % de paladio y platino de la producción mundial se utilizan en convertidores catalíticos para vehículos, en el caso del rodio es aún mayor, alrededor del 80 %. La recuperación primaria de estos metales requiere alrededor de 300-900 kg de mineral tratado para procesar 1 g de metales preciosos. En comparación con la recuperación primaria, el convertidor catalítico contiene aproximadamente 1 a 15 g de Pt, Pd y Rh, esto dependerá principalmente del tipo y tamaño del vehículo. Esto agregado al alto valor económico de los metales preciosos en los mercados, ha llevado a un creciente interés por recuperar estos metales (Bleiwas, 2013). En la actualidad se están desarrollando campañas en varios países para el reciclaje de catalizadores usados. Un claro ejemplo es la empresa A-1 Specialized Service & Supplies, Inc. que se encuentra en Croydon, Pennsylvania, principal recolector y procesador de convertidores catalíticos automotrices en el mundo (Bleiwas, 2013).

En la actualidad cada vehículo nuevo debe estar equipado con al menos un convertidor catalítico y según Press Europa (2019), la producción de vehículos a nivel mundial ya alcanza los 80 millones por año y se estima que para el 2024 supere los 100 millones. Esto implica que para el año 2030 aproximadamente existirán alrededor de 100 millones de catalizadores en todo el mundo para ser procesados mediante métodos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos, esto con el fin de recuperar la mayor cantidad de metales minimizando los efectos negativos ocasionados al ambiente.

En Ecuador el panorama es muy similar, según la Asociación de Empresas Automotrices del Ecuador AEADE (2018), la importación de vehículos ha aumentado de forma progresiva a través de los años. En el 2010 fue de 79.685 unidades mientras

que en el 2018 alcanzó los 101.416 vehículos a nivel nacional, aumentando más del 20 % el parque automotor en el país, lo que se traduce de forma directa en un aumento de convertidores catalíticos usados para su aprovechamiento del reciclaje luego de haber cumplido su ciclo de vida. La tendencia en todo el mundo es el aumento de la producción secundaria y la disminución progresiva de las producciones primaria (minería), esto principalmente por la reducción de los recursos naturales, cierre de muchas minas y el esfuerzo general por alcanzar altos niveles de recuperación de metales (Beltrán, 2012). Por tanto, se vuelve imperiosa la obtención de estos metales de fuentes secundarias como son los convertidores catalíticos usados, que contribuye a hacer el proceso menos costoso comparado con la recuperación primaria.

En ese contexto, esta investigación tiene como objetivo estudiar la posibilidad de recuperar los metales de los convertidores catalíticos usados, aplicando los principios hidrometalúrgicos. Se espera alcanzar los mayores porcentajes de recuperación y, por tanto, contribuir al reciclaje de estos metales, a la reutilización de estos en otras industrias que los requieran como materia prima y a disminuir la contaminación que generan los metales a los recursos agua, suelo, flora y fauna.

## **1.2 ANTECEDENTES**

Se han realizado varios estudios para lixiviar el monolito cerámico de catalizadores automotrices usados, alcanzando altos porcentajes de recuperación. Jha et al., (2013), afirma que existe un progresivo interés en la comunidad académica por estudiar la hidrometalurgia de metales preciosos en post de buscar alternativas amigables con el ambiente para el reciclaje de estos metales desde sus desechos. La recuperación del Pt, Pd y Rh de convertidores catalíticos gastados de vehículos, así como en la industria petroquímica se reporta desde el año 1986 mediante una ruta de procesamiento que incluía una autoclave con atmósfera controlada: sin oxígeno, usando ácido clorhídrico concentrado y óxido nítrico como agente oxidante. Aunque estos procesos presentan extracciones importantes de metales preciosos en tiempos cortos (2 h), los reactivos

empleados son muy peligrosos, específicamente el manejo de gases como NO<sub>x</sub> a temperaturas que sobrepasan los 70 °C (Torres, 2017).

En otro proceso empleado para la recuperación, se emplean ciclos de pretratamiento pirometalúrgico. Se realiza una calcinación oxidante a 500 °C por dos horas. Posteriormente se efectúa una calcinación reductora a través de una corriente gaseosa que contiene 5 % H<sub>2</sub> y 95 % N<sub>2</sub>. El material resultante se lixivía con HCl, AlCl<sub>3</sub> y con burbujeo continuo de cloro gaseoso a una temperatura que fluctúa entre 55 – 90 °C. Se obtienen recuperaciones superiores al 90 %. Sin embargo, el uso de cloro gaseoso lo hace completamente inviable desde el punto de vista ambiental (Nikoloski, 2015).

Varios investigadores han empleado agua regia para la disolución de PGMs, sin embargo, en el proceso se generan compuestos gaseosos como monóxido de nitrógeno (NO) que se considera nocivo para el ambiente (Upadhyay et al., 2013). Chen & Huang (2006) reportan una lixiviación con cianuro para catalizadores usados de vehículos a temperaturas y presiones elevadas. Recientemente se ha utilizado también una solución con yoduro para la lixiviación de Pt del catalizador gastado, ya que forma un complejo estable de yoduro de plata (Zanjani & Baghalha, 2009).

En la Escuela Politécnica Nacional se han realizado proyectos de titulación relacionados con la recuperación de PGMs a partir de catalizadores usados de vehículos. Pilco (2009), detalla la recuperación del Pt, Pd y Rh a partir de los catalizadores gastados de vehículos, mediante dos métodos de disolución. El primero es con ácido nítrico al 92 %. Obteniendo recuperaciones de 1,2 % Pt; 97,82 % Pd; y 0,9 % Rh. Mientras que, en el segundo método utilizó agua regia al 92 % logrando recuperaciones de 94,54 % Pt; 1,89 % Pd y 3,57 % Rh. Asimismo, Estrella (2015) en su proyecto de titulación denominado “Diseño de una planta hidrometalúrgica para la extracción de Pt, Pd y Rh de los catalizadores usados de los automóviles” reporta una recuperación del 82 % Pt; 92 % Pd y 100 % Rh, con la utilización de agua regia para la lixiviación de estos metales. Las mejores condiciones en la etapa de lixiviación fueron; HCl (10 mol/L) y HNO<sub>3</sub> (15 mol/L) en proporción 3 a 1 concentrado al 80 %.



En los últimos años se ha presentado una recuperación de tierras raras (Y, Eu, La, Ce, Tb, In), que han despertado gran interés y muchos trabajos científicos se han centrado en esta labor. El lantano y el cerio pueden ser recuperados de varios desechos industriales, tales como catalizadores gastados de la industria automotriz y petroquímica, así como también de pilas usadas de Ni-MH (níquel-hidruro metálico) (Innocenzi, Ferella, De Michelis, & Vegliò, 2015).

Recientemente Zhao et al., (2019), desarrollaron un proceso para la recuperación de cerio de convertidores catalíticos usados de vehículos, que consiste en una etapa de lixiviación con ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) (2mol/L) y ácido fluorhídrico (HF) (0,9 mol/L) a 70 °C por 4 h y 200 rpm. La recuperación de cerio de la solución se obtuvo por extracción con disolvente utilizando ácido di-etil hexil fosfórico (D2EHPA) (0,8 mol/L) y añadiendo  $KMnO_4$  con una concentración del 20 %. La cantidad recuperada de Ce fue de 85,54 % con una alta pureza.

Existen reportes de trabajos para la recuperación de otros elementos de (RE) como indio, itrio y europio de desechos electrónicos realizados en la Escuela Politécnica Nacional. Vargas (2017) realizó un estudio para recuperar indio a partir de pantallas de cristales líquidos desechadas. Sin embargo, no se reportan trabajos para la recuperación de cerio, lantano o zirconio; elementos de las tierras raras presentes en residuos como los catalizadores usados.

Es importante mencionar que, desde sus inicios en 1980; el principal incentivo para el reciclaje de convertidores catalíticos usados de vehículos ha sido la recuperación de PGMs. Sin embargo, con el transcurso del tiempo se han ido desarrollando procesos que no solo son más amigables con el ambiente y generen una menor cantidad de residuos, sino también procesos en los cuales se incluyen otros elementos de importancia estratégica en la industria, como son las tierras raras presente en la composición de los catalizadores.

Como ejemplo de lo mencionado, el presente trabajo busca la lixiviación no solo del platino, paladio y rodio. Sino que, agrega también al cerio en el circuito de lixiviación y posterior recuperación. Como alternativa para disminuir el impacto ambiental negativo que produce la utilización de agentes lixiviantes como el agua regia; de uso común en la industria, se plantea la posibilidad de utilizar ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno para la lixiviación de los metales en solución, disminuyendo en gran medida la emisión de vapores nocivos al ambiente.

Por último, a pesar de la variada composición química de los catalizadores, no se han reportados trabajos que promuevan la recuperación de elementos como el bario, calcio, fósforo, sodio, hierro, ytrio, lantano, zirconio. Esto debido principalmente a que los porcentajes en la composición en muchos casos son menores al 1 %, motivo por el cual resultan poco atractivos desde el punto de vista técnico y reducen de forma drástica la rentabilidad del proceso, debido al bajo costo que presentan estos elementos en el mercado de valores.

## **1.3 OBJETIVOS**

### **1.3.1 OBJETIVO GENERAL**

Estudiar la recuperación de metales de convertidores catalíticos usados de vehículos mediante procesos hidrometalúrgicos para ser reutilizados en distintas aplicaciones de la industria.

### **1.3.2 OBJETIVOS ESPECÍFICOS**

- Caracterizar los catalizadores de 4 marcas de vehículos mediante análisis de Fluorescencia de rayos X y ensayo al fuego para la comparación del contenido de metales al inicio en la separación de la muestra y al final en la obtención del material refinado.
- Recuperar los metales contenidos en el sustrato cerámico del convertidor

catalítico, mediante procesos de lixiviación con el uso de ácido clorhídrico en combinación con peróxido de hidrógeno y determinar la eficiencia del agente lixivante.

- Analizar las características del material resultante, el residuo luego de la lixiviación por Fluorescencia de rayos X, Difracción de rayos X, Absorción Atómica para determinar su composición.
- Determinar los porcentajes de recuperación de metales como platino, paladio, rodio y cerio mediante análisis por medio de Microscopía Electrónica de Barrido y Absorción Atómica para determinar la eficiencia del proceso.

## **1.4 ALCANCE**

El presente trabajo busca darle una alternativa de reciclaje a los catalizadores usados de vehículos que son desechados de mecánicas especializadas en análisis de gases debido a no cumplir los límites de emisión requeridos por la norma.

Una vez que cumplen con su ciclo de vida, muchos catalizadores son desechados en vertederos provocando un impacto negativo al ambiente debido a una gran cantidad de metales presentes en su composición. En el presente trabajo se utilizó HCl y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para la recuperación del platino, paladio, rodio y cerio presentes en la composición de los catalizadores usados, logrando disminuir en gran medida la emisión de gases nocivos que causan el uso de otros agentes lixiviantes como el agua regia. Para la recuperación de PGMs del licor de lixiviación se estudia el proceso de cementación con el uso de polvo de aluminio mientras que para retirar el cerio de la solución fuerte se estudia un proceso de precipitación con el uso de ácido clorhídrico y sulfato de sodio.

Por lo tanto, el alcance de esta investigación se centra en recuperar los PGMs y el cerio debido a la alta rentabilidad que presentan en el mercado, en especial los PGMs, así como la importancia que presentan las tierras raras en la industria energética.

## 1.5 JUSTIFICACIÓN

La gestión adecuada de residuos ha sido enmarcada como una solución técnica al final del proceso para la recolección y eliminación de residuos. Pero no es suficiente, el aumento en la producción hace que los recursos naturales vayan disminuyendo de forma progresiva, por lo que es necesario utilizar otros mecanismos como el reciclaje y la recuperación de metales de materiales secundarios que han cumplido su ciclo de vida (Jha et al., 2013).

En la actualidad es importante diseñar procesos que alcancen eficiencias óptimas de recuperación, disminuyendo en gran medida los impactos negativos que puedan ocasionar al ambiente. Una de las principales ventajas del proceso hidrometalúrgico realizado en este trabajo es la posibilidad de agregar al circuito, la recuperación de tierras raras como el óxido de cerio (Steinlechner & Antrekowitsch, 2015). Además, que el platino, el paladio y el rodio ya están separados sin la necesidad de un metal colector, logrando disminuir en gran medida el consumo de energía debido a no requerir de un refinado electrolítico; de consumo intensivo de energía. También el consumo de ácido es minimizado debido al circuito cerrado planteado en el proceso lo que agrega otro beneficio económico al mismo (Hagelüken, 2012).

Se estima recuperar de 1 a 4 g de metales preciosos por catalizador. El costo del catalizador usado en el mercado varía de 8 a 20 dólares americanos dependiendo del tamaño del catalizador. En el mercado de valores, el precio del platino o paladio fluctúa alrededor de \$ 40 dólares americanos/gramo, mientras que el rodio se coloca aproximadamente en \$ 75 dólares americanos/gramo (Matthey, 2018). Con relación al cerio, la cantidad utilizada en los distintos catalizadores es importante. Un estudio publicado por Bleiwas (2013), determinó que alrededor de 19000 toneladas métricas

de óxido de cerio se encuentran en convertidores catalíticos instalados en la flota de 250 millones de coches de carretera, camiones ligeros y pesados en uso en los Estados Unidos en 2010. Sin embargo, la cantidad de cerio utilizado en los convertidores catalíticos es confidencial, a pesar de esto, se han realizado estimaciones que afirman que el convertidor catalítico contiene en promedio 80 g de óxido de cerio (Bleiwas, 2013). Por tanto, es visible la rentabilidad que resulta del proceso la recuperación de estos metales por parte de catalizadores usados de vehículos

Además, el proceso planteado ofrece la posibilidad de operar en instalaciones a pequeña escala, dando la oportunidad para ampliar la cadena de procesos de distribuidores locales de catalizadores usados, en sitios donde los residuos o efluentes generados podrían causar problemas. Por lo tanto, este trabajo pretende entregar una nueva alternativa a las empresas recicladoras de metales en el Ecuador, para aprovechar la recuperación de platino, paladio, rodio y el cerio, la misma que puede ser integrada al sistema de gestión de residuos de cada empresa, para ser reutilizados nuevamente como materia prima en favor de la comunidad y el ambiente.

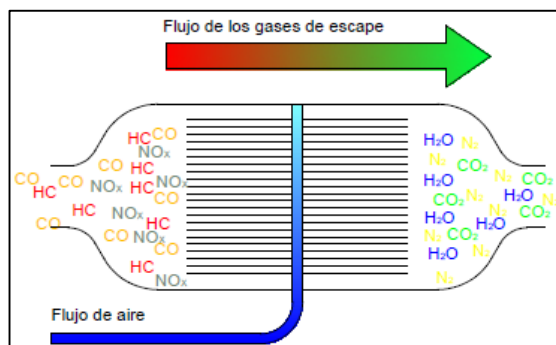
## CAPÍTULO 2

### MARCO TEÓRICO

#### 2.1 EL CONVERTIDOR CATALÍTICO

Eugene Houdry, ingeniero mecánico francés que vivía en los Estados Unidos, inventó el catalizador motivado por los resultados adversos de los primeros estudios sobre el smog publicados en 1950 en la ciudad de Los Ángeles. Houdry preocupado por el efecto negativo que ocasionaban en el aire los gases de escape de los automóviles, fundó la empresa Oxy-Catalyst, desarrollando convertidores catalíticos para vehículos con motores a gasolina. Sin embargo, su uso era limitado debido al envenenamiento que se producía en el catalizador por el uso de gasolina que incluía en su composición tetraetilo de plomo. En 1973 se crea el primer convertidor catalítico de producción desarrollado por John J. Mooney y Carl D Keith en la Engelhard Corporation situada en los Estados Unidos (Pardiwala, Patel, & Patel, 2016).

Como se observa en la Figura 2.1, el convertidor catalítico es un dispositivo diseñado para convertir químicamente los contaminantes CO, HC y NO<sub>x</sub> que salen del sistema de escape del vehículo en emisiones menos nocivas como H<sub>2</sub>O, CO<sub>2</sub> y N<sub>2</sub>, mediante reacciones de oxidación (CO y HC) y reducción (NO<sub>x</sub>) que se producen en el interior del catalizador (Bagwan & Satpute, 2017).



**Figura 2.1:** Esquema de funcionamiento del catalizador

Fuente: (Chanatasi, 2013)


Entre las diversas tecnologías que existen actualmente para reducir los niveles de emisión como mejoras en el diseño del motor, uso de combustibles alternativos, el tratamiento de los gases de escape o un mejor ajuste del proceso de combustión (Pardiwala et al., 2016), el convertidor catalítico continúa siendo la mejor alternativa para minimizar los contaminantes que emana el sistema de combustión de los automóviles propulsados por gasolina (Aberasturi, Pinedo, Ruiz De Larramendi, Ruiz De Larramendi, & Rojo, 2011). Mientras que el filtro de partículas de diésel y el convertidor catalítico de oxidación han resultado hasta ahora como las opciones más potenciales para controlar las emisiones de partículas de los vehículos propulsados por diésel (Pardiwala et al., 2016).

### **2.1.1 TIPOS DE SISTEMAS**

En la actualidad se utilizan dos tipos de convertidores catalíticos: catalizadores de oxidación (de dos vías) y catalizadores de oxidación – reducción (de tres vías) (Aberasturi et al., 2011) .

#### **2.1.1.1 Convertidores catalíticos de oxidación**

Este tipo de catalizadores, oxidan el CO y los hidrocarburos HC produciendo CO<sub>2</sub> y agua en presencia de platino y paladio (Ver la Figura 2.2). Existen algunos factores que influyen en la reacción catalítica, como la temperatura a la que salen los gases nocivos, producto de la combustión incompleta del motor, la relación aire – combustible ( $\lambda$ ) y el tipo de combustible usado por los vehículos. Los convertidores catalíticos de dos vías presentan serios problemas de eficiencia en la oxidación del CO a temperaturas inferiores a 250 °C y de los HC por debajo de los 300 ° C. Es necesario que en este tipo de convertidores catalíticos la relación aire – combustible se mantenga sobre la estequiométrica de forma que garantice la suficiente cantidad de oxígeno para la oxidación del CO y de los HC. Generalmente, los convertidores catalíticos de oxidación eliminan alrededor del 80 % de CO y HC (Pardiwala et al., 2016).

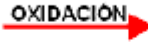
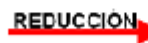
CO	<b>OXIDACIÓN</b> 	CO <sub>2</sub>
HC		CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O

**Figura 2.2:** Catalizador de oxidación (dos vías)

Fuente: (Guevara, 2010)

### 2.1.1.2 Convertidores catalíticos de oxidación – reducción

Este tipo de catalizadores usan una combinación de Pt, Pd y Rh. Oxidan el CO y HC para formar CO<sub>2</sub> y agua, y reducen los NO<sub>x</sub> a N<sub>2</sub> de manera simultánea (Ver la Figura 2.3). En vehículos de gasolina se utilizan sensores de escape (también llamados sensores de oxígeno) que envían señales al sistema de inyección electrónica, para controlar la relación estequiométrica aire–combustible para alcanzar eficiencias óptimas de conversión. Además, eliminan alrededor del 90 % de HC y CO y más del 70 % de NO<sub>x</sub>. Normalmente los convertidores catalíticos de tres vías tienen una larga vida útil en un rango de temperatura de 400 – 800 °C. Son ineficaces y tienden a destruirse con temperaturas superiores a 1000 °C. La gasolina que contiene plomo y azufre en su composición reduce la eficacia de los catalizadores (Pardiwala et al., 2016).

CO	<b>OXIDACIÓN</b> 	CO <sub>2</sub>
HC		CO <sub>2</sub> + H <sub>2</sub> O
NO <sub>x</sub>	<b>REDUCCIÓN</b> 	N <sub>2</sub>

**Figura 2.3:** Catalizador de oxidación – reducción (tres vías)

Fuente: (Guevara, 2010)



### 2.1.2 PRINCIPIO DE FUNCIONAMIENTO

Las reacciones que ocurren en los catalizadores son muy complejas, los gases que salen del escape pasan rápidamente a través de los catalizadores. Sus tiempos de residencia son típicamente entre 0.02 – 0.1 s. Por tanto, para lograr altas eficiencia de conversión de gases como el CO, HC y NOx, en estos cortos periodos de tiempo se requiere reacciones rápidas y asistidas por catalizadores (Lucas, Lucas, Le Mercier, Rollat, & Davenport, 2015).

Con la oxidación de CO y el Pd como ejemplo de PGMs, las reacciones catalíticas que se presentan en el proceso se muestran a continuación:

En la Ecuación 2.1 se muestra la oxidación del CO al reaccionar con el O<sub>2</sub>.

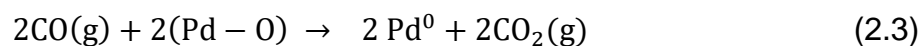
#### Oxidación de CO



- La Ecuación 2.2 muestra la formación rápida de complejos de Pd-O sobre las nano partículas de Pd.

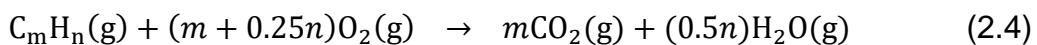


- La Ecuación 2.3 muestra la reacción rápida de CO(g) con complejos de Pd-O.

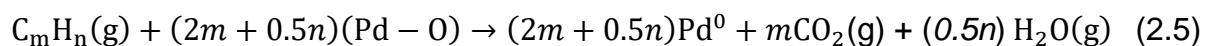


#### Oxidación de HC

- En la Ecuación 2.4 se observa la oxidación de los HC.

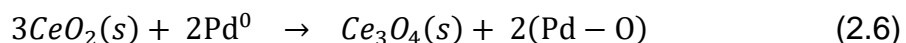


- Mientras que, el mecanismo de oxidación de HC mediante complejos de Pd – O se presenta en la Ecuación 2.5.



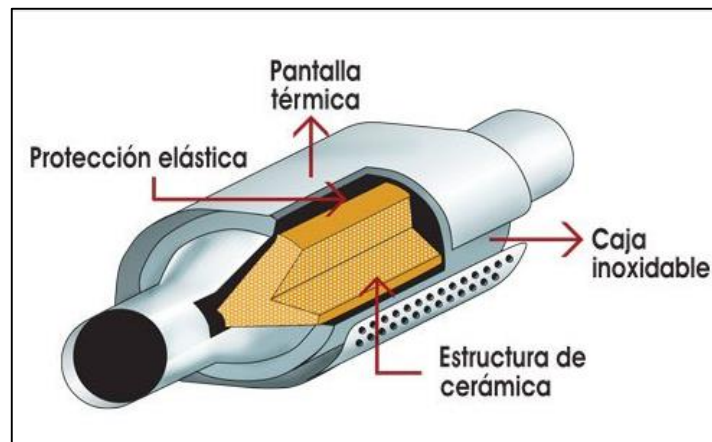
### 2.1.2.1 Arranque del motor en frío y mejoras en la eficiencia de conversión

Las reacciones en el catalizador son más rápidas cuando los gases del motor se encuentran a una temperatura normal de conducción (400 °C – 800 °C). Al arrancar el motor en frío, las reacciones son lentas, lo que produce CO e HC gaseosos en el tubo de escape. Se descubrió que las partículas de (CeO<sub>2</sub>) en la capa de lavado del catalizador aceleraban la conversión de CO y HC en el arranque en frío (Lucas et al., 2015), se pensó que el óxido de cerio producía complejos adicionales (Pd – O) por reacciones como la que se muestra en la Ecuación 2.6:



### 2.1.3 PARTES DEL CONVERTIDOR CATALÍTICO

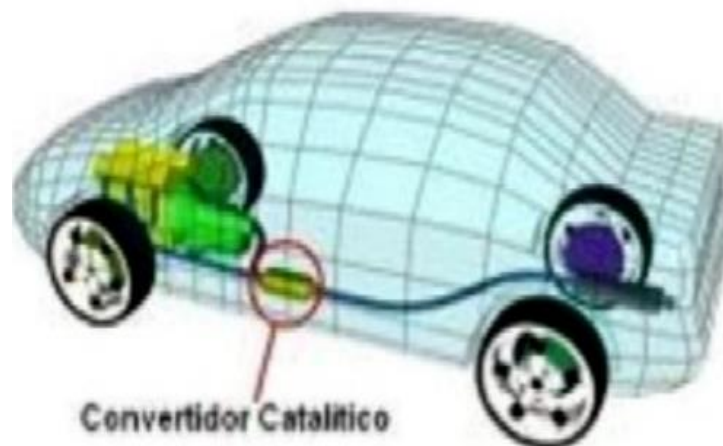
En la Figura 2.4 se presenta el convertidor catalítico, el cual se encuentra formado por un monolito de estructura cerámica o metálica, tienen una combinación de PGMs en el interior. Los monolitos están forrados por una protección elástica que los mantienen aislado y se aseguran dentro de una carcasa de acero inoxidable. Además, en la parte exterior cuenta con un deflector de acero aluminizado (pantalla térmica), que evita daños en el vehículo debido a las temperaturas de funcionamiento del catalizador (Steinlechner & Antrekowitsch, 2015).



**Figura 2.4:** Partes del convertidor catalítico

**Fuente:** (Miranda, 2016)

Se encuentra ubicado entre el motor del vehículo, y el tubo de escape donde los subproductos gaseosos del vehículo salen al ambiente, como se muestra en la Figura 2.5.



**Figura 2.5:** Ubicación del convertidor catalítico

**Fuente:** (Pranoto, Feriyanto, & Zakaria, 2019)

#### 2.1.4 CARACTERÍSTICAS DEL MONOLITO CERÁMICO

Se requiere de una gran superficie de material catalítico para realizar las reacciones con eficiencia. Para lograr esta eficiencia los fabricantes crearon un monolito con una estructura en forma de nido de abeja, la superficie interna de la célula es rugosa y está recubierta por una capa de lavado altamente porosa de 50 – 200  $\mu\text{m}$ , formada por aproximadamente 95 % de cordierita y una mezcla de aditivos de metal base, especialmente óxidos de Ce, Zr, La, Ni, Fe y tierras alcalinas. Estos óxidos mejoran la estabilidad térmica del catalizador (Aberasturi et al., 2011). Además, se incluyen óxidos de metales básicos como el Cu, Cr, Ni, Co, etc. y los PGMs como el Pt, Pd y Rh que se encuentran en la superficie del monolito donde quedan expuestos a los gases de combustión. La elección del Pt, Pd y el Rh se debió a la necesidad de remover los contaminantes en un corto tiempo, la resistencia al envenenamiento y a la desactivación térmica. Estos metales generalmente se fijan en la superficie de la capa de lavado por impregnación o recubrimiento de una solución de ácido hexacloroplatínico (IV) ( $\text{H}_2\text{PtCl}_6 - \text{H}_2\text{O}$ ), cloruro de paladio ( $\text{PdCl}_2$ ) y cloruro de rodio ( $\text{RhCl}_3$ ).

Aberasturi et al., (2011), afirma que aunque existe una gran variedad de combinaciones posibles de estos en los convertidores catalíticos, en una gran cantidad de casos, la cantidad de PGMs está siempre por debajo del 0.1 % en peso de monolito y está muy disperso en la superficie de soporte del catalizador.

La forma, tamaño y composición del monolito varía de acuerdo con el cilindraje del motor, tipo de combustible utilizado y diseño del fabricante. En la Figura 2.6 se observan unos ejemplos de monolitos. Tienen un diámetro aproximado de 10 a 12 cm, la longitud del monolito puede llegar hasta 1 m y pueden tener distintas formas. El diámetro de los canales oscila entre 0.5 y 10 mm (Bleiwass, 2013).



**Figura 2.6:** Diferente forma y tamaño de los monolitos cerámicos

**Fuente:** (Pardiwala et al., 2016)

Existen en el mercado dos formas comúnmente conocidas de fabricación de monolitos: cerámicos y metálicos.

El monolito cerámico está formado cerca del 95 % por cordierita ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ), dispuesto en canales hexagonales, cuadrados y triangulares, con una densidad aproximada de 60 – 70 canales por  $cm^2$  (Aberasturi et al., 2011). La cordierita es el material preferido debido a que:

- Sostiene y soporta fuertemente las capas de dispersión.
- Resiste altas temperaturas, por encima de los 1200 °C y tiene alta durabilidad.
- Tiene un excelente coeficiente de expansión térmica ( $2 \times 10^{-6} \text{ } ^\circ\text{C}^{-1}$ )
- Resiste daños provocados por los choques térmicos producto del arranque del motor.

Los monolitos de matriz metálica que se presenta en la Figura 2.7, están formados por estructuras en forma de panal de abeja, formado por finas láminas de acero inoxidable, intercalados con láminas planas (Bagwan & Satpute, 2017). El monolito metálico tiene un mayor peso que el monolito cerámico, se enfría en menos tiempo por lo que deben ser colocados los más cerca posible del motor.



**Figura 2.7:** Monolito metálico

**Fuente:** (Recalde, 2010)

### **2.1.5 POSIBLES DAÑOS QUE PUEDE SUFRIR EL CONVERTIDOR CATALÍTICO**

Los monolitos se desactivan y empiezan a funcionar de forma inadecuada debido a algunos factores como, la suciedad, envenenamiento, degradación térmica y golpes o vibración excesivas. La suciedad se produce debido a la deposición de resto de hidrocarburos no combustionados, que es la forma más común de suciedad que se produce en el interior del catalizador (Pardiwala et al., 2016).

Otro factor, es el envenenamiento que se produce en el interior del convertidor catalítico por sustancia extrañas en la reacción catalítica que provienen del combustible como el azufre, plomo, restos de aceites y aditivos que reaccionan con sitios activos en la superficie del catalizador y vuelven a la superficie catalítica parcialmente inactiva lo que se traduce en una ineficiente conversión de los gases y obliga a reponer el catalizador por uno nuevo (Solórzano & Vásquez, 2011)

La degradación térmica es inducida por choques térmicos debidos al calentamiento y enfriamiento que se produce durante la operación del vehículo. El sensor de oxígeno juega un papel preponderante en la conservación y adecuado funcionamiento del convertidor catalítico ya que es el encargado de regular la correcta composición de la mezcla aire-combustible. Cuando se producen fallas en el sensor de oxígeno se obtiene una mezcla pobre o en su defecto muy rica. En el caso de que la mezcla sea

rica, podría fundirse el catalizador debido a la degradación térmica que se produce por la temperatura de los gases. En cambio, cuando la mezcla es muy pobre, el catalizador no convertirá de forma eficiente los hidrocarburos ocasionando suciedad en el catalizador.

Finalmente, los golpes debido a baches y las vibraciones excesivas ocasionan averías en el convertidor catalítico, esto debido a que el monolito se encuentra formado principalmente de material cerámico (Guevara, 2010).

En la Figura 2.8 se observa un test de emisiones realizado en un taller especializado en análisis de gases, luego de un cambio de catalizador. Los resultados deben regirse por el límite de emisiones enmarcados en las normas vigentes, tanto para vehículos a gasolina como diésel. El deterioro que se produce en los convertidores catalíticos resultan irreversibles, por tanto, cuando se desgasta, disminuye gran parte de sus propiedades catalíticas y resulta necesario reemplazarlo.



**Figura 2.8:** Prueba de funcionamiento del convertidor catalítico

**Elaborado por:** Mena, 2020

## **2.1.6 LÍMITES DE EMISIONES Y NORMATIVA VEHICULARES**

Uno de los pioneros en el control de emisiones vehiculares fue Estados Unidos, estableciendo la Enmienda de la Ley de Aire Limpio en la década de 1970, donde se fijaron objetivos que limitaban las emisiones de NO<sub>x</sub>, CO y HC en un 90 % en los años 1975 y 1976 (Pise, Nangaonkar, Bore, & Pise, 2019). No hubo reducción en los límites de emisiones en la década de 1980, pero sí en 1990 (Nivel Estándar I). El Nivel Estándar II se estableció en 2004 y alcanzó reducciones del 98 % de HC y el 95 % de CO en comparación con las normas de la década de 1970 (Bergek & Berggren, 2014).

### **2.1.6.1 Normas EURO**

Europa introdujo un reglamento similar, imponiendo límites a las emisiones de los automóviles. El nivel EURO I se introdujo en 1992, EURO II en 1996, EURO III en 2000, EURO IV en 2005, EURO V en 2009 y EURO VI en 2014 reduciendo más del 90 % de gases tóxicos de los vehículos con relación a periodos anteriores.

La Tabla 2.1, resume las principales tecnologías introducidas en vehículos a gasolina en Europa.



**Tabla 2.1:** Tecnologías introducidas en cada etapa de la legislación sobre emisiones en Europa

<b>Norma EURO</b>	<b>Año</b>	<b>Tecnologías</b>
EURO I	1992	MPFI y catalizador tres vías
EURO II	1996	MPFI y catalizador tres vías
EURO III	2000	MPFI, catalizador de tres vías y segundo sensor de oxígeno
EURO IV	2005	MPFI, catalizador de tres vías y segundo sensor de oxígeno
EURO V	2010	MPFI, catalizador de tres vías, segundo sensor de oxígeno y mejora del catalizador.

MPFI = Inyección multipunto

Fuente: (Salvo Junior & Souza, 2018)

Antes de la EURO I, la tecnología en los vehículos de gasolina era el sistema de inyección de combustible de punto único con catalizador de oxidación. Desde la introducción de la EURO I, los vehículos a gasolina están equipados con inyección de combustible multipunto (MPFI) y catalizador de tres vías.

Basado en el uso de PGMs en convertidores catalíticos de vehículo, en la Tabla 2.2 se observa el desarrollo de las normas EURO de acuerdo al cilindraje del vehículo tanto a gasolina como a diésel. Como se puede notar que, a partir del ingreso de la EURO II también se incluyeron convertidores catalíticos en motores a diésel. El aumento en el cilindraje de vehículo tanto de gasolina como diésel aumenta la cantidad de PGMs en el convertidor catalítico, esto se debe principalmente a que al incluir motores más potentes se requiere mejora en los catalizadores, lo que va acompañado de una mayor absorción de PGMs.

A medida que pasa el tiempo se requieren controles más estrictos por parte de las emisiones vehiculares, por tanto, se requiere convertidores catalíticos capaces de eliminar de forma eficiente los gases nocivos que provienen del motor, esto hace que exista una mayor cantidad de PGMs en convertidores catalíticos con Norma EURO IV con relación a las Normas EURO anteriores. En la Tabla 2.2 se observa un resumen del contenido de PGMs en cada etapa de las NORMAS EURO.

**Tabla 2.2:** Contenido de PGMs de convertidores catalíticos usados para vehículos al final de su vida útil

Norma EURO	Cilindraje (cc)	Vehículo a gasolina				Vehículo a diésel	
		MGP, g/vehículo				Cilindraje (cc)	MGP g/vehículo
		Pt	Pd	Rh	Total		
EURO I	<1400	0,95	0	0,19	1,14	< 2	
	1400-200	1,71	0	0,33	2,04	> 2	
	>2000	2,76	0	0,57	3,33		
EURO II	<1400	0,29	1,14	0,19	1,62	< 2	1,43
	1400-200	0,38	2	0,29	2,67	> 2	4,28
	>2000	2,09	3,04	0,67	5,8		
EURO III	<1400	0,1	2,47	0,29	2,86	< 2	4,09
	1400-200	0,48	2,76	0,29	3,53	> 2	8,55
	>2000	0,57	3,71	0,67	4,95		
EURO IV	<1400	0,57	0,95	0,29	1,81	< 2	4,75
	1400-200	0,67	2,85	0,48	4	> 2	8,55
	>2000	0,48	4,75	0,67	5,9		

Fuente: (Steinlechner & Antrekowitsch, 2015)

### 2.1.6.2 Norma INEN 2204:2002 límites permitidos de emisiones producidas por fuentes móviles terrestres de gasolina

La norma NTE INEN 2204:2002 establece que toda fuente móvil con motor de gasolina, no debe emitir al ambiente CO y HC en proporciones superiores a las señaladas en la Tabla 2.3.

**Tabla 2.3:** Límites máximos de emisiones permitidos para fuentes móviles con motor de gasolina

Año-Modelo	% de volumen de CO		ppm de volumen de HC	
	0 a 1500 msnm	1500 a 3000 msnm	0 a 1500 msnm	1500 a 3000 msnm
2000 y posteriores	1	1	200	200
1990 a 1999	3,5	4,5	650	750
1989 y anteriores	5,5	6,5	1000	1200

Fuente: (INEN 2204)

En la Tabla 2.4 se observa los límites de emisiones para condiciones de prueba dinámica, aplicando el ciclo FTP-75 y transiente pesado (ciclos americanos).

**Tabla 2.4** Límites máximo de emisiones para fuente móviles con motor de gasolina (prueba dinámica)\* a partir del año 200 (ciclos americanos)

Categoría	Peso bruto del vehículo (kg)	Peso del vehículo cargado (kg)	CO (g/km)	HC (g/km)	NOx (g/km)	Ciclos de prueba	Evaporativas (g/ensayo) SHED
Vehículos livianos			2,1	0,25	0,62	FTP-75	2
Vehículos medianos	=<3860	=<1700	6,2	0,5	0,75		2
		1700-3860	6,2	0,5	1,1		2
Vehículos pesados	>3860		14,4	1,1	5	Transiente pesado	3
	=<6350		37,1	1,9	5		4
* en g/bHP-h (gramos/brake Horse Power-hora)							

Fuente: (INEN 2204)

En la Tabla 2.5 se observa los límites de emisiones para condiciones de prueba dinámica, aplicando el ciclo ECE-15+ EUDC (ciclos europeos).

**Tabla 2.5:** Límites máximos de emisiones para fuentes móviles con motor de gasolina (prueba dinámica), a partir del año 200 (ciclos europeos)

Categoría	Peso bruto del vehículo (kg)	Peso de referencia (kg)	CO (g/km)	HC + NOx (g/km)	Ciclos de prueba	Evaporativas (g/ensayo) SHED
M1*	≤3500		2,72	0,97	ECE 15 + EUDC	2
M1**, N1		<1250	2,72	0,97		2
		>1250	5,17	1,4		2
		>1700	6,9	1,7		2
* Vehículos que transportan hasta 5 pasajeros más el conductor y con un peso bruto del vehículo menor o igual a 2,5 toneladas.						
** Vehículos que transportan más de 5 pasajeros más el conductor o cuyo peso bruto del vehículo exceda de 2,5 toneladas						

Fuente: (INEN 2204)

### 2.1.6.3 Norma INEN 2207:2002 límites permitidos de emisiones producidas por fuentes móviles terrestres de diésel

Toda fuente móvil con motor de diésel, en condiciones de aceleración libre, no podrá descargar al aire humos en cantidades superiores a las indicadas en la Tabla 2.6.

**Tabla 2.6:** Límite de emisiones para vehículos a diésel prueba estática

Año - Modelo	% Opacidad
2000 y posteriores	50
1989 y anteriores	60

Fuente: (INEN 2207)

En la Tabla 2.7 se observa los límites de emisiones para condiciones de prueba dinámica, aplicando el ciclo FTP-75 y transiente pesado (ciclos americanos).

**Tabla 2.7:** Límites máximo de emisiones para fuentes móviles con motor de diésel (prueba dinámica)\*, a partir del año 2000 (ciclos americanos)

Categoría	Peso bruto del vehículo (kg)	Peso del vehículo cargado (kg)	CO (g/km)	HC (g/km)	NOx (g/km)	Partículas (g/km)	Ciclos de prueba
Vehículos livianos	Todos	Todos	2,1	0,25	0,62	0,12	FTP-75
Vehículos medianos	<3860	<1700	6,2	0,5	0,75	0,16	
		>1700 <3860	6,2	0,5	1,1	0,28	
Vehículos pesados**	>3860	Todos	15,5	1,3	5	0,1***	Transiente pesado
* prueba realizada a nivel del mar							
** en g/Bhp-h (gramos / brake Horse Power-hora)							
*** para buses urbanos el valor es 0,07 g/bHP-h							

Fuente: (INEN, 2207)

En la Tabla 2.8 se observa los límites de emisiones para condiciones de prueba dinámica, aplicando el ciclo ECE-15+ EUDC (ciclos europeos).

**Tabla 2.8:** Límites máximo de emisiones para fuentes móviles con motor de diésel (prueba dinámica)\*, a partir del año 2000 (ciclos europeos)

Categoría	Peso bruto del vehículo (kg)	Peso de referencia (kg)	CO (g/km)	HC (g/km)	NOx (g/km)	Partículas (g/km)	Ciclos de prueba
M1 <sup>(1)</sup>	<3500	Todos	2,72	0,97 <sup>(4)</sup>		0,14	ECE 15 + EUDC
M1 <sup>(2)</sup> , N1		<1250	2,72	0,97 <sup>(4)</sup>		0,14	
		>1250<1700	5,17	1,4 <sup>(4)</sup>		0,19	
		>1700	6,9	1,7 <sup>(4)</sup>		0,25	
N2, N3, M2, M3 <sup>(3)</sup>	>3500	Todos	4	1,1	7	0,15	ECE-49
* Prueba realizada a nivel del mal							
<sup>(1)</sup> Vehículos que transportan hasta 5 pasajeros más el conductor y con un peso bruto del vehículo menor o igual a 2,5 toneladas							
<sup>(2)</sup> Vehículos que transportan hasta 5 pasajeros más el conductor y con un peso bruto del vehículo exceda de 2,5 toneladas							
<sup>(3)</sup> Unidades g/kWh							
<sup>(4)</sup> HC+NOx							

Fuente: (INEN 2207)

## 2.2 METALES DEL GRUPO PLATINO (PGMs) Y TIERRAS RARAS (RE) EN LA INDUSTRIA

El paladio, el platino, el rodio y el rutenio, junto con el iridio y el osmio, se denominan Metales del Grupo del Platino (PGMs). Todos estos metales tienen un alto valor económico y cuentan con propiedades físicas y químicas similares, tales como un alto punto de fusión, baja presión de vapor, bajo coeficiente de expansión térmica, y alto coeficiente de temperatura de la resistividad eléctrica. Además, los PGMs tienen una fuerte actividad catalítica.

### 2.2.1 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN

Los PGMs se presentan en minerales como sulfuros, arseniuros o telururos, éstos se concentran por procesos físicos seguidos de procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. El concentrado se lixivia en agua regia para producir una solución de lixiviación que contiene Pt y otros metales preciosos como Au, Ag, Pd y Rh. Los metales de la solución de lixiviación se separan mediante métodos de precipitación o extracción por solventes (Aberasturi et al., 2011).

El precipitado se calcina para producir la esponja de metales preciosos, la cual es tratada posteriormente para producir metales puro de Pt, Pd, Rh. Otros metales presentes en los PGMs se recuperan mediante el procesamiento posterior de las soluciones (Jha et al., 2013)

### 2.2.2 APLICACIONES INDUSTRIALES DE LOS PGMs

Los principales mercados donde se utilizan estos metales son los siguientes:

*Catalizadores:* En convertidores catalíticos de automóviles y los filtros de partículas diésel para reducir la contaminación del aire. También son utilizados en la industria química para el refinamiento del petróleo.

*Electricidad/Electrónica:* Componentes de discos duros del ordenador (Pt, Ru), condensadores cerámicos multicapas (Pd), o circuitos integrados híbridos.

*Monedas/joyas/platería:* El 20 % se destinan a usos industriales y decorativos (Pranoto et al., 2019).

Aunque las reservas primarias de PGMs son lo suficientemente altas como para durar varias décadas, resulta obligatorio y muy significativo en términos ambientales llevar a un reciclaje de materiales en todo el mundo. Existen dos razones fundamentales para que haya escasez temporal y picos de precios en el mercado, estas son:

Por la fuerte discrepancia entre los proveedores, principalmente África y Rusia (África 96 %, Rusia 1.6 % y el 2.8 % resto del mundo) y los consumidores Europa, China, Japón y América del Norte. En el caso de Rusia estas discrepancias se presentan debido a la presencia de suelo permafrost, además los PGMs se explotan como subproducto del níquel, lo que llevaría a un mayor suministro del producto principal, que se traduce en un precio más bajo en el níquel para aumentar la producción de PGMs. Para el caso de África sus minas de gran profundidad hacen que el procesamiento del material sea más costoso (Steinlechner & Antrekowitsch, 2015).

La segunda razón de los picos en los precios de PGMs es que la principal área de utilización de estos metales es la industria del automóvil. Datos estadísticos muestran que alrededor del 55 % del Pt y Pd se utilizan en catalizadores de automóviles, en el caso del Rh es aún mayor, alrededor del 80 %, lo que deja claro por qué la oferta de los PGMs depende en gran medida de la industria automotriz (Steinlechner & Antrekowitsch, 2015).

La gran demanda de PGMs en las últimas décadas, junto con los aspectos ambientales, sociales, económicos y políticos relacionados con su producción, han llevado a la discusión acerca de la disponibilidad de PGMs para el futuro. Debido a sus diversas aplicaciones, los PGMs se encuentran disponibles en muchas fuentes secundarias (desechos electrónicos, equipos usados, catalizadores usados) (Hagelüken, 2012).

Altos niveles de concentración en fuentes secundarias, en comparación con las fuentes primarias, al igual que alto valor económico, hace factible la recuperación de PGMs en materiales usados (Suoranta, Zugazua, Niemelä, & Perämäki, 2015).

### **2.2.3 TIERRAS RARAS EN LA INDUSTRIA**

Dentro de las características que muestran las tierras raras se tiene: un alto brillo y son de color, blanco, plateado o gris. Poseen una alta conductividad eléctrica,






fluorescencia bajo luz ultravioleta, altos puntos de fusión y de ebullición. Además, cuentan con propiedades catalíticas y ópticas. En la Tabla 2.9, se encuentran encasillados en un orden de elementos livianos (LRE, por sus siglas en ingles), medios (MRE por sus siglas en ingles) y pesados (HRE, por sus siglas en ingles) (CRU Consulting, 2018).

**Tabla 2.9:** Clasificación de Tierras raras por ligera, media y pesada, basada en el peso atómico, así como en una medida de escasez relativa

Nombre	Número atómico	Simbolo	Nombre	Número atómico	Simbolo
Lantano	57	La	Terbio	65	Tb
Cerio	58	Ce	Disprosio	66	Dy
Praseodimio	59	Pr	Holmio	67	Ho
Neodimio	60	Nd	Erbio	68	Er
Prometeo	61	Pm	Tulio	69	Tm
Samario	62	Sm	Iterbio	70	Yb
Europium	63	Eu	Lutecio	71	Lu
Gadolinio	64	Gd	Itrio	39	Yt

	Tierras raras ligeras		Tierras raras media		Tierras raras pesadas
---	-----------------------	---	---------------------	---	-----------------------

Fuente: (CRU Consulting, 2018)

Dependiendo del yacimiento, las tierras raras aparecen juntas en diferentes proporciones para luego ser separadas en elementos individuales por diferentes procesos químicos. Las tierras raras son utilizadas como elementos individuales específicos, el Ce, La y Zr se utilizan principalmente en catalizadores (CRU Consulting, 2018).

En la actualidad existen más de 200 minerales en los que las tierras raras entran en su composición, hallándose alrededor del 0.08% de la corteza terrestre. El cerio que es el elemento más abundante de las tierras raras ocupa el puesto 25 entre los 78 elementos estables con una concentración estimada de 43 ppm, por encima del La y

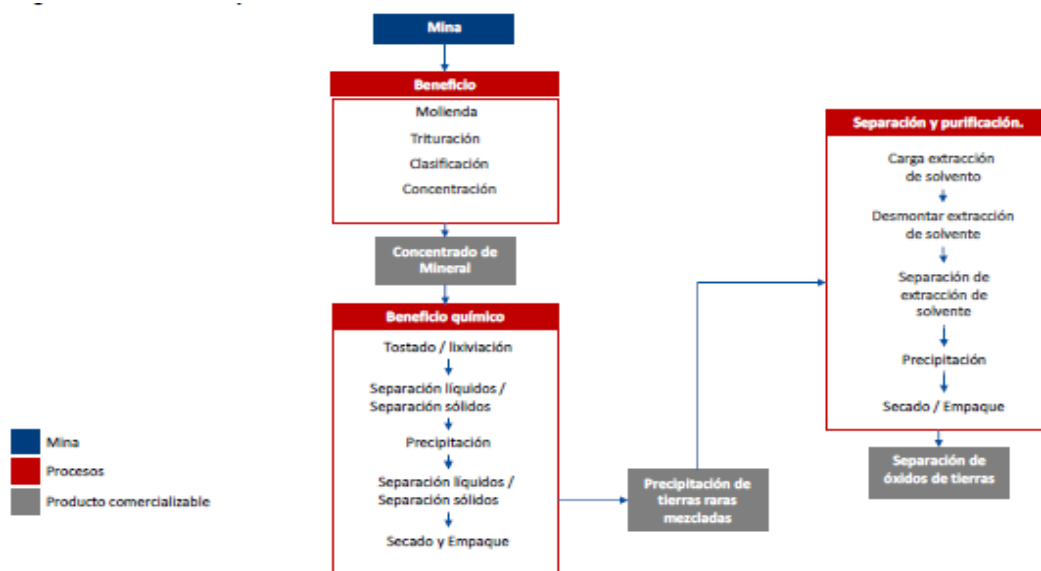
el Nd que se encuentran en una concentración aproximada de 20 ppm (CRU Consulting, 2018). La Bastnasita y la Monacita son los principales minerales donde se encuentran las tierras raras, constituyen cerca del 70 % en peso (Puche, Cascales, Porcher, & Maestro, 2000).

Según un informe elaborado por CRU Consulting (2018), las reservas de tierras raras son adecuadas para los próximos 800 años de acuerdo con las tasas de consumo actuales. Se estima que la reserva total de tierras raras a nivel mundial bordea los 550 millones de toneladas (Weng, Jowitt, Mudd, & Haque, 2015).

#### **2.2.4 MÉTODOS DE EXTRACCIÓN Y PROCESAMIENTO DE TIERRAS RARAS**

Las recuperaciones mineras de las tierras raras se encuentran dividida en tres tipos. La primera es la más común y consiste en la minería de roca dura, que implica métodos de tajo abierto. Esto implica perforación, transporte, trituración, molienda y separación de minerales (Lucas et al., 2015). La siguiente etapa del proceso es el denominado “cracking” consiste en la extracción de las tierras raras como un precipitado mixto. En la Figura 2.9 se puede observar un ejemplo del procesamiento de tierras raras.

La posterior separación de las diferentes tierras raras tiene lugar mediante un proceso continuo que utiliza la extracción por solventes, el cual consiste en la separación de las tierras raras de la solución de lixiviación por la mezcla de un disolvente orgánico, que produce la desconexión de los dos líquidos no inmiscibles (Puche et al., 2000).



**Figura 2.9:** Método de procesamiento de tierras raras

**Fuente:** (CRU Consulting, 2018)

## 2.2.5 APLICACIONES INDUSTRIALES DE LAS TIERRAS RARAS

Se utilizan en su gran mayoría en la producción de tecnología de punta, por lo que su uso se da fundamentalmente en países industrializados avanzados. China y Japón se han convertido en los países con la mayor demanda de tierras raras (CRU Consulting, 2018).

En la figura 2.10 se presenta el consumo por uso final, la categoría, aleaciones, incluye tierras raras empleadas para la aleación con acero, magnesio y aluminio, como las aleaciones utilizadas en las baterías de NiMH.

**Demanda total: 150,365 t**



**Figura 2.10:** Aplicaciones industriales de las tierras raras

**Fuente:** (CRU Consulting, 2018)

Las tierras raras cumplen un rol muy importante en los distintos procesos catalíticos, el 20 % de estos elementos se utilizan en la fabricación de catalizadores. Los dos procesos catalíticos más importantes en los que las tierras raras están implicadas son: craqueo de hidrocarburos en el proceso de refinado del petróleo y la utilización del  $\text{CeO}_2$  en los denominados catalizadores de tres vías. Por tales razones, metales como el cerio se ha venido convirtiendo en un metal de interés en distintas áreas de la industria energética, protección del ambiente y transporte (Chrzan et al., 2019).

China proporciona más del 90 % de la demanda mundial de tierras raras, y debido a la reducción de las exportaciones, existe una escasez de suministro. En los últimos años el uso de convertidores catalíticos en los automóviles ha aumentado proporcionalmente con la creciente producción de vehículo, lo que hace necesario un adecuado reciclaje de las tierras raras (Zhao et al., 2019).

## 2.2.6 APLICACIONES DEL ÓXIDO DE CERIO (CeO<sub>2</sub>) EN CONVERTIDORES CATALÍTICOS DE VEHÍCULOS

El CeO<sub>2</sub> desempeña un papel significativo en los catalizadores de tres vías. En un inicio el convertidor catalítico consistía originalmente en nano partículas de PGMs (Pt, Pd) sobre un soporte de alúmina. Esto resulto suficiente para la oxidación de CO y HC, pero insuficiente para la reducción simultánea de NOx.

La investigación para encontrar un soporte adecuado para los PGMs empezó en 1982, donde se realizaron algunos ensayos en el laboratorio con el fin de mejorar el rendimiento de los catalizadores. Se realizaron análisis utilizando óxido de cerio y óxido de tungsteno, dando como resultado una mejor interacción entre el óxido de cerio, los metales preciosos y la alúmina, principal componente de los catalizadores. La figura 2.11 muestra un diagrama del uso del CeO<sub>2</sub> en los convertidores catalíticos de vehículos.

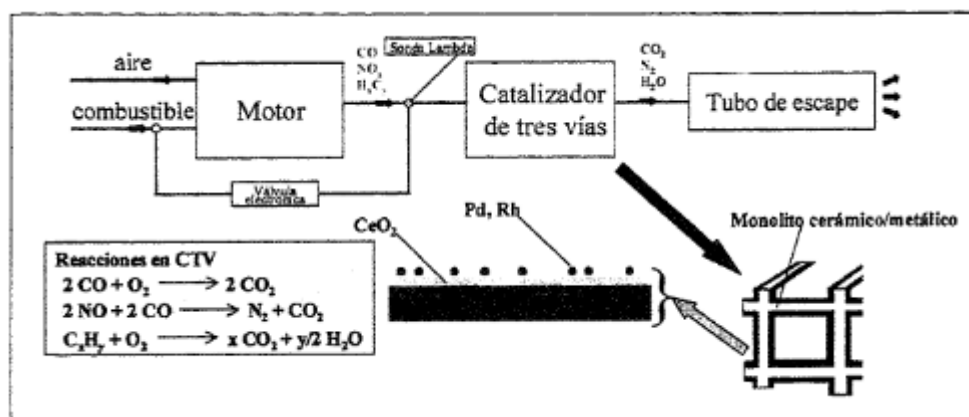


Figura 2.11: El óxido de cerio en catálisis

Fuente: (Puche et al., 2000)

La eficiente oxidación simultánea de CO e HC y reducción de NOx fue posible gracias a la adición de óxido de cerio en la capa de lavado del catalizador. El CeO<sub>2</sub> es otro de los componentes activos del catalizador y su eficacia está basada en su facilidad de

ser reducido, pasando de  $Ce^{4+}$  a  $Ce^{3+}$ , para dar lugar a las fases no estequiométricas  $CeO_{2-x}$ . Este proceso hace que el óxido de cerio actúe de regulador de oxígeno, formando vacancias de oxígeno que participan de forma decisiva en las reacciones que tienen lugar en el proceso catalítico.

La proporción que existe entre la cantidad de aire y combustible que se introduce en la cámara de combustión se ajusta a un límite establecido 14,5/1 (Límite lambda:  $\lambda=1$ )(Chanatasi, 2013).

En condiciones de mezcla rica ( $\lambda < 1$ ; menor cantidad de oxígeno), el óxido de cerio entrega oxígeno a la reacción estequiométrica, aumentando la eficiencia con la cual se oxida el CO y HC a  $CO_2$  y vapor de agua. En condiciones de mezcla pobre ( $\lambda > 1$ ; mayor cantidad de oxígeno) el óxido de cerio absorbe oxígeno, lo que incrementa la eficiencia con la que el óxido de nitrógeno se reduce a nitrógeno, Por tanto, el óxido de cerio permite que los motores puedan funcionar en rangos más amplios de  $\lambda$  por la absorción y entrega de oxígeno a la reacción.

Últimas investigaciones han demostrado que almacenamiento de oxígeno mejora de forma considerable, cambiando el compuesto de cerio en la capa de lavado por partículas sólidas de solución cerio-zirconio. Las soluciones de cerio-zirconio almacenan mucho más oxígeno que el cerio solamente. A partir del 2014 se incluyó el lantano en la solución sólida de cerio-zirconio, estabilizando de mejor manera la capacidad de almacenar oxígeno para una mayor duración del catalizador.

La cantidad de óxido de cerio en convertidores catalíticos de acuerdo con el modelo y tipo de vehículo no se encuentran disponibles, sin embargo, existen estimaciones del contenido general que varían de 50 – 100 (g) de óxido de cerio por catalizador. Zhao et al., (2019) en su estudio para recuperar Ce de catalizadores gastados de vehículos establece que el porcentaje de Ce en el catalizador es de 5,31 % (p/p). Tales estimaciones se basan en el tipo de motor, si el motor utiliza diésel o gasolina como

combustible y el cilindraje que son los principales determinantes de la carga de óxido de cerio en los catalizadores (Bleiwas,2013).

### **2.3 TÉCNICAS DE RECUPERACIÓN DE METALES DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS**

La tasa de agotamiento de los recursos de PGMs ha ido en aumento, debido al incremento de la demanda, y el costo de la producción también ha aumentado debido a la disminución de la concentración de los PGMs en el resto de mineral natural. Por lo tanto, es necesario procesar materiales secundarios, tales como catalizadores usados, desechos electrónicos, equipos usados para la recuperación y reciclaje de PGMs (Jha et al., 2013).

Históricamente, los ingresos generados por la recuperación de PGMs ha sido el principal incentivo para el reciclaje de convertidores catalíticos. El costo por catalizador varía de acuerdo con el tamaño, los comerciantes de chatarras en Quito pagan alrededor de \$8 - \$15 por convertidor catalítico usado (Estrella, 2015). La cantidad de PGMs varían de 1-15 g por catalizador. Existe mayor proporción de platino y rodio en vehículos equipados con motores a diésel, mientras que en motores a gasolina generalmente utilizan Pt, Pd y Rh (Bleiwas, 2013).

Para la recuperación de los metales presentes en catalizadores gastados se emplean procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos para la extracción y separación de metales, dependiendo de la presencia de otros constituyentes. Aproximadamente el 70 % o más de PGMs contenidos en los convertidores catalíticos se recuperan en los procesos de reciclaje. En la Figura 2.12 se puede observar el almacenamiento de convertidores catalíticos que han sido retirados de los vehículos. La recuperación de PGMs y otros metales se llevan a cabo mediante procesos pirometalúrgicos y/o hidrometalúrgicos.



**Figura 2.12:** Convertidores catalíticos almacenados que han sido retirado de los vehículos

**Fuente:** (Bleiwias, 2013)

### **2.3.1 MÉTODOS PIROMETALÚRGICOS PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS**

El método pirometalúrgico es el más común en lo que a recuperación de PGMs se refiere. Se basa en generar una escoria líquida formada por la fusión del monolito del catalizador y recoger la fracción de metales preciosos con metales colectores como el cobre que es el más utilizado, pero también se puede utilizar plomo, hierro o níquel. La fusión del monolito requiere de altas temperaturas que oscilan entre 1500 – 1990 °C que pueden ser generadas por plasma, escoria eléctrica o calentamiento por arco eléctrico; además la adición de fundentes que disminuyen el punto de fusión de los metales.

La escoria que se genera en la etapa de fusión puede ser procesada posteriormente en un horno de cuba de plomo con el fin de recuperar los PGMs que se devuelven al primer paso de fusión. Hagelüken (2012) reporta tasa de recuperación de más del 95 % para el Pt y el Pd, y del 85% para el Rh. Las altas tasas de recuperación son la principal ventaja del reciclaje pirometalúrgico. Sin embargo, el óxido de cerio no se



recupera comercialmente mediante este proceso, en vez de eso en enviado a los vertederos como escoria, junto con los residuos producidos por el procesamiento de los monolitos para la recuperación de los PGMs.

### **2.3.2 MÉTODOS HIDROMETALÚRGICOS UTILIZADOS EN LA RECUPERACIÓN DE METALES DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS**

Los métodos hidrometalúrgicos utilizan agentes lixiviantes para disolver fracciones específicas de metales. La lixiviación es la técnica más común para la disolución de PGMs, sin embargo, por presentar una alta resistencia a la disolución debido a sus características nobles, se emplean ácidos fuertes como el  $H_2SO_4$ , el HCl, el  $HNO_3$  y el agua regia en presencia de otros aditivos como peróxido de hidrógeno, cloruro e yoduro para su disolución. En ocasiones el catalizador es tratado térmicamente en atmósfera oxidante o reductora para eliminar ciertos componentes no deseados como hidrocarburos o carbón para mejorar la eficiencia de lixiviación (Upadhyay et al., 2013)

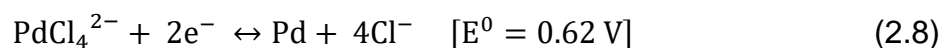
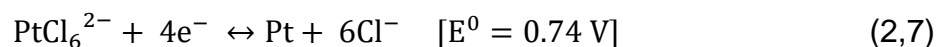
Una forma soluble común de los PGMs es la combinación con cloro para formar complejos de cloro. La combinación de HCl y  $HNO_3$ , llamada agua regia, es el agente lixivante más frecuente para la lixiviación de los PGMs. Suoranta et al., (2015) investigaron un método donde el tiempo de lixiviación podría reducirse, así como mejorar el rendimiento del metal extraído mediante el uso de calefacción asistida por microondas, aunque el mecanismo de interacción de las microondas con los procesos hidrometalúrgicos no es bien conocido; el resultado del estudio determinó el aumento en la disolución de metales, esto debido probablemente a efectos térmicos, por la formación de una capa sobrecalentada cerca de la periferia del recipiente de reacción con el mineral.

Además, se indicó que la energía de microondas podría tener una aplicación potencial en otras áreas como: la trituración, el secado, la desulfuración del carbón, la torrefacción, reactivación del carbón, la gestión de desechos y escorias (Jafarifar, Daryanavard, & Sheibani, 2005)

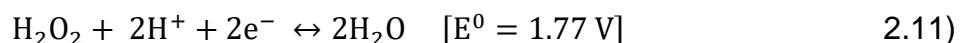
Los procesos hidrometalúrgicos presentan algunas ventajas, disminución en el consumo de energía, menor cantidad de emisiones de gases de efecto invernadero, lixiviación selectiva, así como la posibilidad de recuperar otros elementos presentes en la composición del monolito.

### 2.3.3 LIXIVIACIÓN DEL MONOLITO CERÁMICO

En general los PGMs son muy resistentes a las disoluciones ácidas. Es por esta razón que se requiere de ácidos fuertes para su disolución. Mediante la lixiviación del monolito del convertidor catalítico con ácido clorhídrico, el Pt, Pd, Rh forman los siguientes cloro-complejos solubles ( $\text{PtCl}_6^{2-}$ ,  $\text{PdCl}_4^{2-}$ ,  $\text{RhCl}_6^{3-}$ ). En las ecuaciones (2.7; 2.8 y 2.9) se muestra los potenciales de electrodo para las reacciones:



Esto implica que para una mezcla de Pt, Pd y Rh en un medio cloruro, los potenciales estándar para la formación de cloro-complejos de estos metales requieren un agente oxidante con un potencial de electrodo  $>0.74 \text{ V}$ . Por lo tanto, las opciones de agentes oxidantes podrían ser  $\text{HNO}_3$  y  $\text{H}_2\text{O}_2$  y las reacciones con su potencial estándar se muestran en las ecuaciones (2.10 y 2.11)



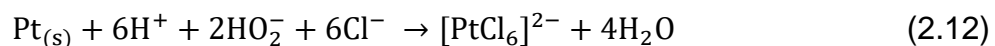
Con el objetivo de obtener un nuevo método hidrometalúrgico respetuoso con el medio ambiente se utiliza  $\text{H}_2\text{O}_2$  como agente oxidante para la disolución de PGMs y otros metales.

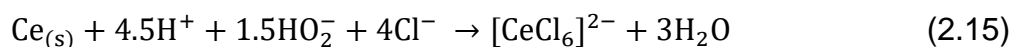
#### **2.3.4 RECUPERACIÓN DE PGMs Y Ce MEDIANTE LIXIVIACIONES ÁCIDAS USANDO $\text{H}_2\text{O}_2$ COMO AGENTE OXIDANTE**

El peróxido de hidrógeno tiene un potencial redox de 1.77 en un medio ácido y se ha utilizado como un agente de lixiviación de uranio (C. Vargas, Bustamante, & Navarro, 2017). Para obtener tasas de eficiencia óptimas, se deben evaluar condiciones especiales de operación durante la lixiviación, como la concentración de HCl, porcentaje de sólidos, temperatura, velocidad de agitación y tiempo de lixiviación.

Harjanto et al., (2006), afirma que la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en aproximadamente 1 % en volumen proporciona una condición óptima para la disolución de PGMs y que, además, la adición de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en mayor cantidad a la solución de lixiviación no aumenta de forma significativa la disolución de PGMs. También establece en su estudio que los PGMs hasta cierto punto pueden ser lixiviados en una concentración relativamente baja de ácido. Otro de los parámetros más importantes para la lixiviación de metales en una solución de HCl y  $\text{H}_2\text{O}_2$  es la temperatura. Kizilaslan, Aktas, & Sesen (2009) establecen que a temperaturas mayores a  $60^\circ\text{C}$  se alcanzan recuperaciones de PGMs superiores al 90 %.

Durante el proceso de lixiviación se forman complejos de cloro solubles como se muestran en las ecuaciones (2.12, 2.13, 2.14 y 2.15).





Los PGMs junto al Ce presentes en la solución forma un complejo de cloro soluble como se muestra en la ecuación 2.15, por lo tanto, se puede encontrar en la solución fuerte luego de la filtración. Según (Cotton, 1997), la solución después de la lixiviación puede ser de color rojo a marrón, verde o amarillo dependiendo del estado de oxidación y de la cantidad de PGMs y cerio disueltos, así como de las posibles impurezas presentes (Harjanto et al., 2006).

Es importante destacar la importancia del proceso hidrometalúrgico, para realizar una lixiviación efectiva no solo de los PGMs presente en los convertidores catalíticos sino también de metales de gran importancia como el cerio. Después de la lixiviación, se puede utilizar una refinación para separar los PGMs de los metales base o entre sí, por ejemplo la cementación, métodos de extracción o el intercambio iónico se pueden aplicar para estos fines (Suoranta et al., 2015). Debido a que el potencial de reducción del cerio es inferior al del aluminio, el cerio no se ve afectado por la cementación y puede recuperarse en un proceso separado.

### **2.3.5 CEMENTACIÓN DE PGMs LUEGO DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN**

La cementación es un proceso electroquímico de deposición de PGMs disueltos en una solución acuosa sobre metales menos nobles, basado en la diferencia de potencial electroquímico que existe entre ambos. Este método ha sido ampliamente estudiado para la recuperación de oro con zinc desde soluciones de cianuro a pH superiores a 10. Sin embargo, se deben proponer y realizar estudios específicos que sean comparables a las condiciones de recuperación del PGMs de catalizadores gastados (Torres, 2017)

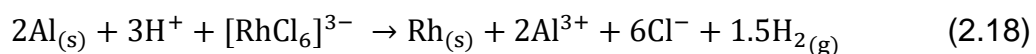
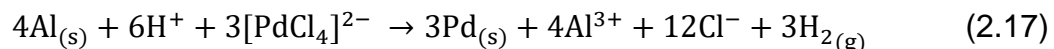
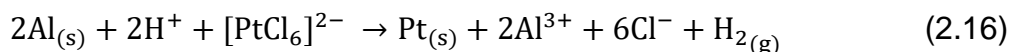
El proceso se basa en el potencial del electrodo que tengan los metales involucrados. Existe una mayor tendencia a la oxidación por parte del metal con el potencial de electrodo más alto, y pasará a la solución desplazando al metal que tenga un menor

potencial. Mientras mayor sea la diferencia de potencial, la cementación puede presentar algunas ventajas como:

- La reacción puede producirse con rapidez
- El precipitado puede separarse con relativa facilidad
- Es posible reciclar la solución fuerte luego del proceso
- Menores costos de operación

Es importante reducir en gran medida la entrada de oxígeno en el proceso de cementación con el fin de evitar que se produzcan reacciones competitivas que reducen la efectividad del agente precipitante.

En las ecuaciones 2.16, 2.17 y 2.18 se muestra las reacciones en la cementación, en las cuales se forma hidrógeno junto con la esponja de PGMs. Debido a que en la solución ya se encuentra el aluminio debido a que una parte del monolito se disuelve, resulta conveniente utilizar aluminio metálico para la reacción de cementación, ya que no se introducen nuevas impurezas en la solución.



### **2.3.6 PRECIPITACIÓN QUÍMICA PARA RETIRAR EL CERIO DE LA SOLUCIÓN**

La precipitación es un método para la recuperación de metales de lixiviados metálicos múltiples. Productos químicos como los sulfuros, hidróxidos y carbonatos cuando se añaden a una solución polimetálica, podrían cambiar el equilibrio iónico del sistema y

precipitar los metales en forma de sales respectivas (por ejemplo, sulfuros metálicos, hidróxidos metálicos o carbonatos metálicos). (Sethurajan et al., 2019).

Lewis (2010) establece tres fases importantes para la precipitación de metales

- Formación del núcleo
- Crecimiento del núcleo,
- Agregación y cristalización

Dentro del proceso es posible determinar distinto tipo de precipitaciones como:

**Precipitación de hidróxidos.** La remoción de metales por precipitación de hidróxidos es una técnica ampliamente utilizada debido a su operación relativamente simple y a su bajo costo de capital. Para la precipitación de hidróxidos metálicos se usa comúnmente bases fuertes como el hidróxido de sodio (NaOH) y la cal o cal hidratada ( $\text{Ca}(\text{OH})_2$ ). Se utilizan también bases débiles como la solución de amoníaco. Sin embargo, a un pH más alto se pueden formar complejos más estables debido a la disolución de hidróxido metálicos (Sethurajan et al., 2019).

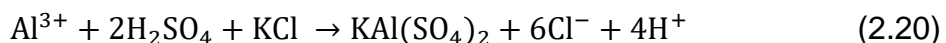
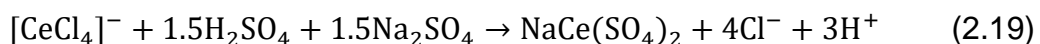
**Precipitación de carbonatos.** El carbonato de calcio es uno de los principales productos químicos utilizados para precipitar los metales como carbonatos metálicos. La operación a bajo pH, una sedimentación más rápida y una buena remoción de metales son algunos de los méritos de la precipitación de carbonatos.

**Precipitación de sulfuros.** La remoción de metales por precipitación de sulfuros tiene varias ventajas sobre otros métodos incluyendo que los precipitados del sulfuro metálico son menos solubles, se puede realizar una precipitación selectiva de metales, las tasas de reacción son más rápidas, los precipitados de sulfuro se pueden reutilizar, además puede aplicarse con éxito a concentraciones extremadamente bajas (Lewis, 2010). El pH cumple un papel importante en la precipitación, ya que varios sulfuros metálicos tienen tendencia a la solubilidad con respecto al pH. Los principales

productos que se utilizan para la precipitación de metales como sulfuros son: sulfuro ferroso (FeS), sulfuro de calcio (CaS), sulfuro de sodio (Na<sub>2</sub>S) y el sulfuro de hidrógeno (H<sub>2</sub>S).

La concentración del sulfuro es un factor clave para la precipitación de sulfuros, ya que si se excede o agota la cantidad de sulfuros los metales permanecerán en la solución. Por tanto, la optimización de la dosis de sulfuro es el parámetro limitante para sus aplicaciones comerciales (Sethurajan et al., 2019).

Las ecuaciones 2.19 y 2.20 se muestran las reacciones químicas para eliminar el aluminio como alumbre y el cerio como doble sulfato de la solución. De igual forma en estas reacciones existe una reducción del pH debido a la producción de iones de hidrógeno, contrario al consumo mostrado en las ecuaciones 2.16, 2.17 y 2.18. El paso final es añadir ácido o agua para equilibrar el pH de la solución.



Dentro de los principales desafíos para la recuperación del Ce es que este elemento se introduce en el revestimiento de Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> en forma de solución sólida de Cerio-Zirconio (CeO<sub>2</sub>-ZrO<sub>2</sub>), que resulta difícil descomponer y es resistente a la disolución de ácidos. Por lo que, la lixiviación ordinaria del Ce en los catalizadores gastados de automóviles es difícil de lograr. Estudios realizados describen un tratamiento térmico con ácido sulfúrico concentrado seguido de una lixiviación ácida para la disolución del Ce, donde la eficiencia de la lixiviación excedió el 85 % (Zhao et al., 2019).

### **2.3.7 POSIBLE UTILIZACIÓN DE LOS SUBPRODUCTOS DEL PROCESO HIDROMETALÚRGICO PARA LA RECUPERACIÓN DE PGMs Y EL CERIO**

En el proceso utilizado para la recuperación de PGMs y el cerio no se forman residuos, por tanto, el objetivo de utilizar este proceso es formar productos en lugar de residuos. Existen cuatro productos comercializables que se generan en el proceso. La esponja cementada con Pt, Pd y Rh es el producto principal, la cual puede ser vendida fácilmente a las refinerías o puede ser procesada por algún método hidrometalúrgico común para separar los PGMs. Segundo, el relave que resulta en la filtración luego de la lixiviación puede ser utilizado como refractarios, basado en sus principales compuestos  $\text{SiO}_2$ ,  $\text{Al}_2\text{O}_3$ , y  $\text{MgO}$ . El alumbre ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) puede actuar como agente blanqueador, los iones de sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) son antibacterianos e inhiben los microbios, por tanto, los usos típicos de este producto son en cosméticos (desodorantes), la industria papelera y aplicaciones médicas. Por último, el doble sulfato de cerio puede venderse tal cual o convertido en óxido mediante un tratamiento térmico (Steinlechner & Antrekowitsch, 2015).



## CAPÍTULO 3

### METODOLOGÍA

#### 3.1 RECOLECCIÓN DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS DE VEHÍCULOS

Cuatro catalizadores usados de vehículos, marca Corsa, Nissan Haval y Foton (Vans diésel), fueron recolectados de la mecánica TECNOESCAPE SUR, especializada en análisis de gases y cambio de catalizadores, ubicada en el sector Sur de la ciudad de Quito, y transportados al Laboratorio del Departamento de Metalurgia Extractiva, DEMEX-EPN.

#### 3.2 DESENSAMBLADO DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS

Para la obtención del monolito cerámico, los convertidores catalíticos fueron sometidos a trabajos de cerrajería, para abrir la carcasa metálica y sacar el monolito; posteriormente se procedió a la limpieza, utilizando un cepillo plástico, y luego al pesaje, en una balanza de plato, marca BOECO con precisión 0.001 g. La Tabla 3.1, presenta la marca del vehículo y la masa correspondiente a cada uno de los monolitos. La Figura 3.1 muestra el monolito cerámico en el interior del convertidor catalítico al cual se le ha realizado en proceso de apertura.

**Tabla 3.1:** Peso del monolito cerámico por marca de vehículo

Convertidor Catalítico (marca del vehículo)	Masa (g)
Corsa	300
Nissan	400
Haval	250
Foton (Van diésel)	800

**Elaborado por:** Mena, 2020



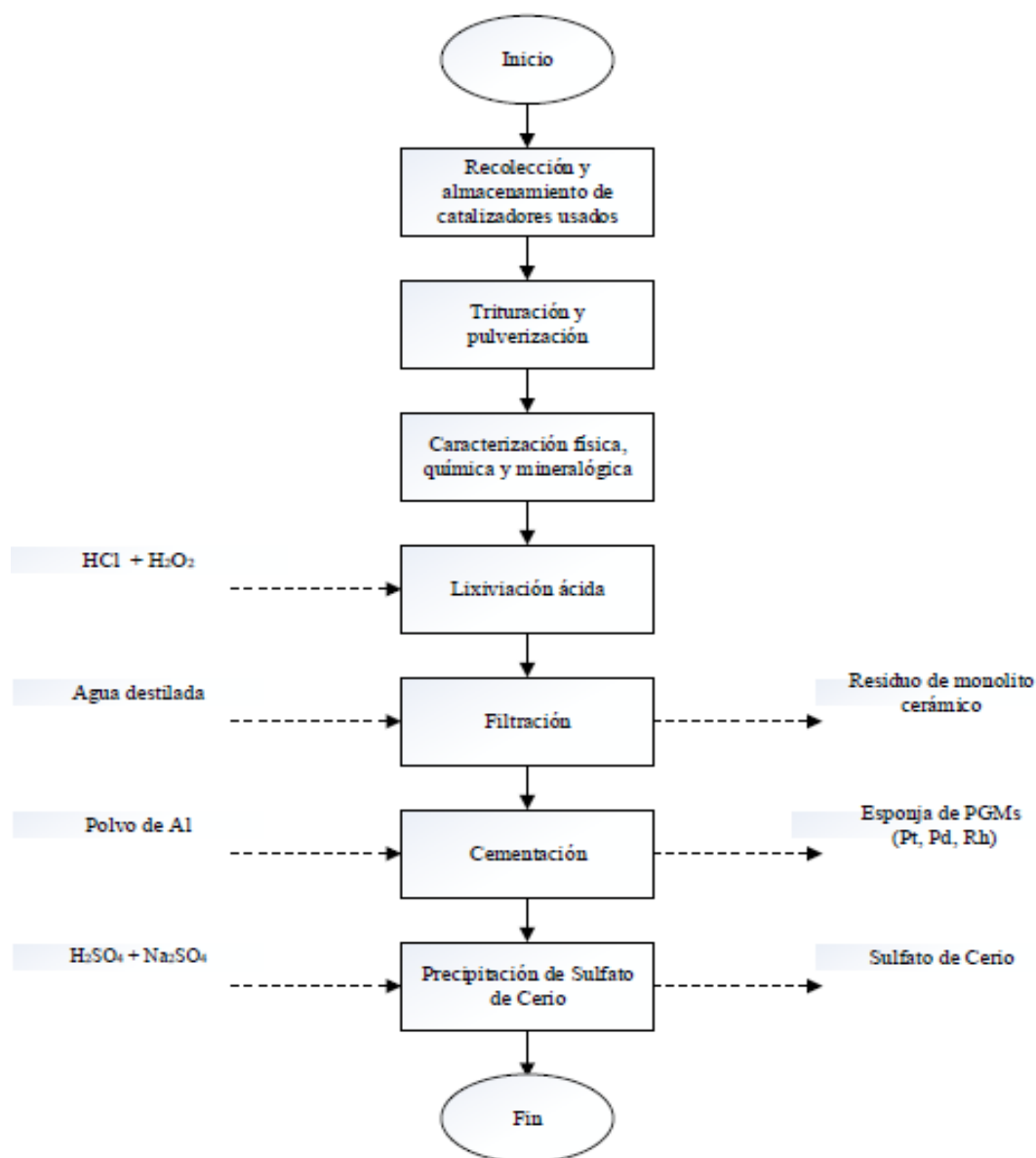
**Figura 3.1:** Proceso de apertura de la carcasa del convertidor catalítico para la obtención del monolito

**Elaborado por:** Mena, 2020

### **3.3 DESINTEGRACIÓN MECÁNICA DE LA MUESTRA**

Para la caracterización física, química y mineralógica, del monolito cerámico, se procedió a tomar una muestra de 50 g de cada monolito. Seguidamente, se llevó a una reducción de tamaño, utilizando una trituradora de mandíbulas, marca BRAUN CHIPMUNK VD6, hasta un tamaño de partícula menor a 2 mm. Posteriormente, con el uso del pulverizador, marca BLEULER-MILL, se alcanzó un tamaño de partícula menor a 100  $\mu\text{m}$ .

La Figura 3.2, muestra en diagrama de bloques la metodología utilizada para la recuperación de los metales desde los catalizadores usados (monolitos cerámicos).



**Figura 3.2:** Metodología para la recuperación de metales del catalizador usado mediante lixiviación ácida.

**Elaborado por:** Mena, 2020

## **3.4 CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MINERALÓGICA DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS DE VEHÍCULOS**

### **3.4.1 CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS**

Para establecer las características físicas de los convertidores catalíticos gastados se estableció el porcentaje de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo. Además, se realizó un análisis granulométrico para determinar la densidad real, densidad aparente, así como también el área superficial, tamaño de poro, porosidad y distribución de tamaño de poro mediante isothermas de fisisorción de N<sub>2</sub> por el método BET.

#### **3.4.1.1 Análisis granulométrico de los convertidores catalíticos**

Se utilizó el equipo Laser Scattering Particle Size Distribution Analyzer LA-950V2 para realizar el análisis granulométrico de los convertidores catalíticos pulverizados. El equipo usa la metodología de difracción láser para determinar el tamaño de partícula, donde el rango de lectura varía desde 10 µm hasta los 3 mm.

Se colocó aproximadamente 1 g de muestra en el porta muestras del equipo que cuenta con una cámara de alimentación para el posterior análisis. Es importante realizar una adecuada dispersión de las muestras para obtener resultados óptimos. El tiempo estimado para la lectura es de aproximadamente 5 minutos. Luego se realiza la curva granulométrica y determina el tamaño de partícula (d<sub>80</sub>).

#### **3.4.1.2 Determinación del área superficial, volumen y tamaño de poro en catalizadores mediante ensayos de fisisorción de N<sub>2</sub> por el método BET (Brunauer Emmett Teller)**

Para la determinación del área superficial, volumen y tamaño de poro se utilizó el equipo Quantachrome de análisis de fisisorción de N<sub>2</sub>

Se prepararon cuatro muestras pulverizadas: Muestras 1, 2, 3 y 4, las cuales fueron sometidas previamente a un tratamiento térmico de 650 °C por 2 horas para eliminar posible contaminación con coque en las muestras.

### **3.4.1.3 Determinación de humedad, cenizas y material volátil presente en catalizadores usados**

En la caracterización física se determina el contenido de humedad, volátiles y cenizas presentes en catalizadores. Estos análisis se realizan en base a las normas ASTM D3173-87, D3175-89 y D3174-89. El procedimiento experimental seguido para determinar estas propiedades se detalla en el Anexo 3.

### **3.4.1.4 Determinación de la densidad aparente del convertidor catalítico usado**

Para la determinación de la densidad aparente se pesó una probeta de 50 mL vacía. Se tomó la muestra pulverizada y se rellenó la probeta hasta los 50 mL, posteriormente se registró su peso. En la ecuación 3.1 se muestra la operación para determinar la densidad aparente, donde se dividió el peso del material contenido en la probeta para el volumen alcanzado. Este procedimiento se realizó para cada una de las muestras.

$$\delta_{\text{aparente}} = \frac{w_{\text{probeta+cat}} - w_{\text{probeta}}}{V_{\text{probeta}}} \quad (3.1)$$

Donde:

$\delta_{\text{aparente}}$ : Densidad aparente

$w_{\text{probeta+cat}}$ : Peso de la probeta con la muestra del catalizador

$w_{\text{probeta}}$ : Peso de la probeta vacía

$V_{\text{probeta}}$ : Volumen de la probeta

### 3.4.1.5 Determinación de la densidad real del convertidor catalítico usado

Para el caso de la densidad real, se aplicó el método del picnómetro (Norma INEN NTE 0856:1983).

Se procedió a pesar el picnómetro vacío ( $W_p$ ) en una balanza analítica BOECO BBL54, se colocó 1 g de muestra pulverizada y se registró su peso ( $W_{p+m}$ ). Luego, con agua destilada se llenó el picnómetro hasta el borde, para después taponarlo y registrar su peso ( $W_{p+a+m}$ ). Finalmente se llenó el picnómetro seco con agua y se pesó ( $W_{p+a}$ )

Los datos obtenidos se introdujeron en la Ecuación 3.2 para la determinación de la densidad real de cada una de las muestras.

$$\delta_{\text{real}} = \frac{1}{1 + \left( \frac{W_{p+a} - W_{p+a+m}}{W_{p+m} + W_p} \right)} \quad (3.2)$$

Donde:

$W_p$  = Peso del picnómetro

$W_{p+m}$  = Peso del picnómetro + muestra

$W_{p+a}$  = Peso del picnómetro + agua

$W_{p+a+m}$  = Peso del picnómetro + agua + muestra

### 3.4.2 CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS

Se estableció la composición química elemental semi-cuantitativa de los catalizadores por ensayos de Fluorescencia de Rayos X (FRX) y Microscopía Electrónica de barrido (MEB). Además, se determinó la cantidad de PGMs mediante Espectrometría de Absorción Atómica (EAA), luego de la disolución del dore obtenido por ensayo al fuego.

### 3.4.2.1 Determinación de la composición química por Fluorescencia de Rayos X

En una investigación realizada por (Christopher et al., 1998) se establece que el análisis por Fluorescencia de Rayos X es más preciso que el análisis por ICP (Plasma de acoplamiento inductivo). Además, tiene la ventaja de un simple pretratamiento. Por tanto, para el presente estudio se utiliza la FR-X como método para analizar el contenido inicial del catalizador en especial de elementos que se encuentran en mayor proporción como el Ce.

Se empleó el equipo S8 Tiger, con el programa Spectra Plus. Se utilizó 10 g por muestra, las cuales fueron previamente calcinadas a una temperatura de 650° C por 1 hora para eliminar la humedad.

### 3.4.2.2 Determinación de platino, paladio y rodio por ensayo al fuego

Mediante el uso de una mufla eléctrica, (STS Ing), a 950 °C, se realizó el ensayo al fuego para determinar la cantidad de Pt, Pd y Rh presente en las muestras, se utilizó la carga fundente que se detalla en la Tabla 3.2.

**Tabla 3.2:** Composición de la carga fundente para la determinación de la cantidad de platino, paladio y rodio en los catalizadores usados mediante ensayo al fuego

Compuesto	Muestra	Bórax	Carbonato de sodio	Litargirio	Nitrato de potasio	Carbón
<b>Peso (g)</b>	30	75	50	80	5	5

Fuente: (Estrella, 2015)

- Se pesó 30 g de cada muestra del convertidor catalítico usado, las cuales fueron sometidas a un tratamiento térmico a 650 °C durante dos horas para eliminar la cantidad de volátiles y orgánicos que puedan afectar el proceso.
- Se agregó la carga fundente que se presenta en la tabla 3.2, se homogeneizó y posteriormente se colocó en un crisol de arcilla.

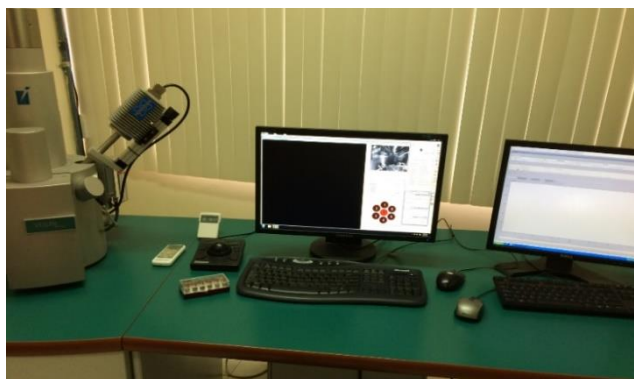
- Se colocó el crisol en la mufla eléctrica (STS Ing) a 900 ° C por 2 horas, se vertió el material fundido en una lingotera cónica, se dejó enfriar y se separó la fase escoria de la metálica y se registraron ambos pesos.
- Se colocó el régulo en una copela previamente caliente y se llevó a la mufla eléctrica a 870 °C durante aproximadamente 2 horas.
- Se pesó el doré y se disgregó con una solución de agua regia aplicando temperatura.
- Lugo de disolverse por completo el doré, se aforó a un volumen conocido para enviar la solución a realizar un análisis de contenido de Pt, Pd, y Rh mediante Absorción Atómica.

#### **3.4.2.3 Determinación de la composición química semi-cuantitativa por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)**

La Microscopía Electrónica de Barrido es una técnica de análisis mediante la cual se determina la composición química semi-cuantitativa, topografía, morfología, estructura de muestras sólidas (Ayache, Beaunier, Boumendil, Ehret, & Laub, 2019). En una cámara donde se crea un vacío y las muestras son bombardeadas mediante electrones, donde se produce la emisión de una variedad de partículas o radiaciones. Las señales que son detectadas se utilizan en la caracterización de las muestras (Vargas Padilla, 2017).

En la Figura 3.3 se muestra el microscopio utilizado para el análisis de muestras, de marca Tescan, modelo Vega.





**Figura 3.3:** Equipo Tescan

**Elaborado por:** Mena, 2020

### **3.4.3 CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS**

Se empleó el Difractómetro D8 Advance y el programa Diffrac plus (EVA Y TOPAS) para cualificación y semi-cuantificación de las muestras de los convertidores catalíticos usados, el procedimiento se detalla a continuación:

- Se colocó 2 gramos de muestra pulverizada de cada catalizador usado en un crisol previo a un tratamiento térmico a 650 °C en una mufla eléctrica.
- Cada una de las muestras se colocaron en un mortero de ágata y se trituraron hasta obtener un tamaño de partícula menor a 50  $\mu\text{m}$ .
- Se colocaron las muestras sobre el porta muestras procurando que se mantenga una capa superficial totalmente plana, posteriormente se colocó cada una de las muestras en el equipo de difracción de rayos x.

## **3.5 EVALUACIÓN MEDIANTE PRUEBAS HIDROMETALÚRGICAS PARA LA RECUPERACIÓN DE METALES DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS DE VEHÍCULOS**

### **3.5.1 RECUPERACIÓN DE METALES MEDIANTE LIXIVIACIONES ÁCIDAS**

Se realizaron algunos ensayos para determinar las mejores condiciones de lixiviación de Pt, Pd, Rh y Ce, se utilizó HCl (12 M) y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (37 % v/v).

Se evaluaron algunos parámetros como concentración de HCl, porcentaje de sólidos, tiempo de lixiviación y temperatura. Además, se realizaron ensayos con la utilización de un reactor autoclave con la finalidad de evaluar la influencia de la presión en la lixiviación de metales.

#### **3.5.1.1 Evaluación de la concentración de HCl en la recuperación de Pt, Pd, Rh y Ce de los convertidores catalíticos usados de vehículos mediante lixivaciones ácidas**

Tomando en consideración el estudio realizado por Harjanto et al., (2006), donde establece que la adición del 1 % de volumen de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a la solución proporciona una condición óptima para la lixiviación de PGMs. Se varió la concentración de HCl desde 3M hasta 12 M para evaluar la influencia de la concentración de HCl en la recuperación de Pt, Pd, Rh y Ce.

Los ensayos de lixiviación se realizaron en un recipiente de vidrio de 250 mL, donde se utilizó 50 mL de HCl y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 % vol) con un porcentaje de sólidos del 1 % (0.5 g de muestra). Con agitación magnética a 500 rpm por 12 horas a una temperatura de 80 °C y, en este caso, se varió la concentración de HCl a 3, 6 y 12 M.

Al finalizar el proceso la solución fue filtrada mediante el uso de un papel filtro y almacenada en pequeños frascos para el análisis de Pt, Pd y Rh mediante Absorción Atómica y el Ce mediante análisis de ICP.

### **3.5.1.2 Evaluación de la influencia del porcentaje de sólidos en la recuperación de Pt, Pd, Rh y Ce mediante lixiviaciones ácidas**

Después de definir las condiciones oxidantes y la concentración de HCl, se evaluó el porcentaje de sólidos para obtener un producto de elevada pureza, además, determinar la mayor capacidad de producción.

Para ello se realizaron ensayos de lixiviación estándar en 50 mL de solución de HCl y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> con las mejores condiciones resultantes de las secciones 3.5.1.1 y se varió el porcentaje de sólidos del 1 al 10 % que corresponden de 0.5 g a 5 g respectivamente de muestra en 50 mL de solución.

Los ensayos se realizaron con agitación magnética de 500 rpm por 12 h a 80 °C, la concentración de Pt, Pd y Rh fue determinada por espectrofotometría de absorción atómica, mientras que la concentración de Ce fue determinada mediante ICP.

### **3.5.1.3 Influencia del tiempo de lixiviación en la recuperación de Pt, Pd, Rh y Ce de convertidores catalíticos usados de vehículos**

Para determinar la influencia del tiempo en las condiciones de lixiviación se tomó la concentración del lixivante y el porcentaje de sólidos que alcanzaron mejores resultados en la recuperación de Pt, Pd, Rh y Ce de los ensayos anteriores y se realizó la variación del tiempo de lixiviación a 4, 6, 8 y 12 h.

Los ensayos se realizaron con agitación magnética de 500 rpm a 80 °C, la concentración de Pt, Pd y Rh fue determinada por espectrofotometría de absorción atómica, mientras que la concentración de Ce fue determinada mediante ICP.

#### **3.5.1.4 Evaluación de la influencia de la temperatura en la recuperación de Pt, Pd, Rh y Ce en solución**

Finalmente se evaluó la influencia de la temperatura en la lixiviación de metales del monolito cerámico para lo cual se tomó la concentración del lixivante, el porcentaje de sólidos y el tiempo de lixiviación que alcanzaron los mejores resultados de recuperación de Pt, Pd, Rh y Ce en solución, donde se varió la temperatura en un intervalo de 30 – 80 °C con agitación magnética de 500 rpm.

Al terminar la lixiviación se filtró la solución. La solución fuerte fue almacenada para enviar a analizar mediante espectrofotometría de absorción atómica para determinar la concentración de Pt, Pd y Rh mientras que la concentración de Ce fue determinada mediante ICP.

El relave que queda luego de filtrar la solución se lavó con 20 mL de agua destilada, se filtró, con el fin de obtener una solución de lavado. La concentración de Pt, Pd y se determinó mediante espectrometría de absorción atómica, mientras que la concentración de Ce se determinó mediante ICP.

El relave que queda después del proceso de filtrado se secó en una estufa a 110 °C por 24 horas, se registró su peso y se analizó mediante Fluorescencia de rayos X para determinar su composición.

#### **3.5.1.5 Evaluación de la influencia de la presión en la lixiviación de metales mediante el uso de un reactor autoclave**

Las muestras del catalizador (2,5 % porcentaje de sólidos) se colocaron en un reactor autoclave de 250 mL con se observa en la Figura 3.4, se agregaron 50 mL de HCl y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 % vol). El recipiente se cerró y los materiales del catalizador se lixiviaron en una mufla eléctrica a una temperatura de 150 °C. Se dejó que el recipiente se enfriará cerca de la temperatura ambiente antes de abrir el reactor.

Se filtró la solución. La solución fuerte fue almacenada para enviar a analizar mediante espectrofotometría de absorción atómica para establecer la concentración de Pt, Pd y Rh mientras que la concentración de Ce fue determinada mediante ICP.



**Figura 3.4:** Reactor autoclave usado en la lixiviación de PGMs

**Elaborado por:** Mena, 2020

### **3.6 PROCESOS PARA RETIRAR LOS PGMs Y EL Ce DE LA SOLUCIÓN FUERTE**

#### **3.6.1 EVALUACIÓN DEL PROCESO PARA LA CEMENTACIÓN DE PGMs**

Se agregó polvo de aluminio en la solución fuerte donde se encuentran las mayores concentraciones de PGMs. Para reducir el ingreso de oxígeno, el cual influye de forma negativa en la cementación de PGMs se utilizó un recipiente cerrado.

Los ensayos se realizaron con y sin velocidad de agitación para determinar la eficiencia del proceso. La velocidad de agitación para el proceso fue de 300 rpm en base a estudios realizados por Canales (2014) para la cementación del oro. El tiempo para realizar el proceso es de alrededor de 30 min. Al final del proceso se filtraron las

soluciones y posteriormente se enviaron a espectrofotometría de absorción atómica para establecer la cantidad de metales preciosos que no precipitó, mientras que la esponja producto del proceso de cementación se envió a difracción de rayos X para determinar la presencia de PGMs.

Se varió la concentración del agente cementante de 8 a 16 g/L tomando como referencia estudios realizados por Canales (2014) y Gámez (2014) donde utilizan aluminio metálico, para la cementación del oro. El pH se mantuvo en un valor constante de 1 en todo momento. Al concluir el tiempo de cementación, se esperó alrededor de 30 minutos para que el agente cementante decantara en el caso de los experimentos que incluyeron velocidad de agitación. En los experimentos que no incluyeron agitación el tiempo de espera fue de alrededor de 1 hora. La solución fue filtrada y la esponja con los metales preciosos extraída del fondo del recipiente cerrado.

### **3.6.2 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PRECIPITACIÓN DE SULFATO DE CERIO**

Para la precipitación del cerio como sulfato de cerio de la solución fuerte es necesario añadir; ácido sulfúrico  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98%) y sulfato de sodio  $\text{Na}_2\text{SO}_4$ . El objetivo de añadir ácido sulfúrico, es reducir el pH, además de agregar a la solución un grupo de sulfato  $(\text{SO}_4)^{2-}$  para formar un sulfato doble con el cerio. Los iones de  $\text{H}^+$  formados al agregar ácido sulfúrico reemplazan de forma parcial los iones perdidos durante el proceso de cementación por el gas de hidrógeno ( $\text{H}_2$ ) que se forma durante la reacción.

Se variaron dos parámetros experimentales: el volumen de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1,5-2,5 mL y la concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  de 0,4 a 0,8 g/L.

Para determinar el contenido inicial de cerio en la solución, se tomó una alícuota y se analizó mediante ICP.

Se utilizó vasos de precipitación de 80 mL, a una temperatura de 25 °C con agitación magnética. Para la precipitación selectiva del cerio como sulfato de cerio se buscó

determinar la relación estequiométrica para alcanzar mayores porcentajes de recuperación, el valor de pH se mantuvo entre 0 y 1. Las características de los reactivos empleados fueron:

- Ácido sulfúrico, 98 %
- Sulfato de sodio, grado técnico

Se colocó 30 mL de la solución fuerte en el vaso de precipitación, Se agregó ácido sulfúrico para regular el pH de la solución a un valor de 1. Se utilizó un pH-metro BOECO modelo Pt-70. Con base en la concentración del metal en la solución fuerte se realizaron varios ensayos con el fin de determinar la cantidad requerida de sulfato de sodio para lograr la precipitación del cerio como sulfato.

El sulfato de sodio se agregó en estado sólido a la solución fuerte cargada con el cerio luego de regular el pH mediante la adición de  $H_2SO_4$  a la solución cargada con cerio y se inició la agitación a 200 rpm durante 5 minutos. Luego se esperó por 1 hora mientras decante para luego filtrar. Se tomó una alícuota de la solución con el fin de establecer la cantidad de cerio mediante análisis en el ICP y realizar la comparación del contenido de cerio con respecto a la solución inicial. El precipitado se llevó a una mufla por 2 h a 110 °C y se analizó por DR-X para determinar su composición.

## CAPÍTULO 4

### RESULTADOS Y DISCUSIÓN

#### 4.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICA, QUÍMICA Y MINERÁLOGICA DE CATALIZADORES USADOS DE VEHÍCULOS

##### 4.1.1 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN FÍSICA DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS

En esta sección se muestran los resultados de la caracterización física de los catalizadores, donde se determina el tamaño de partícula, el área superficial, el tamaño y volumen de poro, el contenido de humedad, la cantidad de cenizas, volátiles, así como también la densidad real y aparente de los catalizadores.

###### 4.1.1.1 Resultado del análisis granulométrico

La Figura 4.1 detalla el análisis granulométrico correspondiente a la Muestra 1. Los datos utilizados para la construcción de esta y las demás gráficas se hallan en el Anexo 1.

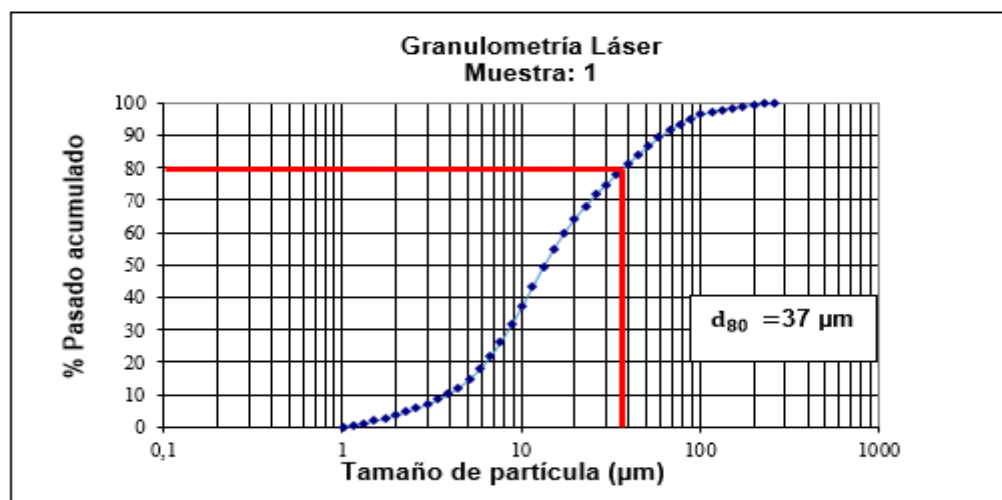


Figura 4.1: Análisis granulométrico de la muestra pulverizada del catalizador

Elaborado por: Mena, 2020



En la Figura 4.1 se observa que el 80 % del material para la muestra 1 presenta un tamaño menor o igual a 37  $\mu\text{m}$ . En la Tabla 4.1 se presenta el  $d_{80}$  de todas las muestras de catalizadores.

**Tabla 4.1:**  $d_{80}$  de las muestras pulverizadas de los catalizadores

Parámetros	Muestra	Diámetro de partícula ( $\mu\text{m}$ )
d 80	1 (Corsa)	37
	2 (Nissan)	53
	3 (Haval)	49
	4 (Foton)	70

**Elaborado por:** Mena, 2020

Se observa que el  $d_{80}$  para las muestras 1, 2 y 3 presentan tamaños de partículas similares, con un valor mínimo para la Muestra 1 de 37  $\mu\text{m}$  (Figura 4.1) y un valor máximo para la Muestra 2 de 53  $\mu\text{m}$ , estas muestras pertenecen a catalizadores de vehículos de gasolina. Mientras que la Muestra 4 (diésel) presenta un valor de  $d_{80}$  de 70,2  $\mu\text{m}$ . Jha et al., (2012), detalla la influencia del tamaño de partícula para los procesos de lixiviación, en su estudio afirma que para tamaños de partículas menores a 100  $\mu\text{m}$  la eficiencia de lixiviación aumenta comparado con tamaño de partículas mayores a 100  $\mu\text{m}$ .

#### **4.1.1.2 Ensayos de fisorción de $\text{N}_2$ por el método BET (Brunauer, Emmett y Teller) para determinar el área superficial, volumen y tamaño de poro**

La Tabla 4.2 muestra los resultados del área superficial, tamaño y volumen de poro de acuerdo con la metodología detallada en la sección 3.4.1.2. Los gráficos de la distribución de poro se muestran en el Anexo 2.

**Tabla 4.2:** Ensayos de fisisorción de N<sub>2</sub> por el método BET para las muestras pulverizadas de catalizadores

Muestra	Área superficial (m <sup>2</sup> /g)	Volumen de poro (cm <sup>3</sup> /g)	Tamaño de poro (Å)
1 (Corsa)	81	0,24	15,8
3 (Haval)	71	0,24	15,8

Elaborado por: Mena, 2020

Los resultados determinan que la Muestra 1 presenta un área superficial de 81 m<sup>2</sup>/g, mientras que la Muestra 3 posee un área superficial de 71 m<sup>2</sup>/g, esta reducción puede deberse a que el catalizador de la Muestra 3 estuvo expuesto a condiciones de funcionamiento que incluían la salida de los gases a altas temperaturas (mayores a 1000 °C), lo que provoca daño en los catalizadores como la disminución del área superficial, reduciendo de esta forma la eficiencia del catalizador. (Pardiwala et al., 2016)

Así también se presentan los resultados para el volumen y tamaño de poro, donde para la Muestra 1 y Muestra 3 son de 0,24 cm<sup>3</sup>/g y 15,8 Å respectivamente. En la caracterización que realiza Pardiwala et al., (2016) de los catalizadores, establece un rango óptimo de operación para tamaños de poro entre 20 Å – 100 Å. Con relación a este estudio se presume que los catalizadores analizados ya no cumplen con las condiciones óptimas de operación, por lo cual fueron desechados y reemplazados en los vehículos

Con respecto a los resultados de las muestras 2 y 4, se mostraron serias deficiencias en el equipo, esto posiblemente a interferencia de las muestras al momento de realizar los análisis, por lo tanto, los resultados de esas muestras no fueron consideradas en el presente estudio.

#### 4.1.1.3 Resultado de la determinación de humedad, volátiles, cenizas y carbón fijo

Los resultados para las determinaciones de humedad, volátiles y cenizas se muestran en la Tabla 4.3.

**Tabla 4.3:** Humedad, volátiles y cenizas en catalizadores

Muestra	Contenido (%)			
	Humedad	Volátiles	Cenizas	Volátiles + Cenizas
1 (Corsa)	2	3	1	4
2 (Nissan)	1	2	2	4
3 (Haval)	1	3	2	5
4 (Foton)	3	9	5	14

Elaborado por: Mena, 2020

Los resultados indican que el porcentaje de humedad en los catalizadores es bajo. Resultados menores o iguales al 2 % se presentan en la Muestras 1, 2 y 3 y un 3 % en el catalizador de la Muestra 4.

Al final de su vida útil, los catalizadores acumulan una cantidad de impurezas como restos de hidrocarburos, carbón, azufre y material particulado en vehículos a diésel producto de la mala calidad del combustible e ineficiencias en la combustión del motor. Estos elementos son eliminados como volátiles y cenizas al ser sometidos a un proceso de calcinación a temperaturas superiores a 500 °C (Jha et al., 2013). En la Tabla 4.3 se observa que los catalizadores de gasolina pierden alrededor del 5 % (p/p) en volátiles y cenizas mientras que en el catalizador a diésel se pierde alrededor del 14 % (p/p).

#### 4.1.1.4 Determinación de la densidad real y densidad aparente de catalizadores usados

Los resultados para la densidad real y aparente se detallan en la Tabla 4.4. En el Anexo 4 se presentan los detalles de este ensayo.

**Tabla 4.4:** Densidad real y aparente de las muestras de catalizadores

<b>Muestra</b>	<b>Densidad real (g/mL)</b>	<b>Densidad aparente (g/mL)</b>
1 (Corsa)	1,08	1
2 (Nissan)	1,16	1,02
3 (Haval)	1,18	1,01
4 (Foton)	0,99	0,84

**Elaborado por:** Mena, 2020

Los resultados de la muestra pulverizada de catalizador presentaron una densidad real promedio de 1,14 g/mL para vehículos a gasolina. La relación entre la densidad aparente y la densidad real fue de 0,89. Lo que indica que cerca del 11 % del espacio ocupado por el material corresponde a un espacio libre. Por tanto, se caracteriza a estos catalizadores como un material compacto y muy poco poroso.

Mientras que para el catalizador a diésel (Muestra 4), la densidad real fue de 0,99 g/mL y la relación entre la densidad aparente y la densidad real fue de 0,85. Lo que indica que cerca del 15 % del espacio ocupado por el material corresponde a un espacio libre. Por lo tanto, se observa que este catalizador es menos denso que los anteriores. Resultando menos compacto y con una mayor porosidad.

$$n = \left( 1 - \frac{\text{Densidad aparente}}{\text{Densidad real}} \right) \times 100 \quad (\text{A4})$$

El valor de  $n$  (adimensional) de la Ecuación A4 permite interpretar el grado de compactación del material, así como la porosidad.

#### 4.1.2 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS

##### 4.1.2.1 Resultados de la determinación de la composición química de catalizadores usados mediante Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Los resultados de la composición elemental se muestran en la Tabla 4.5. El detalle de los óxidos se muestra en el Anexo 5.

**Tabla 4.5:** Composición química elemental de los catalizadores por FRX

Elemento	Muestra 1 (Corsa)	Muestra 2 (Nissan)	Muestra 3 (Haval)	Muestra 4 (Foton)
	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)
Al	15,51	14,81	19,45	17,31
Si	14,45	12,41	8,79	14,09
Ce	4,35	6,2	5,98	0,02
Mg	5,54	4,51	3,19	3,11
Zr	4,85	7,5	12,19	3,2
P	1,33	0,54	0,16	3,05
La	0,76	0,6	0,97	---
Zn	0,21	0,19	0,07	0,17
Mo	0,19	0,2	---	0,19
Nd	0,19	0,61	0,84	---
Y	0,09	0,27	---	---

Tabla 4.5: Continuación

Elemento	Muestra 1 (Corsa)	Muestra 2 (Nissan)	Muestra 3 (Haval)	Muestra 4 (Foton)
	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)	Contenido (%)
Pr	0,09	---	---	---
Ba	1,55	1,38	1,9	0,02
Ni	---	0,65	0,02	---
Mn	---	---	0,02	---
Fe	0,25	0,71	0,53	0,39
Na	0,10	0,13	0,08	0,11
Ti	0,57	0,39	0,26	0,22
K	0,07	0,05	0,08	0,03
Hf	0,37	0,58	1,11	0,26
Cr	---	0,02	---	0,01
Cu	---	0,01	---	---
Pt	---	---	---	0,32
Rh	---	---	0,03	---
Pd	0,04	0,05	1,06	---
S	0,28	0,16	0,25	0,87

Elaborado por: Mena, 2020

En la caracterización química se puede observar que los elementos en mayor proporción son el Al, Si y Mg. Esto coincide con el estudio realizado por Pardiwala et al., (2014), donde establece que los catalizadores están formados por más del 90 % (p/p) de Cordierita ( $Mg_2Al_4Si_5O_{18}$ ) y, además, una mezcla de aditivos de metales,

principalmente óxidos de cerio, zirconio, níquel, lantano, y metales alcalinotérreos como el Ca y el Ba que son los encargados de mejorar la estabilidad del catalizador.

Con relación al Ce y el Zr se observa una proporción importante en la composición del catalizador. Según Rumpold y Antrekowitsch (2012), el óxido de cerio se presenta en concentraciones que van del 5 al 11 % (p/p) en convertidores catalíticos de vehículos. En las muestras analizadas de convertidores catalíticos de motores a gasolina la composición del cerio se encuentra en alrededor del 5% (p/p). Otro elemento importante de destacar es el bario ya que actúa como estabilizador térmico, según se observa en la Tabla 4.5 se encuentra en proporciones de alrededor del 1 % (p/p) en los convertidores catalíticos de motores a gasolina, mientras que en catalizadores a diésel aparece en una proporción muy cercana a cero. Según Rumpold y Antrekowitsch (2012), el contenido de bario en los catalizadores es de 0,5 % (p/p).

Según Suoranta et al, (2015), el componente activo del convertidor catalítico es una combinación de Pt, Pd y Rh. En la tabla 4.5 se observa que no aparece Pt en la lectura por Fluorescencia de Rayos X de los convertidores catalíticos de motores a gasolina esto se debe probablemente a que el método empleado no detecta con gran eficacia elementos que se encuentren por debajo del 1 % en composición (Christopher et al., 1998). Resultados similares se observan con el Rh. Sin embargo, para el caso del Pd el método muestra resultados en los convertidores catalíticos de gasolina mientras que en el de diésel no aparece. Se debe recalcar que el ensayo de Fluorescencia por rayos X no presenta gran exactitud con elementos debajo del 1 % por lo tanto, es necesario realizar otro tipo de ensayos donde el Pt, Pd y Rh sean analizados con mayor precisión como por ejemplo el ensayo al fuego. Sin embargo, para metales con una mayor proporción como el Al, Zr, Ce, Mg el método resulta muy fiable.

Otros elementos que suelen aparecer típicamente en los convertidores catalíticos son el carbón y el azufre, resultado de partículas de combustible que no han sido quemadas por completo. Los resultados de la Tabla 4.5 muestran una mayor cantidad

de azufre en el convertidor catalítico de diésel, lo que concuerda con la mayor cantidad de volátiles y cenizas eliminadas en el proceso de calcinación (Tabla 4.3)

#### 4.1.2.2 Resultados de la determinación de PGMs mediante ensayo al fuego

En la Tabla 4.6 se presentan los resultados obtenidos por ensayo al fuego para la determinación de PGMs en las muestras.

**Tabla 4.6:** Contenido de Pt, Pd y Rh mediante ensayo al fuego

Muestra	Contenido (%)		
	Pt	Pd	Rh
1 (Corsa)	0,013	0,040	0,005
2 (Nissan)	0,011	0,037	0,004
3 (Haval)	0,013	0,057	0,006
4 (Foton)	0,030	0,022	0,005

**Elaborado por:** Mena, 2020

De acuerdo a los valores que se muestran en la Tabla 4.6 se observa un mayor porcentaje de Pd con relación a los otros componentes. El contenido de Pt en catalizadores a gasolina (Muestra 1, 2 y 3) mostrados en las Tabla 4.6 son resultados relativamente similares. Sin embargo, en el catalizador del vehículo a diésel (Muestra 4) se observa un mayor porcentaje de Pt en la composición, lo que coincide con Bagwan y Satpute (2017), donde concluye que el Pt es más activo que el Pd para la oxidación de HC y reducción de NOx, por tanto, se presenta en mayor proporción en los catalizadores a diésel.

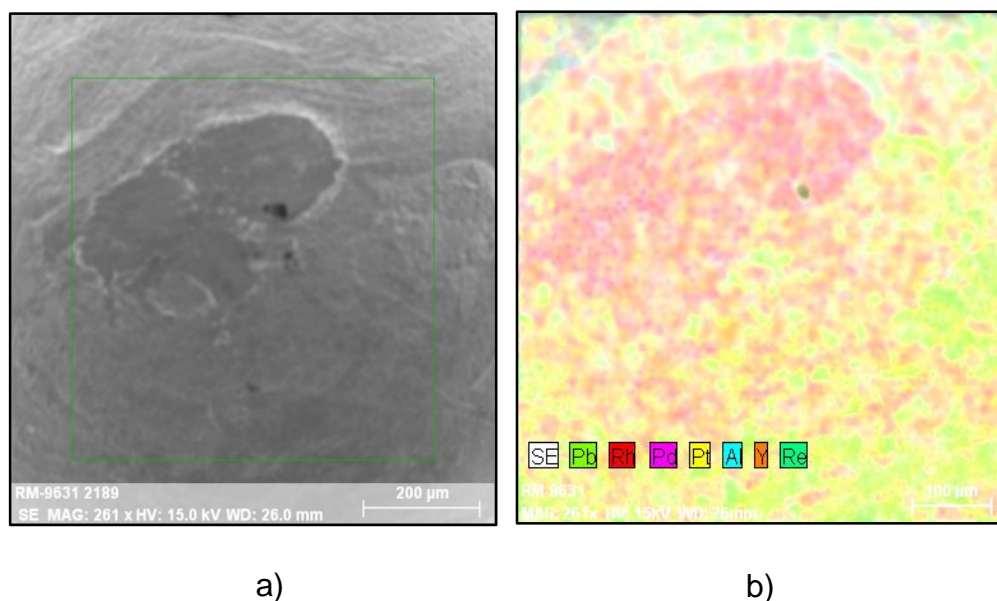


También se observa que la composición de Rh es menor en todos los catalizadores con relación a los demás metales, lo que coincide con varios estudios, donde su bajo porcentaje responde al costo elevado que presenta este metal.

La composición de metales nobles en los catalizadores es muy variada. Aberasturi et al., (2011), en su investigación acerca de la composición de metales nobles presentes en catalizadores de vehículos, concluye que, la presencia de PGMs se encuentra por debajo del 0.1 % (p/p).

#### 4.1.2.3 Resultados de la caracterización por Microscopía Electrónica de Barrido (MEB)

En la Figura 4.2 se observa la estructura superficial del doré de la muestra 1 (Corsa) del catalizador usado, con un aumento igual a 200 x y HV = 15.0 kV. El análisis MEB de los demás catalizadores se muestra en detalle en el Anexo 6.



**Figura 4.2:** Fotografía de la superficie del doré de la muestra 1 del catalizador usado mediante microscopía electrónica de barrido: a) superficie del doré b) mapeo químico de la superficie

**Elaborado por:** Mena, 2020

En las Figuras 4.2 a se realiza un acercamiento de 200 x al doré, mientras que, en la Figura 4.2 b se presenta un mapeo de la superficie, elementos presentes en la

composición. El mapeo realizado en la Figura 4.2 b muestra la existencia de los PGMs como son: el rodio, el paladio y el platino. Estos elementos se ubican en toda la superficie del doré.

El análisis químico semicuantitativo del contenido de Pb, Rh, Pd, Pt, Al, Re efectuado a través del MEB se presenta en la Tabla 4.7.

**Tabla 4.7:** Resultado del análisis semicuantitativo del doré de la Muestra 4 (100x) usando el Analizador RX (MEB-TESCAN)

<b>Elementos</b>	<b>Contenido (%)</b>
Plomo	63,42
Rodio	27,17
Renio	3,86
Platino	3,82
Paladio	0,51
Aluminio	0,68

**Elaborado por:** Mena, 2020

La sección examinada del doré, reporta que el 99.48 % pertenece a Pb, Rh, Re, Pt, Pd y Al. El porcentaje restante en esta sección corresponde a minerales que no fueron analizados de la muestra.

Los elementos en mayor proporción son el plomo y rodio. La presencia de plomo se presenta en mayor proporción, debido a que este elemento fue utilizado como material colector para la obtención del doré, por tanto, se justifica su presencia en un alto porcentaje. Sin embargo, el rodio es uno de los elementos nobles en menor proporción presentes en los catalizadores, así se estableció mediante ensayos de espectrofotometría de absorción atómica, por lo que se presume que la sección analizada se presenta concentraciones de rodio excesivas en relación con otras

secciones del doré. De igual forma, se establece la presencia de platino y paladio, elementos de los PGMs, con un contenido del 3,82 % para platino y 0,51 % para el paladio. Llama la atención la detección del renio en un 3,86 %, se presume que su lectura mediante el análisis MEB guarda cierta similitud con el contenido de plomo por su similitud en el color de detección, debido a esto podría presentarse un margen de error en la lectura ya que el renio no es detectado mediante FRX.

#### 4.1.3 RESULTADOS DE LA CARACTERIZACIÓN MINERALÓGICA DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS

El análisis mineralógico del monolito cerámico presente en los catalizadores muestra los resultados indicados en la Tabla 4.8.

**Tabla 4.8:** Análisis mineralógico de los catalizadores

Mineral	Fórmula	Contenido (%)			
		Muestra 1	Muestra 2	Muestra 3	Muestra 4
Cordierita	$Mg_2Al_4Si_5O_{18}$	90	92	94	90
Iron phosphate	$FePO_4$	4	3	1	7
Baddeleyte	$ZrO_2$	3	2	2	2
Barite	$BaSO_4$	2	2	2	--
Quartz	$SiO_2$	1	1	1	1
	<b>Total</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>	<b>100</b>

Elaborado por: Mena, 2020

Se puede observar que la cordierita es el mineral principal en la composición del monolito, lo cual coincide con la bibliografía, donde se manifiesta un contenido mayor al 90 % en catalizadores de vehículos. De igual forma, el análisis mineralógico

concuerda con el ensayo de fluorescencia de rayos X donde se determina una mayor proporción de elementos como el Al, Si, Mg en la matriz cerámica.

Además, se tiene fosfato de hierro en menor porcentaje (1% - 7%). Alrededor de 2 % de óxido de zirconio y sulfato de bario. Y el 1 % de cuarzo. Otros compuestos no son determinados mediante Difracción de rayos X debido a su composición no amorfa, por tanto no son reportados en el presenta análisis.

## **4.2 EVALUACIÓN DEL PROCESO DE LIXIVIACIÓN EN MEDIO ÁCIDO PARA LA RECUPERACIÓN DE PGMs y Ce DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS DE VEHÍCULOS**

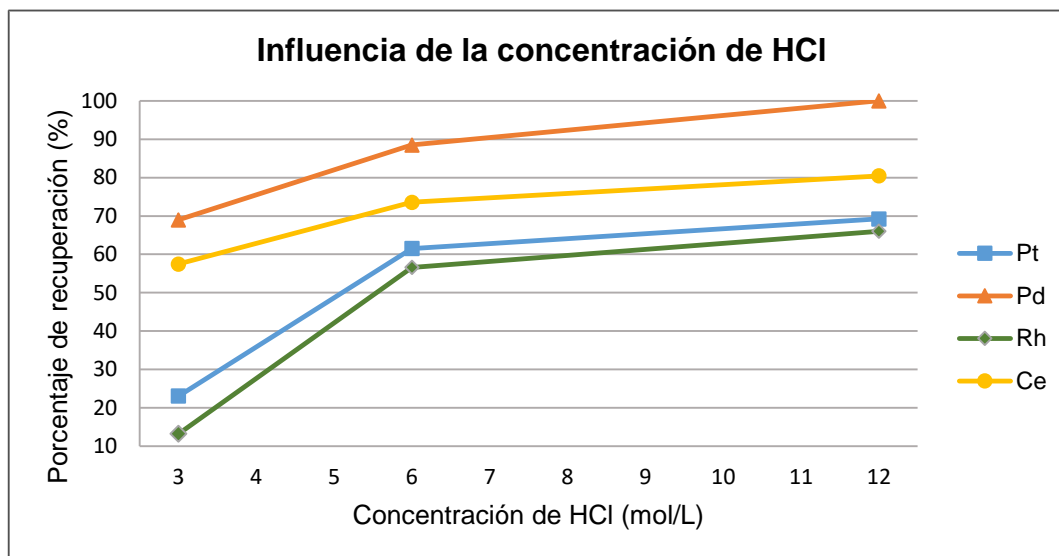
### **4.2.1 ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN**

Se determinó la influencia de la concentración de HCl, el porcentaje de sólidos, el tiempo y la temperatura de lixiviación. Asimismo, se realizaron ensayos para determinar la influencia de la presión en el proceso con el fin de disminuir el tiempo de lixiviación.

Los ensayos fueron realizados con muestras sometidas a un proceso de calcinación a 650 °C por 2 h para eliminar impurezas y mejorar las eficiencias de recuperación de PGMs y Ce.

#### **4.2.1.1 Influencia de la concentración de HCl en la recuperación de PGMs y Ce**

La Figura 4.3 muestra los resultados obtenidos por la variación de concentración de HCl desde 3 M hasta 12 M.



**Figura 4.3:** Influencia de la concentración de HCl en la lixiviación de PGMs y el Ce (1 % de sólidos, tiempo de lixiviación de 12 h, Temperatura 80 °C, 0.5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 500 rpm).

**Elaborado por:** Mena, 2020

En la figura 4.3 se observa como aumenta la disolución de Pt, Pd, Rh y Ce mientras se incrementa la concentración de HCl en la solución de lixiviación con 1 % vol de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Según Harjanto et al., (2006), los PGMs junto al Ce forman un complejo de cloro soluble (Ecuaciones 2.6, 2.7, 2.8 y 2.9) por la presencia del HCl que al combinarse con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> promueve la formación de cloruros con un alto potencial que resultan útiles al momento de lixiviar los metales.

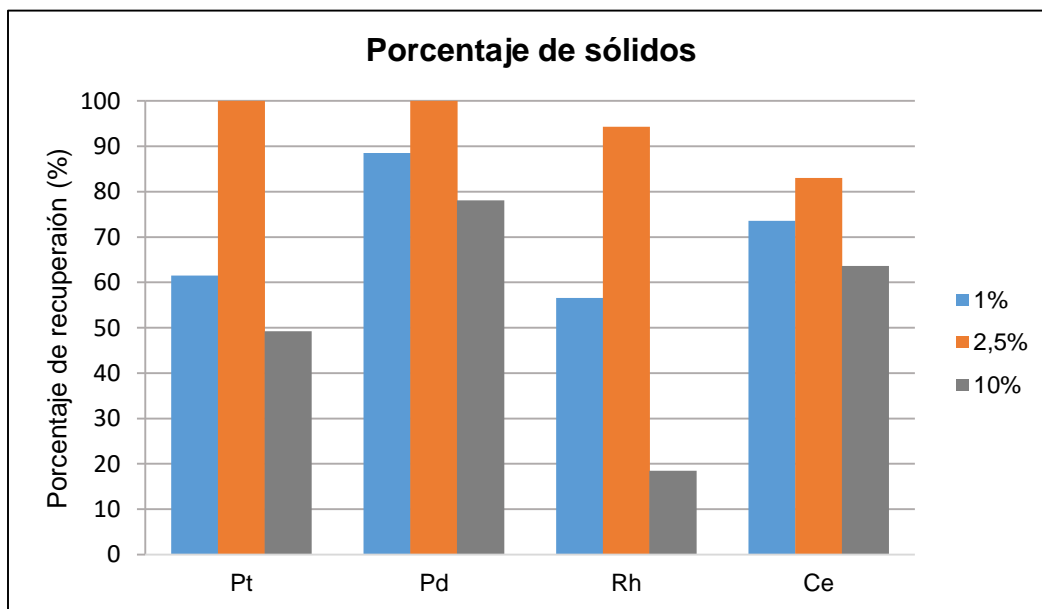
En los resultados se observa una mayor recuperación de metales con concentración de HCl 12 M, la disolución de Pt, Pd, Rh y Ce fue de 69 %, 100 %, 66 % y 80% respectivamente. Los resultados que se presentan en la Figura 4.3, van acorde a los resultados alcanzados por Harjanto et al., (2016), en su estudio acerca de la recuperación de PGMs mediante el uso de HCl – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, donde concluyen que el aumentar la concentración de HCl mejora considerablemente la disolución de PGMs en la solución.

Además, se puede apreciar que, al disminuir la concentración del HCl a 6 M, el porcentaje de recuperación de PGMs y Ce no varía significativamente, alcanzando

porcentajes de recuperación de 62 %, 89%, 57 % y 74 % respectivamente. Sin embargo, la recuperación de metales con concentraciones menores a 6 M muestra una disminución considerable en la eficiencia de lixiviación, logrando recuperaciones que no superan el 30 % en metales como el platino y el rodio. Por lo tanto, para los demás experimentos se toma la concentración de HCl 6 M como la concentración óptima para la recuperación del Pt, Pd, Rh y Ce.

#### 4.2.1.2 Influencia del porcentaje de sólidos en la recuperación de PGMs Y Ce

Uno de los principales parámetros a tener en cuenta desde el punto de vista económico, es la cantidad de sólidos. En la Figura 4.4 se observa la influencia del porcentaje de sólidos para la lixiviación de PGMs y Ce, con una concentración de HCl 6M a 80 ° C, con 0.5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, durante 12 h y agitación magnética de 500 rpm.



**Figura 4.4:** Influencia del porcentaje de sólidos en la recuperación de PGMs y Ce ([HCl]= 6 M, tiempo de lixiviación de 12 h, Temperatura 80 °C, 0.5 MI H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 500 rpm)

**Elaborado por:** Mena, 2020

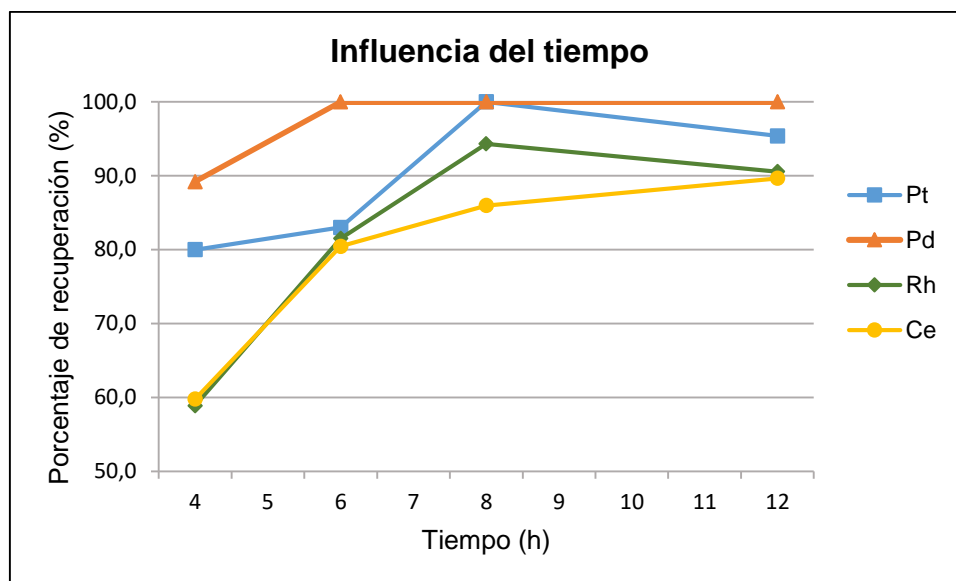
Se puede apreciar que la eficiencia de lixiviación aumenta a medida que el porcentaje de sólidos disminuye del 10 al 2,5 %. Los resultados obtenidos con 2,5 % de porcentaje

de sólidos fue de 100% Pt, 100% Pd, 94% Rh y 83% Ce, mientras que con el 10 % en porcentaje de sólidos se alcanzó una recuperación de 49% Pt, 78% Pd, 18% Rh y 64% Ce. Esto se debe principalmente a que al disminuir la cantidad de material pulverizado (2,5 %) en la solución se proporciona mayor área de contacto entre la superficie del catalizador y el ácido, debido a que existe mayor volumen de reactivos en solución para disolver los metales, aumentando la transferencia de masa y la velocidad de reacción, lo que resulta ventajoso para alcanzar una mayor eficiencia en la lixiviación (Steinlechner & Antrekowitsch, 2015). Sin embargo, de acuerdo a la Figura 4.4, al continuar disminuyendo el porcentaje de sólidos del 2,5 al 1%, la eficiencia en la lixiviación de los metales disminuye, lo que se debe posiblemente a que una cantidad menor de muestra pulverizada en la solución saturaría el contacto entre el agente lixivante y la muestra del catalizador, provocando una reducción en la eficiencia de recuperación.

Por lo tanto, se consideró que 2,5 % en porcentaje de sólidos es el valor óptimo para la lixiviación de PGMs y Ce a escala de laboratorio. Sin embargo, según Estrella (2015), a escala industrial es común trabajar con 10 % en porcentaje de sólidos debido a la eficiencia de los recursos.

#### **4.2.1.3 Influencia del tiempo de lixiviación en la recuperación de PGMs y Ce**

En la Figura 4.5 se observa la influencia del tiempo en la lixiviación del catalizador pulverizado con HCl 6 M a 80 °C, con 2,5 % de sólidos, 0.5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> durante 12 h y 500 rpm. Se realizaron ensayos con una duración máxima de 12 h con el fin de establecer la influencia del tiempo en la lixiviación de los PGMs y el Ce. Según se observa en la Figura 4.5, el mayor porcentaje de recuperación de estos metales se obtiene luego de 8 h de haber iniciado el proceso.



**Figura 4.5:** Influencia del tiempo en la lixiviación de PGMs y Ce ([HCl] = 6 M, 2,5 % porcentaje de sólidos, Temperatura= 80 °C, 0.5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 500 rpm)

**Elaborado por:** Mena, 2020

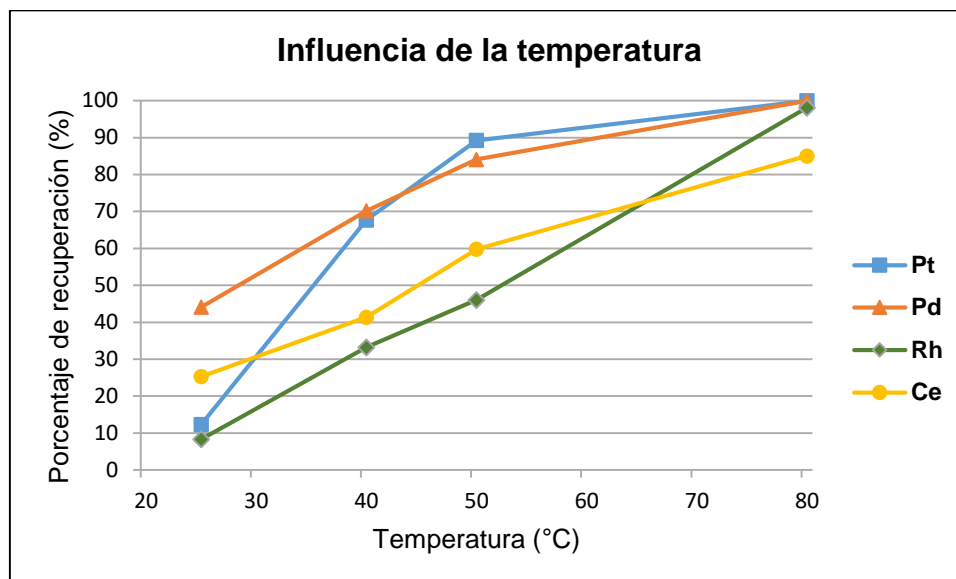
El efecto del tiempo en la eficiencia de la lixiviación de PGMs y Ce se muestran en la Figura 4.5. Los resultados determinan que la eficiencia de lixiviación aumenta progresivamente cuando el tiempo de lixiviación aumenta de 4 a 8 h, más allá de este tiempo se observa una ligera disminución en la recuperación de Pt y Rh de 5 y 6 puntos respectivamente, mientras la recuperación del cerio aumenta en 4 puntos. A las 8 h de lixiviación, la recuperación de Pt, Pd, Rh y Ce fue de 100%, 100%, 94% y 86% respectivamente. A las 6 h de haber iniciado el proceso existe una recuperación completa del Pd, sin embargo, los demás metales no alcanzan una eficiencia superior al 90 %. Por lo tanto, un tiempo de lixiviación de 8 h es necesario para una eficiente recuperación de PGMs y el Ce.

#### 4.2.1.4 Influencia de la temperatura en la recuperación de PGMs y Ce

En la figura 4,6 se presenta las recuperaciones de PGMs y Ce obtenidas a diferentes temperaturas, manteniendo constante las demás variables como concentración de HCl



(6M), volumen de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (0,5 mL), porcentaje de sólidos (2,5 %) y tiempo de lixiviación (8 h).



**Figura 4.6:** Influencia de la temperatura en la lixiviación de PGMs y Ce ([HCl] = 6 M, 2,5 % porcentaje de sólidos, tiempo de lixiviación de 8h h, 0.5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 500 rpm)

**Elaborado por:** Mena, 2020

En la Figura 4.6 se muestra el efecto positivo de la temperatura de lixiviación sobre la eficiencia de lixiviación de PGMs y Ce. A 25 °C (Temperatura ambiente), la lixiviación de Pt, Pd, Rh y Ce fue de 12 %, 44 %, 8 % y 25 % respectivamente. Por lo tanto, fue necesario un incremento en la temperatura para mejorar la actividad de reacción y acelerar la difusión entre el catalizador y la solución lixivante.

La eficiencia de lixiviación aumenta a medida que aumenta la temperatura de lixiviación. Cuando la temperatura de lixiviación es de 80 °C, se alcanzó la máxima recuperación de estos metales. Sin embargo, es necesario tomar las debidas precauciones, ya que, al aumentar la temperatura por encima de los 80 °C se da la vaporización del agua y los componentes de Cl en el proceso de lixiviación. Por lo tanto, 80 °C se consideró la temperatura óptima para la recuperación de metales.

#### 4.2.1.5 Influencia de la presión en la lixiviación de metales mediante el uso de un reactor autoclave

Se evaluó el uso de un reactor autoclave para aumentar la presión de la solución con el fin de disminuir el tiempo de lixiviación de los PGMs y el Ce. Los tiempos de lixiviación de 4 y 6 h se propusieron en función de la máxima recuperación alcanzada mediante la lixiviación ácida convencional que fue de 8 h, con el objetivo de evaluar la influencia de la presión sobre la lixiviación de los metales en la mitad del tiempo de la lixiviación convencional. Se utilizó una concentración de HCl 6 M – H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 % vol), 2,5 % porcentaje de sólidos, una temperatura de 150 ° C. Los resultados obtenidos se presentan en la Tabla 4.9.

**Tabla 4.9:** Recuperación de PGMs y Ce mediante el uso de un reactor autoclave ([HCl]= 6 M, 0,5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 2,5% de porcentaje de sólidos y una Temperatura de 150 °C)

Prueba	Tiempo (h)	Porcentaje de recuperación (%)			
		Pt	Pd	Rh	Ce
1	4	100	100	94	100
2	6	100	100	99	100

Elaborado por: Mena, 2020

La Tabla 4.9 muestra el efecto que tiene la presión para la recuperación de metales. La recuperación de estos elementos fue casi en su totalidad en un tiempo de 4 h. Sin embargo, al aumentar el tiempo de lixiviación a 6 h aumenta en 5 puntos la recuperación de Rh. Los resultados presentados en la Tabla 4.9 concuerdan con los alcanzados por Suoranta et al., (2015), en su estudio de la lixiviación asistida por microondas utilizando un reactor autoclave con temperaturas superiores a 150 °C, donde reporta recuperaciones mayores al 90 % de Pt, Pd y Rh, la diferencia radica en el tiempo que se logra tales porcentajes, es alrededor de 45 min.

En la Tabla 4.10 se muestra una comparación entre la lixiviación asistida por un reactor autoclave y la lixiviación ácida convencional.

**Tabla 4.10:** Comparación de la recuperación PGMs y Ce luego de 4 h de lixiviación ([HCl]= 6 M, 2,5% porcentaje de sólidos, Temperatura de 150 °C, 0.5 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>)

Elemento	Lixiviación mediante un reactor autoclave	Lixiviación convencional
	T = 150 °C	T = 80°C
Pt	100	80
Pd	100	89
Rh	94	59
Ce	100	60

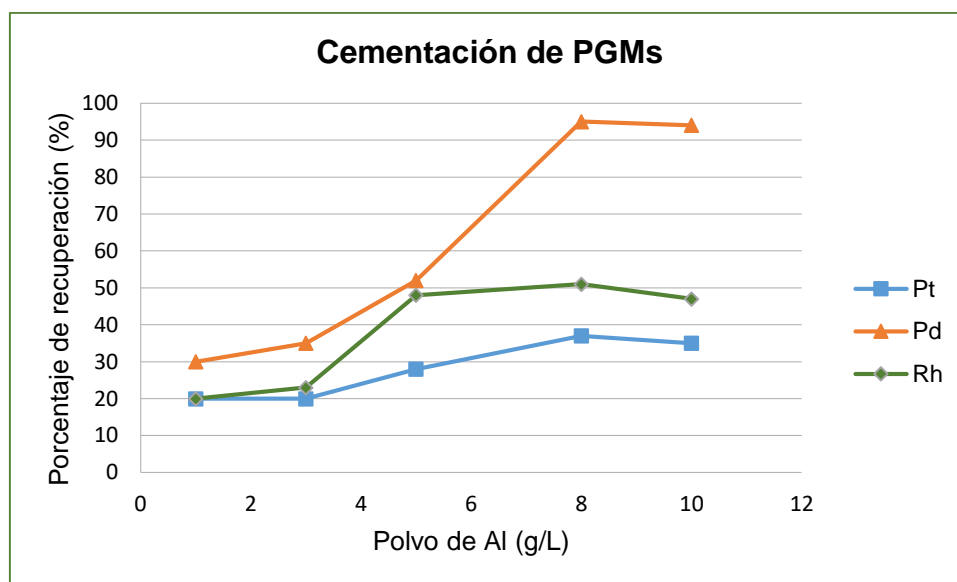
**Elaborado por:** Mena, 2020

Los resultados muestran que la lixiviación asistida por un reactor autoclave determina eficiencias de lixiviación mayores que la lixiviación ácida convencional. Luego de 4 h de lixiviación mediante el reactor autoclave y a una temperatura de 150 °C se alcanza una lixiviación completa de Pt, Pd y Ce, mientras que el Rh se lixivió en un 94 %. A diferencia de la lixiviación convencional, donde solo el Pt y Pd alcanza porcentajes altos de recuperación 80 % y 89 % respectivamente, mientras que, el Rh y Ce se encuentran por debajo del 80 % de recuperación. La lixiviación ácida convencional alcanza una eficiencia óptima de recuperación luego de 8 h de lixiviación a una temperatura de 80 ° C, dicha temperatura es un factor limitante en la lixiviación ácida, debido a que un aumento en la misma provoque la vaporización del agua y los componentes de Cl

### 4.3 EVALUACIÓN DE LOS PROCESOS DE RECUPERACIÓN DE PGMs Y EL Ce A PARTIR DE LA SOLUCIÓN FUERTE

#### 4.3.1 CEMENTACIÓN DE PGMs MEDIANTE EL USO DE POLVO DE ALUMINIO

En la Figura 4.7 se presentan los resultados alcanzados de la cementación de PGMs, el tiempo de los ensayos fue de 30 min.



**Figura 4.7:** Influencia de la concentración de polvo de aluminio para la recuperación de PGMs (pH=1, tiempo de cementación de 30 min)

**Elaborado por:** Mena, 2020

En la Figura 4.7 se puede apreciar que a medida que aumenta la concentración de aluminio, aumenta la cementación de Pt, Pd y Rh. Con una concentración de polvo de aluminio de 8 g/L, la recuperación obtenida de Pt, Pd y Rh fue de 37 %, 95 %, y 51 % respectivamente. Como se puede apreciar, existe una mayor cementación del Pd, esto debido principalmente a dos razones; la primera es debido a la mayor concentración de Pd con respecto al Pt y el Rh en la solución madre. Otro factor, es la afinidad que el Al tiene por el Pd, debido a la mayor diferencia del potencial electroquímico que tienen estos dos elementos con relación al Pt y Rh.

En el ensayo con 10 g/L de polvo de aluminio se alcanzó una recuperación de Pt, Pd y Rh de 35 %, 94 % y 47 % respectivamente. Lo que implica que un incremento en la concentración de polvo de aluminio no determina un aumento significativo en la recuperación de PGMs, lo que sucede posiblemente por la sobresaturación del agente cementante en la solución, ya que, al aumentar la cantidad de polvo metálico, se dificulta el contacto entre los PGMs y el polvo de aluminio que a su vez deriva en una disminución en la recuperación de estos metales. Es importante mencionar que los resultados presentados en la Figura 4.7 incluyen una agitación magnética a 300 rpm del polvo de aluminio en la solución. Mientras que los ensayos realizados sin agitación magnética no presentaron cementación por parte de los PGMs.

En la Figura 4.8 se muestra los registros fotográficos obtenidos al realizar el ensayo de cementación de la solución lixiviada con el fin de precipitar los PGMs presentes en la solución.



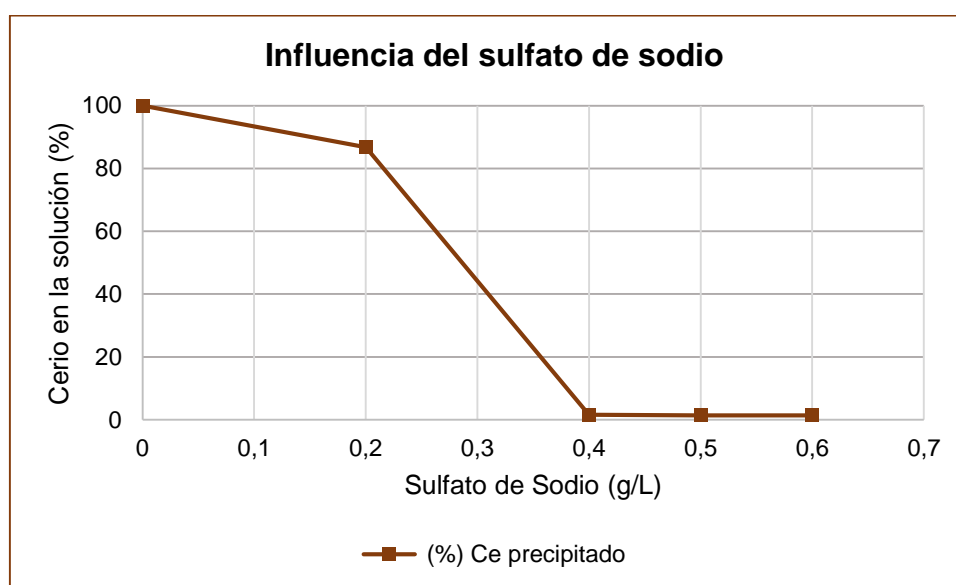
**Figura 4.8:** Registro fotográfico del proceso de cementación realizado para la precipitación de PGMs

**Elaborado por:** Mena, 2020

En la Figura 4.8 a se observa un cambio de color en la solución de amarilla grisácea a transparente, luego del proceso de cementación donde se produce una reacción exotérmica y la cementación de PGMs con el aluminio en solución. Asimismo, se presenta en la Figura 4.8 b el papel filtro con el polvo esponja de PGMs obtenido.

### 4.3.2 RESULTADOS DE LA EVALUACIÓN DEL PROCESO DE PRECIPITACIÓN DE SULFATO DE CERIO

Se realizó un ensayo con la solución resultante luego de la cementación con  $\text{pH} < 1$ . En la muestra de 30 mL mediante el uso de sulfato de sodio ( $\text{Na}_2\text{SO}_4$ ) y ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) se procedió a precipitar la sal de sulfato de cerio. El porcentaje de precipitación de los compuestos en forma de sulfato de cerio se presenta en la Figura 4.9.

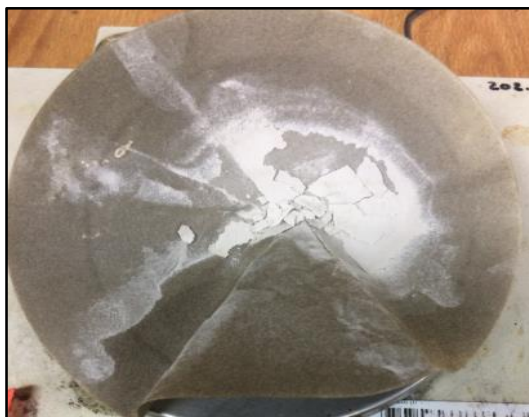


**Figura 4.9:** Influencia de la concentración de  $\text{Na}_2\text{SO}_4$  para la precipitación de Ce (tiempo de agitación de 15 min, 2 mL  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (98 % v/v), 200 rpm)

**Elaborado por:** Mena, 2020

En la Figura 4.9 se muestra la extracción del Ce variando la concentración de sulfato de sodio de 0,2 a 0,6 g/L. La eficiencia de extracción del Ce se incrementa mientras aumenta la cantidad de sulfato de sodio desde 0,2 g/L hasta 0,4 g/L, más allá de esa concentración no se reportan cambios en la precipitación del Ce.

El precipitado obtenido luego del proceso: fue lavado, secado y caracterizado mediante Difracción de Rayos X y Microscopía Electrónica de Barrido MEB. La Figura 4.11 muestra el producto final obtenido.



**Figura 4.10:** Precipitado del proceso de obtención de sulfato de cerio

**Elaborado por:** Mena, 2020

#### **4.3.2.1 Caracterización de la precipitación de sulfato de cerio mediante Difracción de Rayos X**

En la Tabla 4.11 se presentan los resultados de los compuestos y aleaciones que obtiene del precipitado para la obtención del sulfato de cerio.

**Tabla 4.11:** Análisis mediante Difracción de Rayos X del proceso para la precipitación del sulfato de cerio.

Mineral	Fórmula	Precipitado
		Contenido (%)
Halita	NaCl	30
Sulfato de Sodio	Na <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> )	30
Óxidos de Cerio	CeO <sub>2</sub>	20
Sulfato Hidratado de hidróxido de zirconio	Zr <sub>2</sub> ((OH) <sub>2</sub> (SO <sub>4</sub> ) <sub>3</sub> (H <sub>2</sub> O) <sub>4</sub>	10
Sulfato hidratado de óxido de cerio	CeOSO <sub>4</sub> (H <sub>2</sub> O)	10

**Elaborado por:** Mena, 2020

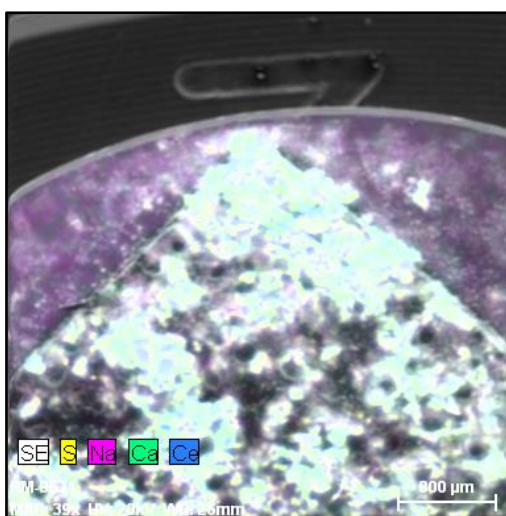
Según se observa en la Tabla 4.11, el precipitado analizado tiene un 30 % de halita y 30 % de sulfato de sodio, su presencia se debe a que la precipitación se realizó con sulfato de sodio, un exceso de cloro en la solución dio paso a la formación de halita. Se encontró al cerio formando parte de dos compuestos, como óxido de cerio en un 20 % producto del secado a temperatura ambiente y como sulfato hidratado de óxido de cerio. Además, se reporta un 10 % de sulfato hidratado de hidróxido de zirconio.

Es importante notar que no se obtuvo el precipitado deseado que es sulfato de cerio sino una mezcla de varias sales, para obtener el sulfato habría que mejorar el proceso o intentar recuperarlo de este producto por otros métodos.



#### 4.3.2.2 Caracterización química de las muestras precipitadas del sulfato de cerio por medio del Microscopio Electrónico de Barrido (MEB)

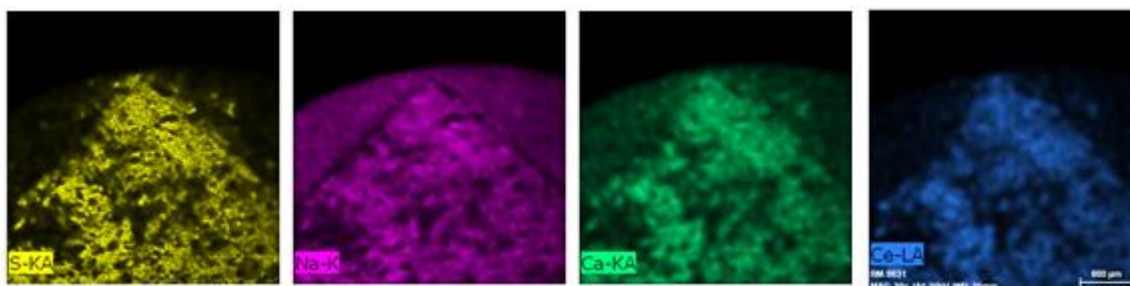
En distintas secciones del precipitado se analizó al Ce como elemento principal. En la Figura 4.11 se representa la ubicación global de los elementos para la imagen con 800 aumentos del precipitado.



**Figura 4.11:** Mapeo químico del precipitado

**Elaborado por:** Mena, 2020

En la Figura 4.12 se muestra la ubicación elemental dentro del precipitado.



**Figura 4.12:** Mapeo químico de cada metal precipitado

**Elaborado por:** Mena, 2020

Según se observa en las Figuras 4.11 y 4.12, los elementos que se encuentran en mayor proporción son el S, Na y Ce, todavía existe concentraciones de Cl. En el mapeo individual se presentan metales como el azufre, sodio, cerio que se encuentran en las mismas posiciones formando aleaciones homogéneas, resultado que coincide con el análisis mineralógico realizado.

El análisis semicuantitativo realizado a través del MEB se muestra en la Tabla 4.12.

**Tabla 4.12:** Análisis semicuantitativo del precipitado para la obtención de Ce

<b>Elemento</b>	<b>Concentración (%)</b>
Cerio	23,43
Azufre	19,39
Sodio	9,94
Calcio	2,87

**Elaborado por:** Mena, 2020

Este análisis corrobora la presencia de Ce en el precipitado; alrededor del 23,43 %. Se observa una concentración significativa de azufre (19,39%) y sodio (9,94% que proviene del sulfato de sodio).

Los resultados que se obtienen mediante microscopía electrónica de barrido coinciden en gran parte con el análisis de difracción de rayos X en donde se determina la presencia de Ce en el precipitado, aunque se determina que los porcentajes de precipitado del cerio como doble sulfato no supera el 20 %.

#### **4.4 BALANCE DE MASA Y ENERGÍA**

En la Tabla 4.13 se presentan los ingresos de la materia prima y los reactivos utilizados en cada proceso, el balance de masa es determinado en base a los resultados obtenidos mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica y DRX.

**Tabla 4.13:** Ingreso de materia prima y reactivos a cada proceso para la recuperación de PGMs y Ce por catalizador

<b>Proceso</b>	<b>Material/reactivo</b>	<b>Masa (kg)</b>
Reducción de tamaño	Catalizador	0,3
Lixiviación	Catalizador usado	0,3
	Ácido clorhídrico	11,7
	Peróxido de hidrógeno	0,14
Lavado	Agua	5
Cementación	Polvo de Aluminio	0,1
Lavado	Agua	3
Precipitación de Ce	Sulfato de sodio	0,1
	Ácido sulfúrico	1
Lavado	Agua	3

**Elaborado por:** Mena, 2020

#### **4.4.1 CONSUMO ENERGÉTICO DEL PROCESO DE OBTENCIÓN DE PGMs Y Ce**

Los resultados para el balance de energía se muestran en la Tabla 4.14. El cálculo del consumo energético se realiza en función de cada catalizador que en promedio pesa alrededor de 0.3 kg. Como resultado se obtuvieron 9.92 kW-h de consumo por cada catalizador procesado.

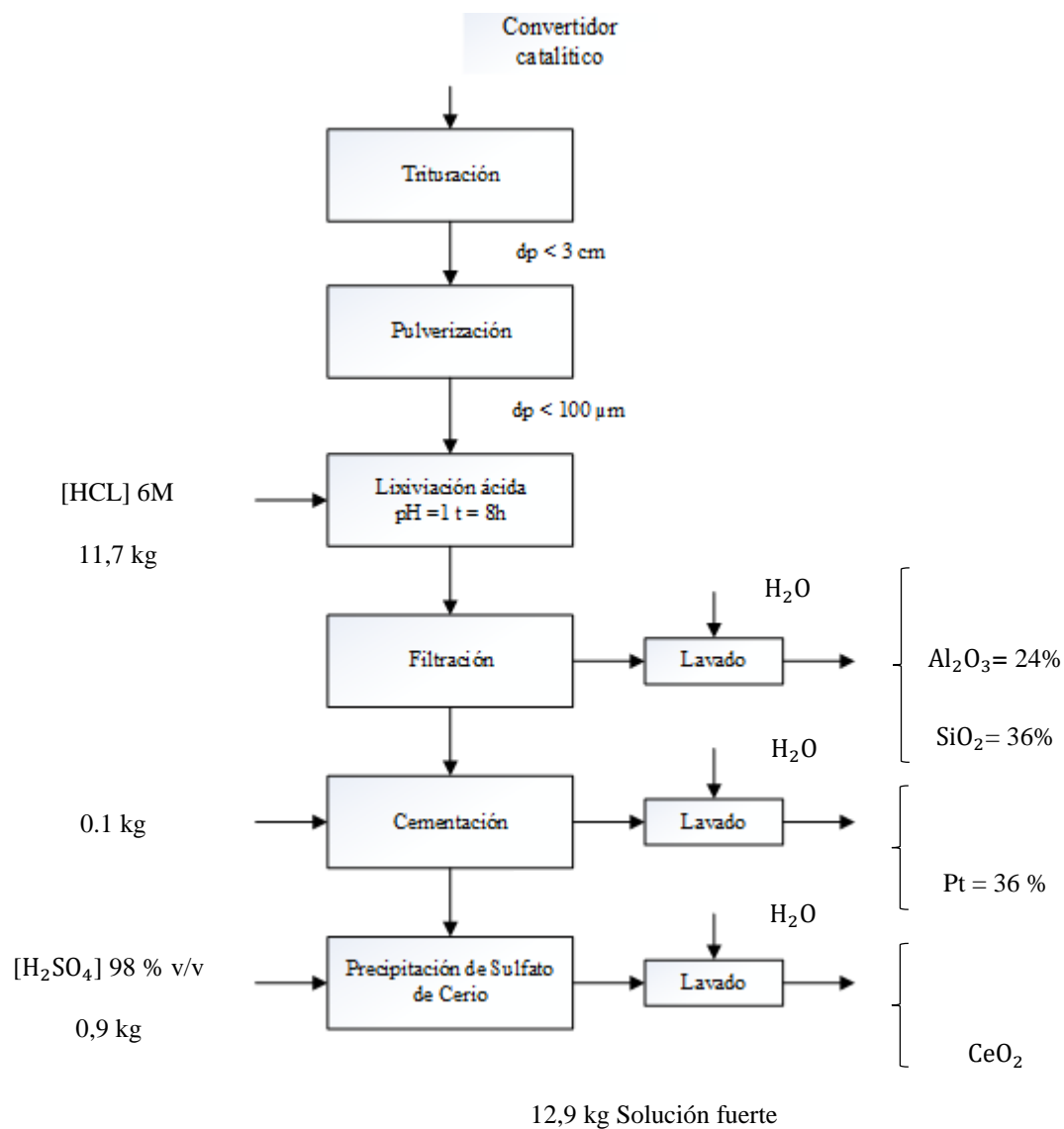
**Tabla 4.14:** Balance de energía y consumo energético del proceso de obtención de PGMs y Ce por catalizador

<b>Equipo</b>	<b>Numero</b>	<b>Potencia (kW)</b>	<b>Tiempo operación (h)</b>	<b>Consumo energético (Kw-h)</b>
Plancha de agitación magnética	1	1	8	8
Estufa de secado	1	0,08	24	1,92
<b>Consumo energético por catalizador (kW-h)</b>				<b>9,92</b>

**Elaborado por:** Mena, 2020

En la Figura 4.13 se muestra el diagrama de bloques, en el cual se describe el proceso de producción para la obtención de los PGMs y el Ce a partir de un catalizador con un peso promedio de 0,3 kg.

En este esquema se observa de mejor forma los flujos y las composiciones de las corrientes de entrada y salida de los procesos. Además, el cálculo del balance se encuentra detallado en el Anexo 12.



**Figura 4.13:** Diagrama de bloques del proceso de obtención de PGMs y Ce

**Elaborado por:** Mena, 2020

## **CAPÍTULO 5**

### **CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES**

#### **5.1 CONCLUSIONES**

La caracterización física realizada a los catalizadores usados mostró una reducción del área superficial, tamaño de poro y catalizadores menos compactos, lo que provoca deficiencias en la conversión, motivo por el cual fueron reemplazados debido a no cumplir con el límite de emisiones establecidos por la norma.

Los catalizadores usados de gasolina de marcas como corsa, Nissan y Haval poseen un promedio de PGMs de 0,012 % Pt, 0,045 % Pd, 0,005 % Rh y alrededor del 5,5 % de Ce. Mientras que el catalizador usado de un vehículo a diésel (Foton) tiene en su composición 0,030 % Pt, 0,022 % Pd, 0,005 % Rh y 0,02 % Ce.

La máxima recuperación de Pt, Pd, Rh y Ce en el sistema HCl-H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> se alcanzó utilizando HCl (6M) - H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (1 % vol). La disolución fue de 100%, 100%, 94% para el Pt, Pd y Rh respectivamente, mientras que para el Ce se alcanzó un 84% de recuperación.

Un aumento en la concentración de HCl tiene un efecto positivo en la recuperación de Rh en el lixiviado, al incrementar la concentración de HCl de 6 M a 12 M se consiguieron recuperaciones de 100 % Pt, 100 % Pd, 99 % Rh y 86 % Ce. Al incrementar la concentración del agente lixivante no se observó cambios con relación a la disminución del tiempo de lixiviación, por tanto, el aumento de 5 puntos en la recuperación de rodio no justifica el aumento en la concentración del HCl.

Se analizaron parámetros como el porcentaje de sólidos, tiempo y temperatura de lixiviación para aumentar el porcentaje de recuperación. Se determinó como condiciones óptimas de lixiviación, 2,5 % de cantidad de sólidos, 8 h de lixiviación a

una temperatura de 80 ° C. El tamaño de partícula menor a 100 µm y una agitación de 500 rpm resultaron condiciones óptimas para una eficiente recuperación de metales.

La lixiviación mediante el uso de un reactor autoclave presenta un potencial prometedor para la lixiviación de metales, debido al alto porcentaje de recuperación. Se alcanzó una recuperación de 100 % Pt, 100 % Pd, 94 % Rh y 100 % de Ce en 4 h de lixiviación a 150 °C frente al 80 % Pt, 89 % Pd, 59 % Rh y 60 % Ce alcanzados por lixiviación ácida convencional en 4 h a una temperatura de 80 °.

Mediante la lixiviación ácida asistida por un reactor autoclave se podrían alcanzar mayores temperaturas de lixiviación, lo que reduciría los tiempos de lixiviación, mostrando mejores beneficios en la disminución del consumo de energía, así como también la reducción de gases al ambiente producto de la reacción del HCl con el oxígeno del aire.

Con el uso de polvo de aluminio se consiguió una recuperación de Pd del 95 %, seguido del Rh con 51 % y el Pt con 37 %. El mayor porcentaje de precipitación con el Pd se debe a la afinidad que tiene con el aluminio debido al alto potencial electroquímico que se presenta entre los dos elementos.

Al finalizar el proceso para la precipitación del cerio de la solución con parámetros como: pH < 1, tiempo de agitación de 20 min, concentración de sulfato de sodio de 0.4 g/L, 10-20 % volumen de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, velocidad de agitación 200 rpm, se logró retirar el 95 % de cerio de la solución. Sin embargo, de este porcentaje apenas el 10 % precipito como una sal de sulfato de cerio. Por tanto, es necesario ajustar algunos parámetros como tiempo de agitación, temperatura, eliminación de impurezas previo a la realización de este proceso, para lograr que el cerio que precipite de la solución fuerte se forme como sulfato de cerio en mayor porcentaje.

## 5.2 RECOMENDACIONES

Evaluar el uso de ácido fluorhídrico (HF) como mecanismo de pretratamiento para reducir los PGMs, con el fin de disminuir el tiempo de lixiviación.

Para el proceso de lixiviación y cementación se debería evaluar la utilización de recipientes de fibra de vidrio o con revestimientos poliméricos como posibles mejoras debido al manejo de altas temperaturas que se realizan en los procesos.

Estudiar con más detalle el efecto de la presión en la recuperación de PGMs y Ce en la lixiviación, con el fin de que, junto al aumento de la temperatura de lixiviación, se logre disminuir significativamente el tiempo de lixiviación.

Se debería realizar un análisis con respecto a la valorización de los residuos que se producen luego de la lixiviación, ya que el alto contenido de  $Al_2O_3$ ,  $SiO_2$  y  $MgO$  como residuo durante la investigación puede ser utilizado como material refractario y de esta forma reducir los desechos sólidos.

Se deberían realizar pruebas de cementación con otros precipitantes como el Fe y el Zn para constatar si la recuperación de Pt y Rh aumenta con respecto a los ensayos realizados con polvo de aluminio.

Realizar pruebas para la precipitación del cerio con otros agentes precipitantes como el sulfato de potasio para verificar si la formación de sulfato de cerio mejora con respecto a los ensayos realizados con sulfato de sodio.

Realizar un análisis económico que involucre el número total de catalizadores desechados en el país con el objetivo de analizar la viabilidad económica del proceso.



Desarrollar procesos económicos y respetuosos con el medio ambiente para reciclar y recuperar metales de convertidores catalíticos que ayuden a conservar los recursos para satisfacer la demanda de PGMs y Ce en la industria.

## BIBLIOGRAFÍA

- Aberasturi, D., Pinedo, R., Ruiz De Larramendi, I., Ruiz De Larramendi, J. I., & Rojo, T. (2011). Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters. *Minerals Engineering*, 24(6), 505–513. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.12.009>
- AEADE. (2018). Boletín Sector Automotor en Cifras – AEADE. Retrieved April 29, 2020, from <https://www.aeade.net/boletin-sector-automotor-en-cifras/>
- Ayache, J., Beaunier, L., Boumendil, J., Ehret, G., & Laub, D. (2019). Sample preparation for transmission electron microscopy. In *Methods in Molecular Biology* (Vol. 1897). [https://doi.org/10.1007/978-1-4939-8935-5\\_33](https://doi.org/10.1007/978-1-4939-8935-5_33)
- Bagwan, N., & Satpute, S. (2017). A Review on Properties of Catalyst Materials for a Three Way Catalytic Converter. *International Journal of Advanced Production and Industrial Engineering IJAPIE-SI-MM*, 504, 22–26. Retrieved from [www.ijapie.org](http://www.ijapie.org)
- Beltrán, S. (2012). *CIANURACIÓN DE MINERALES AURÍFEROS Y ADSORCIÓN DE ORO Y PLATA CON CARBÓN ACTIVADO INMOVILIZADO (IAC)*. EPN, Quito.
- Bergek, A., & Berggren, C. (2014). The impact of environmental policy instruments on innovation: A review of energy and automotive industry studies. *Ecological Economics*, 106, 112–123. <https://doi.org/10.1016/j.ecolecon.2014.07.016>
- Bleiwas, D. (2013). Potential for Recovery of Cerium Contained in Automotive Catalytic Converters. *Automotive*. USGS. Retrieved from <https://pubs.usgs.gov/of/2013/1037/OFR2013-1037.pdf>
- Canales, R. (2014). Determinación de los parámetros de cementación de una solución cianurada aurífera por medio de aluminio metálico. *Universidad Nacional*

*Autónoma de Mexico*, 77. Retrieved from <http://www.ptolomeo.unam.mx:8080/xmlui/handle/132.248.52.100/3649>

Chanatasi, L. (2013). “*DISEÑO E IMPLEMENTACIÓN DE UN BANCO DE PRUEBAS AUTOMATIZADO PARA CONVERTIDORES CATALÍTICOS.*” Escuela Superior Politécnica del Ejercito, Quito.

Chen, J., & Huang, K. (2006). A new technique for extraction of platinum group metals by pressure cyanidation. *Hydrometallurgy*, 82(3–4), 164–171. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.03.041>

Christopher, J., Ahmed, S., Patel, M. B., Basu, B., Jain, S. K., Srivastava, S. P., & Bhatnagar, A. K. (1998). Elemental analysis of FCC catalysts by XRF & ICP techniques - A statistical comparison. *Studies in Surface Science and Catalysis*, 113, 779–785. [https://doi.org/10.1016/s0167-2991\(98\)80359-5](https://doi.org/10.1016/s0167-2991(98)80359-5)

Chrzan, M., Chlebda, D., Jodłowski, P., Salomon, E., Kołodziej, A., Gancarczyk, A., ... Łojewska, J. (2019). Towards Methane Combustion Mechanism on Metal Oxides Supported Catalysts: Ceria Supported Palladium Catalysts. *Topics in Catalysis*, 62(1–4), 403–412. <https://doi.org/10.1007/s11244-019-01143-8>

Cotton, S. (1997). Palladium and platinum. In Springer Países Bajos (Ed.), *Chemistry of Precious Metals* (1st ed., pp. 173–272). [https://doi.org/10.1007/978-94-009-1463-6\\_3](https://doi.org/10.1007/978-94-009-1463-6_3)

CRU Consulting. (2018). *Tierras raras. Caracterización y análisis del mercado internacional de minerales en el corto, mediano y largo plazo con vigencia en el año 2035.* Retrieved from [http://www1.upme.gov.co/simco/Cifras-Sectoriales/Datos/mercado-inter/Producto4\\_Tierras\\_raras\\_final\\_v2.pdf](http://www1.upme.gov.co/simco/Cifras-Sectoriales/Datos/mercado-inter/Producto4_Tierras_raras_final_v2.pdf)

Eastern Catalytic Converters. (2009). Catalytic Converter Manufacturing. Retrieved

April 29, 2020, from <https://www.apcautotech.com/product/ap-emissions-products/emissions-control-automotive-light-duty/catalytic-converters/direct-fit-catalytic-converters>

Estrella, R. (2015). *DISEÑO DE UNA PLANTA HIDROMETALÚRGICA PARA LA EXTRACCIÓN DE Pt, Pd Y Rh DE LOS CATALIZADORES USADOS DE LOS AUTOMÓVILES*. Escuela Politécnica Nacional, Quito.

Faisal, M., Atsuta, Y., Daimon, H., & Fujie, K. (2008). Recovery of precious metals from spent automobile catalytic converters using supercritical carbon dioxide. *Asia-Pacific Journal of Chemical Engineering*, 3(4), 364–367. <https://doi.org/10.1002/apj.156>

Gámez, S. (2014). *Escuela politécnica nacional*. Escuela Politécnica Nacional.

Guevara, M. (2010). *METODOLOGÍA DE PRUEBAS PARA LA EVALUACIÓN DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS EN MOTORES A GASOLINA*. Escuela Politécnica Nacional, Quito.

Hagelüken, C. (2012). Recycling the Platinum Group Metals: A European Perspective. *Platinum Metals Review*, 56(1), 29–35. <https://doi.org/10.1595/147106712X611733>

Harjanto, S., Cao, Y., Shibayama, A., Naitoh, I., Nanami, T., Kasahara, K., ... Fujita, T. (2006). Leaching of Pt, Pd and Rh from automotive catalyst residue in various chloride based solutions. *Materials Transactions*, 47(1), 129–135. <https://doi.org/10.2320/matertrans.47.129>

INEN 2204. (2002). *Norma NTE INEN 2204:2002 (Primera revisión)*. Retrieved from <http://www.aeade.net/wp-content/uploads/2016/12/PROYECTO-A2-NTE-INEN-2204.pdf>

- INEN 2207. (2002). *NTE INEN 2207: Gestión ambiental. Aire Vehículos automotores. Límites permitidos de emisiones producidas por fuentes móviles terrestres de diesel: Instituto Ecuatoriano de Normalización (INEN)*. Retrieved from <https://archive.org/details/ec.nte.2207.2002/page/n9/mode/1up>
- Innocenzi, V., Ferella, F., De Michelis, I., & Vegliò, F. (2015). Treatment of fluid catalytic cracking spent catalysts to recover lanthanum and cerium: Comparison between selective precipitation and solvent extraction. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, *24*, 92–97. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2014.09.014>
- Jafarifar, D., Daryanavard, M. R., & Sheibani, S. (2005). Ultra fast microwave-assisted leaching for recovery of platinum from spent catalyst. *Hydrometallurgy*, *78*(3–4), 166–171. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2005.02.006>
- Jha, M. K., Lee, J. C., Kim, M. S., Jeong, J., Kim, B. S., & Kumar, V. (2013). Hydrometallurgical recovery/recycling of platinum by the leaching of spent catalysts: A review. *Hydrometallurgy*, *133*, 23–32. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.11.012>
- Kizilaslan, E., Aktaş, S., & Şeşen, M. K. (2009). Towards environmentally safe recovery of platinum from scrap automotive catalytic converters. *Turkish Journal of Engineering and Environmental Sciences*, *33*(2), 83–90. <https://doi.org/10.3906/muh-0901-10>
- Lewis, A. E. (2010). Review of metal sulphide precipitation. *Hydrometallurgy*, *104*(2), 222–234. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2010.06.010>
- Lucas, J., Lucas, P., Le Mercier, T., Rollat, A., & Davenport, W. (2015). Rare Earth Catalysts. In *Rare Earths* (pp. 141–165). <https://doi.org/10.1016/b978-0-444-62735-3.00009-7>

Matthey, J. (2018). *PGM Market Report May 2018*.

Miranda, D. (2016). *METODOLOGÍA DE PRUEBAS Y SU APLICACIÓN, PARA EL DIAGNÓSTICO DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS, MEDIANTE CICLO ASM, EN VEHÍCULOS CON MOTORES DE ENCENDIDO PROVOCADO*. Escuela Politécnica Nacional, Quito.

Nikoloski, A. N. (2015). *Recovery of platinum group metals from platinum group metal-containing materials*. (November). <https://doi.org/10.13140/RG.2.1.2733.7041>

Núñez, J. (2000). *Fundamentos de Edafología* (EUNED, Ed.). Retrieved from <https://es.scribd.com/doc/262170152/Fundamentos-de-Edafologia-Jorge-Nunez-Solis>

Pardiwala, J. M., Patel, F., & Patel, S. (2016). *A review on catalytic converter for automotive exhaust emission*. 7(2), 927–932. Retrieved from [https://www.researchgate.net/profile/Mahendra\\_Singh28/publication/301227081\\_A\\_Review\\_on\\_Catalytic\\_converter\\_for\\_automotive\\_exhaust\\_emission/links/580451af08ae6c2449f965b5/A-Review-on-Catalytic-converter-for-automotive-exhaust-emission.pdf](https://www.researchgate.net/profile/Mahendra_Singh28/publication/301227081_A_Review_on_Catalytic_converter_for_automotive_exhaust_emission/links/580451af08ae6c2449f965b5/A-Review-on-Catalytic-converter-for-automotive-exhaust-emission.pdf)

Pilco, W. (2009). *RECUPERACIÓN DEL PLATINO, PALADIO Y RODIO A PARTIR DE LOS CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS DE LOS AUTOMÓVILES*. Escuela Politécnica Nacional.

Pise, G. A., Nangaonkar, M. R., Bore, S. B., & Pise, A. T. (2019). *Effect Investigation of Thermal Energy Storage on Performance of Catalytic Converter*. 1–3.

Pranoto, H., Feriyanto, D., & Zakaria, S. (2019). *PERFORMANCE AND EXHAUST GAS TEMPERATURE INVESTIGATION OF CERAMIC, METALLIC AND FeCrAl CATALYTIC CONVERTER IN GASOLINE ENGINE*. *SINERGI*, 23(1), 11.

<https://doi.org/10.22441/sinergi.2019.1.002>

Press Europa. (2019). España pierde una posición y cierra 2018 como el noveno fabricante mundial de vehículos. Retrieved April 29, 2020, from <https://www.europapress.es/motor/coches-00640/noticia-espana-pierde-posicion-cierra-2018-noveno-fabricante-mundial-vehiculos-20190314184925.html>

Puche, R., Cascales, C., Porcher, P., & Maestro, P. (2000). Tierras raras, materiales avanzados.pdf. *Investigación Química*, (2).

Recalde, M. (2010). *DISEÑO Y CONSTRUCCIÓN DE UNA PRENSA PARA LA FABRICACIÓN DE MONOLITOS DE HASTA 50 MM DE ALTO* . Escuela Politécnica Nacional, Quito.

Salvo Junior, O. de, & Souza, M. T. S. de. (2018). A regulamentação como indutora de tecnologias ambientais para a redução de emissões tóxicas em veículos leves no Brasil. *Cadernos EBAPE.BR*, 16(4), 748–760. <https://doi.org/10.1590/1679-395164314>

Sethurajan, M., van Hullebusch, E. D., Fontana, D., Akcil, A., Deveci, H., Batinic, B., ... Chmielarz, A. (2019). Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes - a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(3), 212–275. <https://doi.org/10.1080/10643389.2018.1540760>

Solórzano, F., & Vásquez, F. (2011). *ESTUDIO DE FACTIBILIDAD PARA LA CONSTRUCCIÓN DE CARCASAS Y ENSAMBLAJE DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS PARA EL PARQUE AUTOMOTOR DE LAS CIUDADES DE QUITO Y CUENCA* . Escuela Politécnica Nacional, Quito.

Steinlechner, S., & Antrekowitsch, J. (2013). PGM Recycling from Catalysts in a Closed

Hydrometallurgical Loop with an Optional Cerium Recovery. In *REWAS 2013* (pp. 361–369). [https://doi.org/10.1007/978-3-319-48763-2\\_39](https://doi.org/10.1007/978-3-319-48763-2_39)

Steinlechner, S., & Antrekowitsch, J. (2015). Potential of a Hydrometallurgical Recycling Process for Catalysts to Cover the Demand for Critical Metals, Like PGMs and Cerium. *JOM*, 67(2), 406–411. <https://doi.org/10.1007/s11837-014-1263-x>

Suoranta, T., Zugazua, O., Niemelä, M., & Perämäki, P. (2015). Recovery of palladium, platinum, rhodium and ruthenium from catalyst materials using microwave-assisted leaching and cloud point extraction. *Hydrometallurgy*, 154, 56–62. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.03.014>

Torres, R. (2017). *Recuperación de metales del grupo del platino por métodos hidrometalúrgicos*. Universidad Autónoma Metropolitana.

Upadhyay, A. K., Lee, J. chun, Kim, E. young, Kim, M. seuk, Kim, B. S., & Kumar, V. (2013). Leaching of platinum group metals (PGMs) from spent automotive catalyst using electro-generated chlorine in HCl solution. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 88(11), 1991–1999. <https://doi.org/10.1002/jctb.4057>

Vargas, C., Bustamante, C., & Navarro, P. (2017). Evaluacion del uso de peroxido de hidrogeno y surfactante cationico ctab en la lixiviación de un concentrado de cobre en medio ácido | Revista Remetallica. *REMETALLICA*, 33(21), 41–49. Retrieved from <http://www.revistas.usach.cl/ojs/index.php/remetallica/article/view/3181>

Vargas, M. (2017). *ESTUDIO DE LA RECUPERACIÓN DE INDIO A PARTIR DE PANTALLAS DE CRISTAL LÍQUIDO DESCARTADAS*. Escuela Politécnica Nacional, Quito.

Vargas Padilla, F. (2017). *Estimación de la Resolución en Microscopios Electrónicos*



*de Barrido y Transmisión*. Retrieved from [http://bdigital.unal.edu.co/64658/1/Tesis Maestría Fabian Vargas.pdf](http://bdigital.unal.edu.co/64658/1/Tesis%20Maestría%20Fabian%20Vargas.pdf)

Weng, Z., Jowitt, S. M., Mudd, G. M., & Haque, N. (2015). A Detailed Assessment of Global Rare Earth Element Resources: Opportunities and Challenges. *Economic Geology*, 110(8), 1925–1952. <https://doi.org/10.2113/econgeo.110.8.1925>

Zanjani, A., & Baghalha, M. (2009). Factors affecting platinum extraction from used reforming catalysts in iodine solutions at temperatures up to 95 °C. *Hydrometallurgy*, 97(1–2), 119–125. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2009.02.001>

Zhao, Z., Qiu, Z., Yang, J., Ma, B., Li, Z., Lu, S., ... Zhang, W. (2019). Recovery of Rare Earth Element Cerium from Spent Automotive Exhaust Catalysts Using a Novel Method. *Waste and Biomass Valorization*. <https://doi.org/10.1007/s12649-019-00783-x>

**ANEXOS**

## **ANEXO 1**

### **ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO**

**Ensayo N°1** Análisis granulométrico de los convertidores catalíticos usados de vehículos

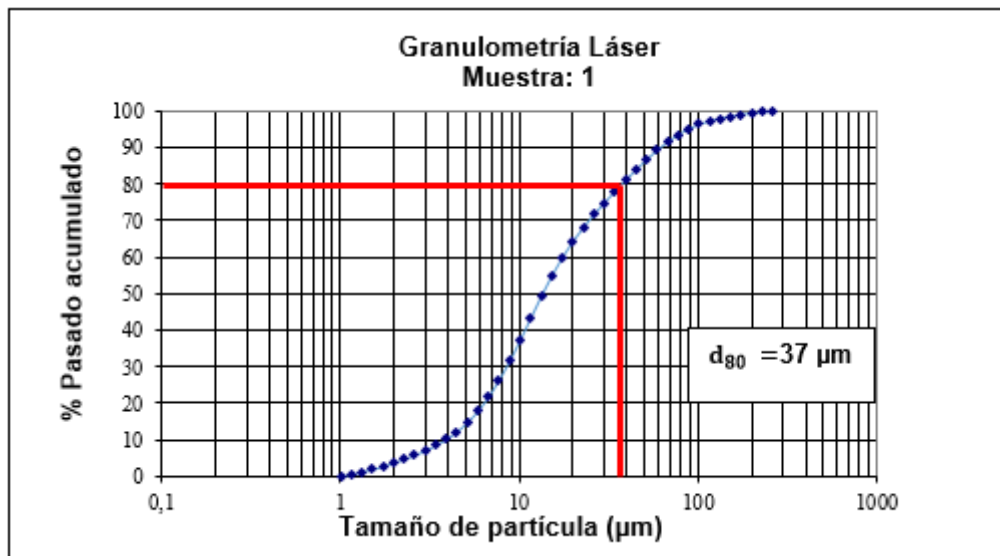
**Muestra: 1** (Corsa)

A continuación, se presenta la tabla de resultados de granulometría laser.

**Tabla 5.1:** Tabla de resultados de granulometría laser para la muestra 1

Muestra: 1							
Número (#)	Diámetro de Partícula (µm)	Retenido (%)	Pasado Acumulado (%)	Número (#)	Diámetro de Partícula (µm)	Retenido (%)	Pasado Acumulado (%)
1	1,0	0,0	0,0	22	17,4	5,0	59,9
2	1,2	0,5	0,5	23	19,9	4,4	64,3
3	1,3	0,6	1,2	24	22,8	3,9	68,2
4	1,5	0,7	1,9	25	26,1	3,5	71,7
5	1,7	0,8	2,7	26	29,9	3,2	74,9
6	2,0	0,9	3,6	27	34,3	3,1	78,0
7	2,3	1,0	4,7	28	39,2	3,0	81,0
8	2,6	1,1	5,8	29	44,9	2,9	83,9
9	3,0	1,2	7,0	30	51,5	2,8	86,7
10	3,4	1,4	8,5	31	59,0	2,6	89,3
11	3,9	1,7	10,1	32	67,5	2,3	91,6
12	4,5	2,1	12,2	33	77,3	2,0	93,6
13	5,1	2,5	14,7	34	88,6	1,6	95,2
14	5,9	3,2	17,9	35	101,5	1,3	96,4
15	6,7	3,9	21,8	36	116,2	0,9	97,3
16	7,7	4,6	26,4	37	133,1	0,7	98,0
17	8,8	5,2	31,6	38	152,5	0,6	98,6
18	10,1	5,7	37,3	39	174,6	0,5	99,1
19	11,6	6,0	43,3	40	200,0	0,4	99,5
20	13,2	6,0	49,3	41	229,1	0,3	99,8
21	15,2	5,6	54,9	42	262,4	0,2	100,0

Empleando los datos de la Tabla 5.1, se determina la curva granulométrica para el material. Esta curva se representa en la Figura 5.1



**Figura 5.1:** Análisis granulométrico de la muestra pulverizada del catalizador

De esta forma, es posible determinar el valor para el  $d_{80}$ , el mismo que se especifica en la Tabla 5.2

**Tabla 5.2:**  $d_{80}$  determinada para la muestra 1

Muestra: 1	
Parámetro	Diámetro de partícula ( $\mu\text{m}$ )
$d_{80}$	37,5

**Ensayo N°2.** Análisis granulométrico de los convertidores catalíticos usados de vehículos

**Muestra: 2** (Nissan)

A continuación, se presenta la tabla de resultados de granulometría laser.

**Tabla 5.3:** Datos para la elaboración del gráfico

Muestra: 2							
Número (#)	Diámetro de Partícula (µm)	Retenido (%)	Pasado Acumulado (%)	Número (#)	Diámetro de Partícula (µm)	Retenido (%)	Pasado Acumulado (%)
1	1,0	0,0	0,0	22	17,4	4,5	52,3
2	1,2	0,5	0,5	23	19,9	4,0	56,3
3	1,3	0,6	1,1	24	22,8	3,7	60,0
4	1,5	0,7	1,7	25	26,1	3,4	63,4
5	1,7	0,8	2,5	26	29,9	3,4	66,8
6	2,0	0,9	3,4	27	34,3	3,4	70,2
7	2,3	0,9	4,3	28	39,2	3,6	73,8
8	2,6	1,0	5,3	29	44,9	3,7	77,5
9	3,0	1,1	6,4	30	51,5	3,7	81,2
10	3,4	1,2	7,6	31	59,0	3,6	84,7
11	3,9	1,4	9,0	32	67,5	3,3	88,1
12	4,5	1,7	10,8	33	77,3	3,0	91,0
13	5,1	2,2	12,9	34	88,6	2,5	93,5
14	5,9	2,7	15,6	35	101,5	1,9	95,5
15	6,7	3,3	19,0	36	116,2	1,4	96,9
16	7,7	3,9	22,9	37	133,1	1,0	97,9
17	8,8	4,5	27,4	38	152,5	0,8	98,7
18	10,1	5,0	32,4	39	174,6	0,6	99,2
19	11,6	5,2	37,6	40	200,0	0,4	99,6
20	13,2	5,2	42,9	41	229,1	0,3	99,9
21	15,2	5,0	47,8	42	262,4	0,1	100,0

Empleando los datos de la Tabla 5.3, se determina la curva granulométrica para el material. Esta curva se representa en la Figura 5.2

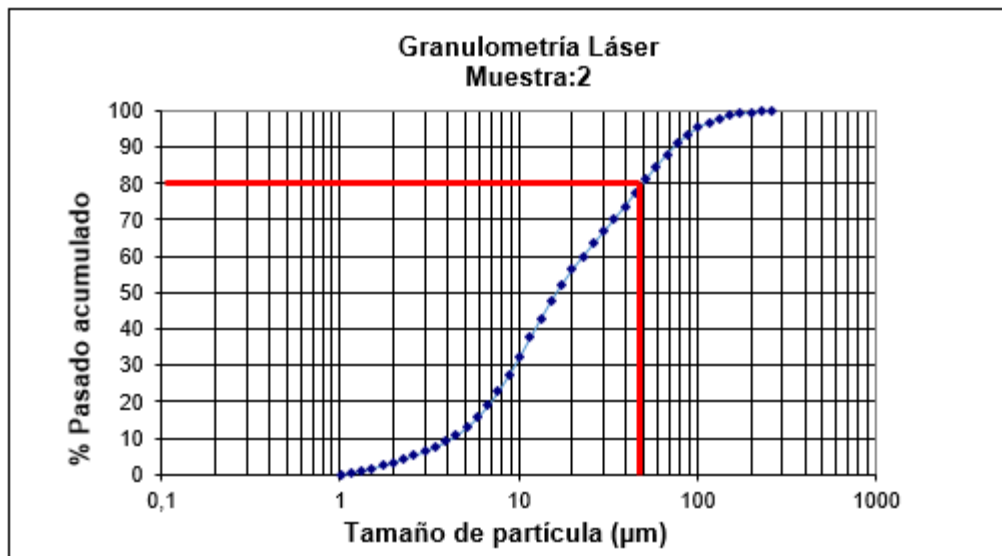


Figura 5. 2: Análisis granulométrico del catalizador pulverizado

De esta forma, es posible determinar el valor para el  $d_{80}$ , el mismo que se especifica en la Tabla 5.4

**Tabla 5.4:**  $d_{80}$  para la Muestra 2 (Nissan)

Muestra: 2	
Parámetro	Diámetro de partícula ( $\mu\text{m}$ )
$d_{80}$	49,3

**Ensayo N°3.** Análisis granulométrico de los convertidores catalíticos usados de vehículos

**Muestra: 3** (Haval)

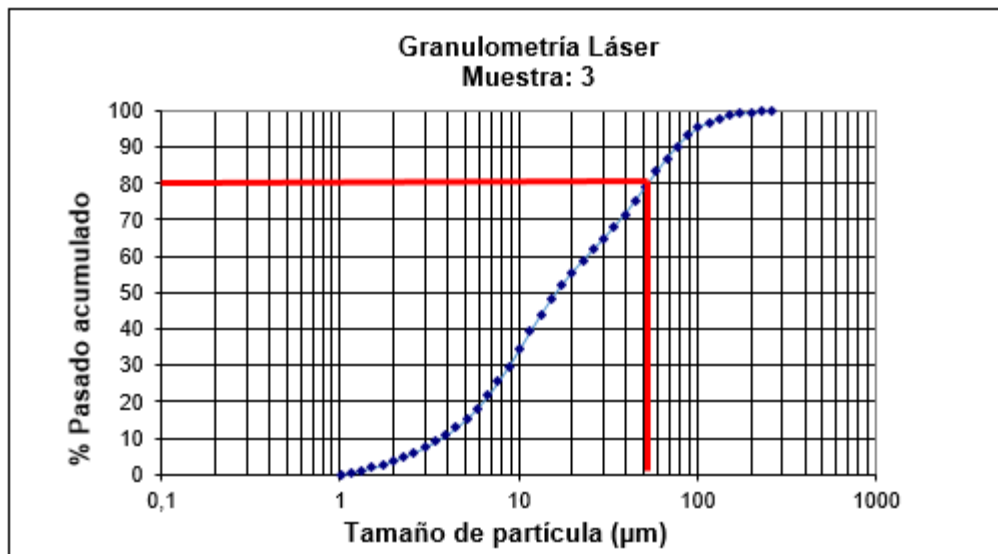
A continuación, se presenta la tabla de resultados de granulometría laser.

**Tabla 5.5:** Datos para la elaboración del gráfico

Muestra: 3							
Número (#)	Diámetro de Partícula (µm)	Retenido (%)	Pasado Acumulado (%)	Número (#)	Diámetro de Partícula (µm)	Retenido (%)	Pasado Acumulado (%)
1	1,0	0,0	0,0	22	17,4	3,9	52,1
2	1,2	0,5	0,5	23	19,9	3,5	55,7
3	1,3	0,6	1,1	24	22,8	3,2	58,9
4	1,5	0,7	1,8	25	26,1	3,1	61,9
5	1,7	0,9	2,7	26	29,9	3,1	65,0
6	2,0	1,0	3,7	27	34,3	3,2	68,2
7	2,3	1,1	4,8	28	39,2	3,5	71,6
8	2,6	1,3	6,1	29	44,9	3,7	75,4
9	3,0	1,4	7,5	30	51,5	3,9	79,3
10	3,4	1,5	9,0	31	59,0	3,9	83,2
11	3,9	1,8	10,8	32	67,5	3,7	86,9
12	4,5	2,1	12,8	33	77,3	3,4	90,3
13	5,1	2,5	15,3	34	88,6	2,9	93,2
14	5,9	2,9	18,2	35	101,5	2,2	95,4
15	6,7	3,4	21,6	36	116,2	1,4	96,8
16	7,7	3,9	25,5	37	133,1	1,0	97,8
17	8,8	4,3	29,8	38	152,5	0,8	98,6
18	10,1	4,6	34,5	39	174,6	0,6	99,2
19	11,6	4,8	39,2	40	200,0	0,4	99,6
20	13,2	4,7	43,9	41	229,1	0,3	99,8
21	15,2	4,3	48,2	42	262,4	0,2	100,0



Empleando los datos de la Tabla 5.5, se determina la curva granulométrica para el material. Esta curva se representa en la Figura 5.3



**Figura 5.3:** Análisis granulométrico del catalizador pulverizado

De esta forma, es posible determinar el valor para el  $d_{80}$ , el mismo que se especifica en la Tabla 5.6

**Tabla 5.6:**  $d_{80}$  para la Muestra 3 (Haval)

Muestra: 3	
Parámetro	Diámetro de partícula (µm)
$d_{80}$	52,8

**Ensayo N°4.** Análisis granulométrico de los convertidores catalíticos usados de vehículos

**Muestra: 4** Foton (Van diésel)

A continuación, se presenta la tabla de resultados de granulometría laser.

**Tabla 5.7:** Datos para la elaboración del gráfico

Muestra: 4							
Número	Diámetro de	Retenido	Pasado	Número	Diámetro de	Retenido	Pasado
(#)	Partícula	(%)	Acumulado	(#)	Partícula	(%)	Acumulado
	( $\mu\text{m}$ )		(%)		( $\mu\text{m}$ )		(%)
1	1,729	0,115	0,115	21	26,1	2,2	60,4
2	1,981	0,187	0,302	22	29,9	2,0	62,4
3	2,269	0,278	0,579	23	34,3	2,1	64,5
4	2,599	0,392	0,971	24	39,2	2,3	66,8
5	2,976	0,545	1,516	25	44,9	2,6	69,3
6	3,409	0,767	2,283	26	51,5	2,9	72,2
7	3,905	1,098	3,381	27	59,0	3,2	75,5
8	4,472	1,587	4,969	28	67,5	3,5	79,0
9	5,122	2,275	7,243	29	77,3	3,6	82,6
10	5,867	3,161	10,405	30	88,6	3,5	86,1
11	6,72	4,172	14,576	31	101,5	3,2	89,3
12	7,697	5,142	19,719	32	116,2	2,6	92,0
13	8,816	5,868	25,586	33	133,1	2,2	94,1
14	10,097	6,246	31,832	34	152,5	1,7	95,9
15	11,565	6,299	38,131	35	174,6	1,4	97,2
16	13,246	5,783	43,914	36	200,0	1,0	98,3
17	15,172	4,883	48,797	37	229,1	0,8	99,0
18	17,377	3,899	52,696	38	262,4	0,6	99,6
19	19,904	3,064	55,76	39	300,5	0,3	99,9
20	22,797	2,481	58,241	40	344,2	0,1	100,0

Empleando los datos de la Tabla 5.7, se determina la curva granulométrica para el material. Esta curva se representa en la Figura 5.4

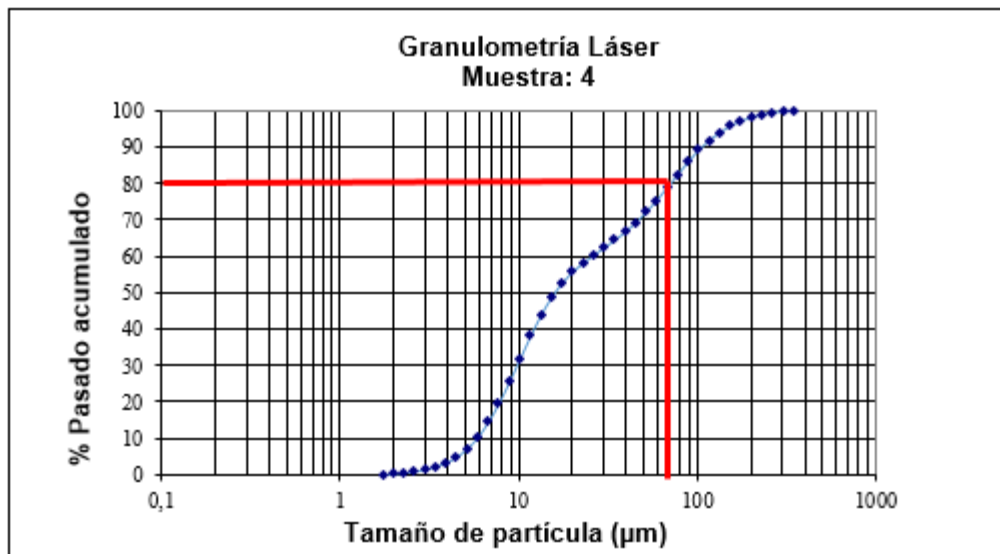


Figura 5.4: Análisis granulométrico del catalizador pulverizado

De esta forma, es posible determinar el valor para el  $d_{80}$ , el mismo que se especifica en la Tabla 5.8

Tabla 5.8:  $d_{80}$  para la Muestra 4 (Foton)

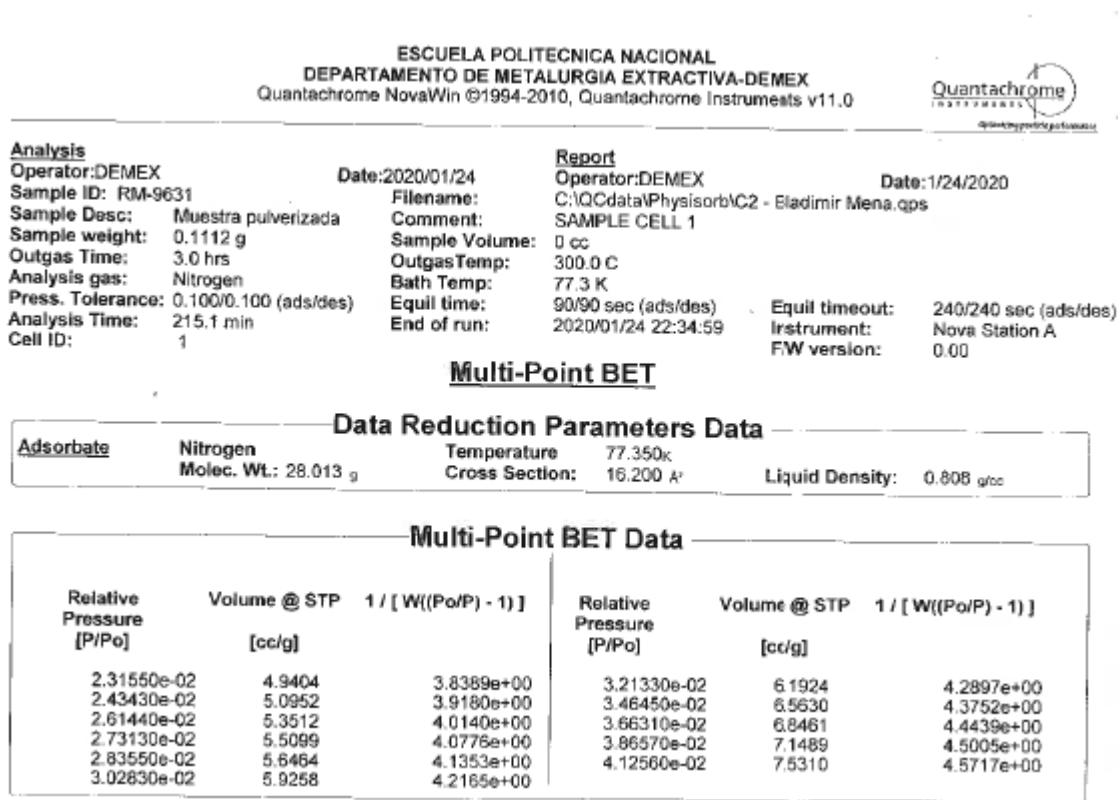
Muestra: 4	
Parámetro	Diámetro de partícula (µm)
$d_{80}$	70,2

## **ANEXO 2**

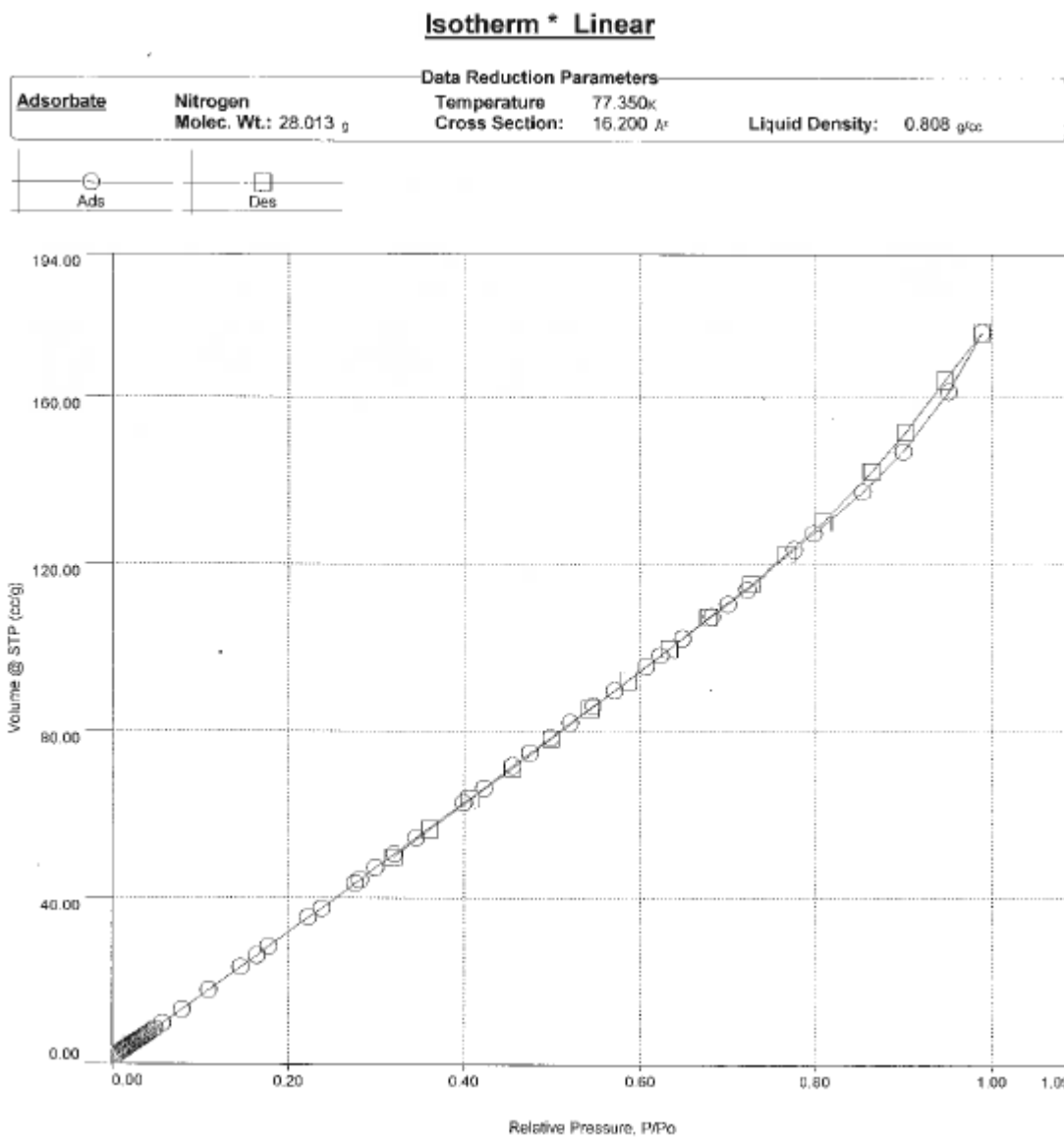
### **ANÁLISIS BET (BRUNAUER EMMETT TELLER)**

**Muestra:** 1 (Corsa)

**Objetivo:** Determinar el área superficial, volumen de poro y la isoterma de adsorción del catalizador usado de vehículo.



**Figura 5.5:** Condiciones de operación del ensayo BET para el catalizador usado



**Figura 5.6:** Isotherma de adsorción-desorción del catalizador usado

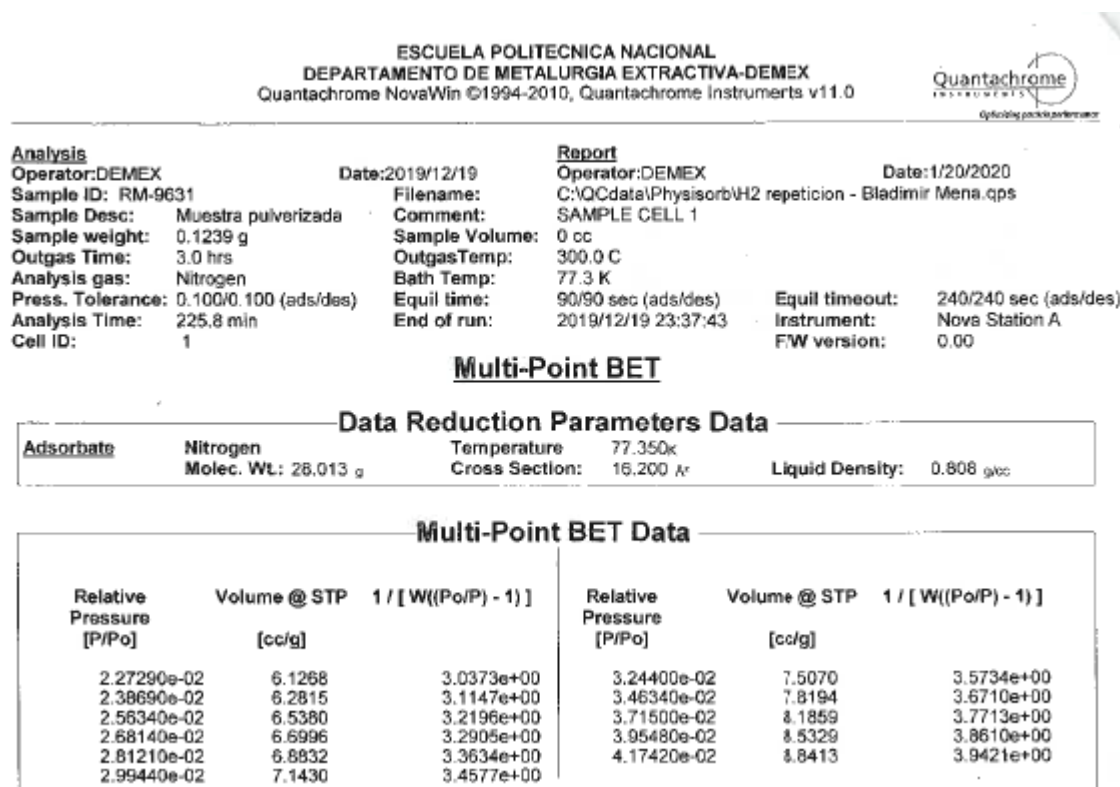
### Area-Volume Summary

<b>Data Reduction Parameters Data</b>			
<b>Adsorbate</b>	Nitrogen	Temperature	77.350K
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å <sup>2</sup>
		Liquid Density:	0.808 g/cc
<b><u>Surface Area Data</u></b>			
MultiPoint BET.....			8.101e+01 m <sup>2</sup> /g
NLDFT cumulative surface area.....			9.294e+01 m <sup>2</sup> /g
<b><u>Pore Volume Data</u></b>			
HK method cumulative pore volume.....			3.793e-02 cc/g
SF method cumulative pore volume.....			4.138e-02 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume.....			2.393e-01 cc/g
<b><u>Pore Size Data</u></b>			
HK method pore Radius (Mode).....			9.137e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....			1.767e+01 Å
NLDFT pore Radius (Mode).....			1.585e+01 Å

**Figura 5.7:** Datos del área superficial, volumen y tamaños de poro del catalizador usado

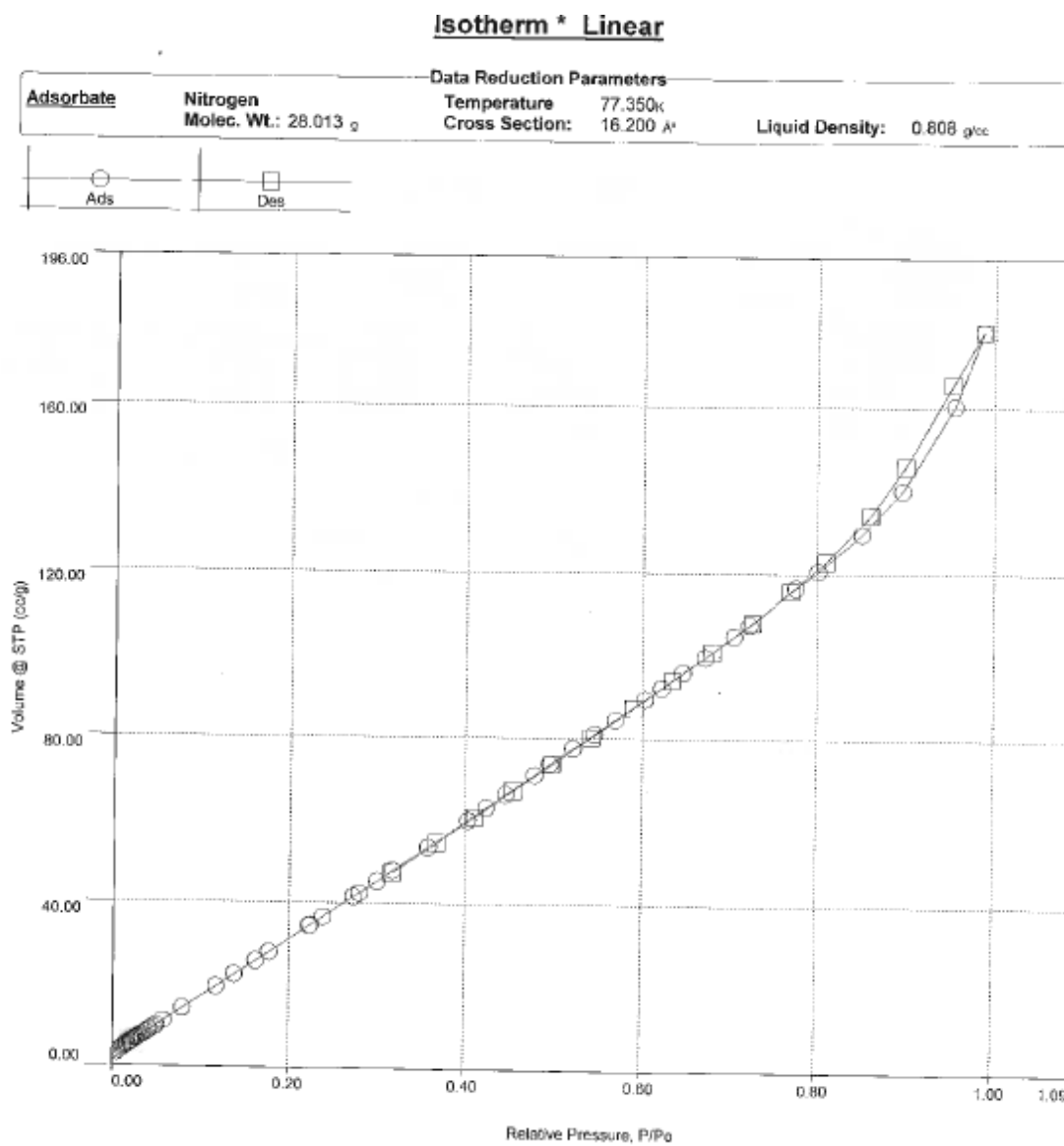
### Muestra: 3 (Haval)

**Objetivo:** Determinar el área superficial, volumen de poro y la isoterma de adsorción del catalizador usado de vehículo.



**Figura 5.8:** Condiciones de operación del ensayo BET para el catalizador usado





**Figura 5.9:** Isotherma de adsorción-desorción del catalizador usado

**Area-Volume Summary**

Data Reduction Parameters Data			
<u>Adsorbate</u>	Nitrogen	Temperature	77.350k
	Molec. Wt.: 28.013 g	Cross Section:	16.200 Å
		Liquid Density:	0.808 g/cc

Surface Area Data	
MultiPoint BET.....	7.075e+01 m <sup>2</sup> /g
NLDFT cumulative surface area.....	8.889e+01 m <sup>2</sup> /g

Pore Volume Data	
HK method cumulative pore volume.....	3.786e-02 cc/g
SF method cumulative pore volume.....	4.105e-02 cc/g
NLDFT method cumulative pore volume.....	2.409e-01 cc/g

Pore Size Data	
HK method pore Radius (Mode).....	9.312e+00 Å
SF method pore Radius (Mode).....	1.721e+01 Å
NLDFT pore Radius (Mode).....	1.585e+01 Å

Figura 5.10: Datos del área superficial, volumen y tamaños de poro del catalizador usado

### **ANEXO 3**

#### **DETERMINACIÓN DE HUMEDAD, VOLÁTILES Y CENIZAS**

**Humedad:** Se pesa 1 g de la muestra pulverizada del catalizador gastado en una caja Petri, se coloca en la estufa a 110 °C por 12 horas, se pesa la muestra final. Se resta el peso de la muestra final de la inicial y se obtiene el porcentaje de humedad presente en la muestra.

**Volátiles:** En un crisol previamente tarado, se coloca 1 gramo de muestra, se pesa el crisol más la muestra. Se coloca en una mufla a 750 °C por siete minutos, se saca la muestra a un desecador, se deja enfriar y se pesa el crisol con la muestra. Se restan estos dos pesos y se obtiene el porcentaje de volátiles presentes en cada muestra.

**Cenizas:** En el mismo crisol que se utilizó para realizar las pruebas de volátiles, se coloca nuevamente en la mufla a 950 °C durante 2 horas, se saca al desecador, se deja enfriar y se pesa. Se resta el peso inicial con el peso final y se obtiene el porcentaje de cenizas de la muestra.

## **ANEXO 4**

**DETERMINACIÓN DE LA DENSIDAD APARENTE Y DENSIDAD REAL DE LOS  
CONVERTIDORES CATALÍTICOS USADOS**

**Tabla 5.9:** Tratamiento de datos para el ensayo de densidad aparente

		<b>Muestra de catalizadores</b>			
	<b>Unidades</b>	<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Peso	(g)	10,02	10,22	10,12	8,41
Volumen	(mL)	10	10	10	10
<b>Densidad aparente</b>	<b>(g/mL)</b>	<b>1,00</b>	<b>1,02</b>	<b>1,01</b>	<b>0,84</b>

**Tabla 5.10:** Tratamiento de datos para en ensayo de determinación real

		<b>Catalizadores usados de vehículos</b>			
		<b>1</b>	<b>2</b>	<b>3</b>	<b>4</b>
Peso picnómetro	$W_p$	16,4	16,4	16,4	16,4
Peso picnómetro + muestra	$W_{p+m}$	17,37	17,38	17,42	17,38
Peso picnómetro +muestra + agua	$W_{p+a+m}$	42,69	42,67	49,71	49,68
Peso picnómetro + agua	$W_{p+a}$	40,18	38,01	44,55	50,02
<b>Densidad real</b>	<b>(g/mL)</b>	<b>1,08</b>	<b>1,16</b>	<b>1,18</b>	<b>0,99</b>

La relación entre la densidad aparente y la densidad real de los materiales, permite calcular el porcentaje del espacio poroso ( $n$ ), utilizando la siguiente fórmula:

$$n = \left( 1 - \frac{\text{Densidad aparente}}{\text{Densidad real}} \right) \times 100 \quad (\text{A4})$$

El valor  $n$  permite interpretar la porosidad del material y su grado de compactación. En general, a menor porosidad (menor valor de  $n$ ) el material es más compacto. El valor de  $n$  nos permite interpretar por si solo las relaciones de infiltración o permeabilidad, a menos que se asocie con la clase estructural correspondiente (Nuñez, 2000).

## **ANEXO 5**

### **RESULTADOS DE ANÁLISIS DE FLUORESCENCIA DE RAYOS-X**



Muestra 1: Corsa

Muestra 2: Nissan

El análisis químico de las muestras se determinó en el equipo de Fluorescencia de rayos-X S8 Tiger, con el programa Spectra Pluss. A continuación, se detallan los resultados obtenidos del análisis:

**Tabla 5.11:** Composición química elemental de los catalizadores usados

Elemento	Muestra 1	Muestra 2	Óxidos	Muestra 1	Muestra 2
	Contenido (%)	Contenido (%)		Contenido (%)	Contenido (%)
Al	15,51	14,81	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	29,31	27,98
Si	14,45	12,41	SiO <sub>2</sub>	30,92	26,55
Ce	4,35	6,2	CeO <sub>2</sub>	5,34	7,62
Mg	5,54	4,51	MgO	9,19	7,48
Zr	4,85	7,5	ZrO <sub>2</sub>	6,55	10,13
P	1,33	0,54	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	3,05	1,23
La	0,76	0,6	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,90	0,71
Zn	0,21	0,19	ZnO	0,26	0,24
Mo	0,19	0,2	MoO <sub>3</sub>	0,28	0,31
Nd	0,19	0,61	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,22	0,71
Y	0,09	0,27	Y <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,12	0,34
Pr	0,09	--	Pr <sub>6</sub> O <sub>11</sub>	0,11	--
Ba	1,55	1,38	BaO	1,74	1,54
Ni	---	0,65	NiO	---	0,82
Fe	0,25	0,71	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,35	1,02
Ca	0,28	0,19	CaO	0,39	0,27
Na	0,10	0,13	Na <sub>2</sub> O	0,14	0,18
Ti	0,57	0,39	TiO <sub>2</sub>	0,95	0,66
K	0,07	0,05	K <sub>2</sub> O	0,09	0,06
Hf	0,37	0,58	HfO <sub>2</sub>	0,43	0,68
Cr	---	0,02	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	---	0,03
Cu	---	0,01	CuO	---	0,02
Pt	---	--			
Rh	---	--			
Pd	0,04	0,05			
S	0,28	0,16			

**Muestra 3:** Haval

**Muestra 4:** Foton (Van diésel)

**Tabla 5.12:** Composición química elemental de los catalizadores usados

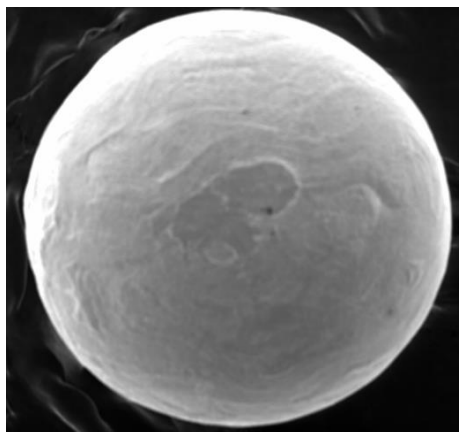
Elemento	Muestra 3	Muestra 4	Óxidos	Muestra 3	Muestra 4
	Contenido (%)	Contenido (%)		Contenido (%)	Contenido (%)
Al	19,45	17,31	Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	36,75	32,7
Si	8,79	14,09	SiO <sub>2</sub>	18,80	30,14
Ce	5,98	0,02	CeO <sub>2</sub>	7,35	0,03
Mg	3,19	3,11	MgO	5,29	5,15
Zr	12,19	3,2	ZrO <sub>2</sub>	16,47	4,33
P	0,16	3,05	P <sub>2</sub> O <sub>5</sub>	0,36	6,98
La	0,97	--	La <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1,14	--
Zn	0,07	0,17	ZnO	0,09	0,22
Mo	--	0,19	MoO <sub>3</sub>	--	0,28
Nd	0,84	--	Nd <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,97	--
Mn	0,02	--	MnO	0,02	--
Ba	1,90	0,02	BaO	2,12	0,03
Ni	0,02	--	NiO	0,02	--
Fe	0,53	0,39	Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	0,75	0,56
Ca	0,12	0,26	CaO	0,17	0,36
Na	0,08	0,11	Na <sub>2</sub> O	0,1	0,15
Ti	0,26	0,22	TiO <sub>2</sub>	0,43	0,36
K	0,08	0,03	K <sub>2</sub> O	0,1	0,04
Hf	1,11	0,26	HfO <sub>2</sub>	1,31	0,3
Cr	--	0,01	Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	--	0,01
Sr	0,14	--	SrO	0,16	--
Pt		0,32			
Rh	0,03				
Pd	1,06				
S	0,25	0,87			

## **ANEXO 6**

**CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DE LA MUESTRA 1 (CORSA) DEL CATALIZADOR  
USADO MEDIANTE MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB)**

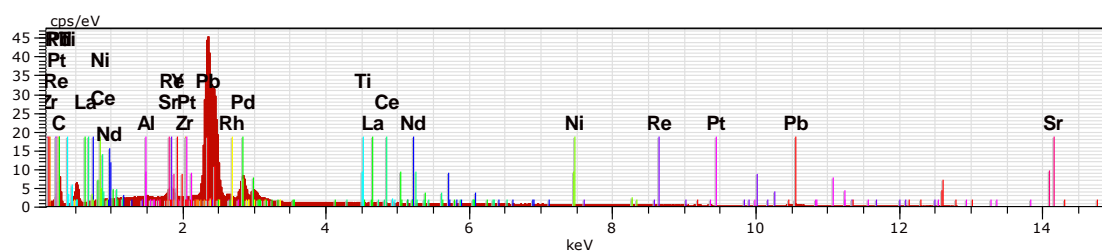
## Ensayo N°1 Caracterización de la muestra 1 (Corsa)

El análisis de microscopía electrónica de barrido se realizó a 120 aumentos



**Figura 5.11:** Análisis químico de la muestra 1 mediante análisis MEB

En la Figura 5.12 se muestra el espectro con los picos característicos de cada elemento.



**Figura 5.12:** Análisis cuantitativo de la muestra 1 del convertidor catalítico usado

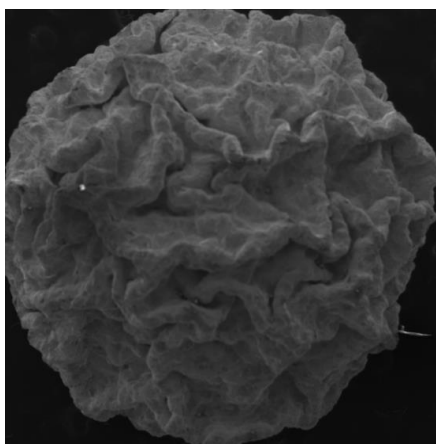
Las concentraciones de los metales indicados en la Figura 5.12, se detallan en la Tabla 5.13.

**Tabla 5.13:** Resultados de análisis cuantitativo de la muestra 1 del catalizador usado

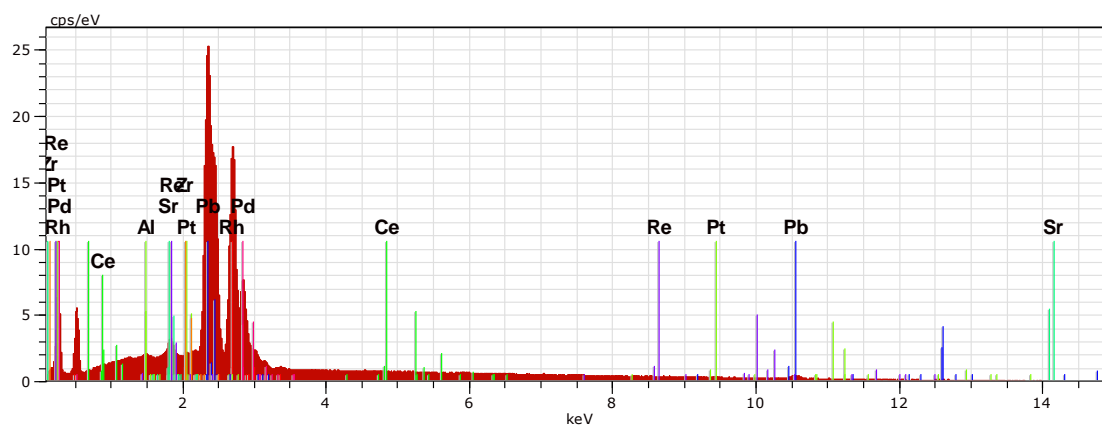
Elementos	Contenido (%)
Plomo	81,28
Paladio	14,98
Renio	2,1
Itrio	0,48
Aluminio	0,43
Níquel	0,31
Platino	0,29
Cerio	0,12

**Ensayo N°2.** Caracterización química de la muestra 2 (Nissan)

El análisis de microscopía electrónica de barrido se realizó a 60 aumentos

**Figura 5.13:** Análisis químico de la muestra 2 mediante análisis MEB

En la Figura 5.14 se muestra el espectro con los picos característicos de cada elemento.



**Figura 5.14:** Análisis cuantitativo de la muestra 2 del convertidor catalítico usado

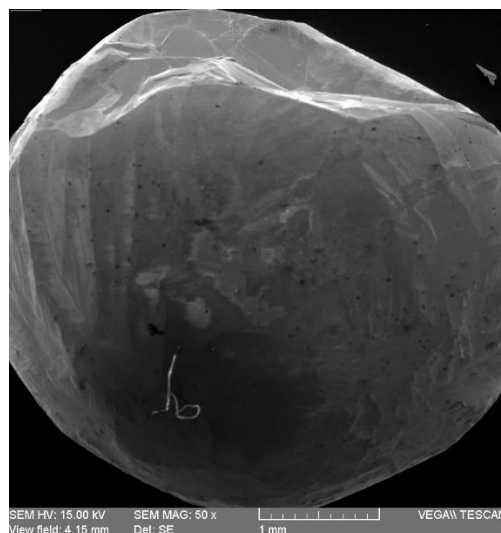
Las concentraciones de los metales indicados en la Figura 5.14, se detallan en la Tabla 5.14.

**Tabla 5.14:** Resultados de análisis cuantitativo de la muestra 2 del catalizador usado

Elementos	Contenido (%)
Plomo	56,41
Rodio	39,75
Renio	2,63
Platino	0,48
Paladio	0,54
Aluminio	0,18

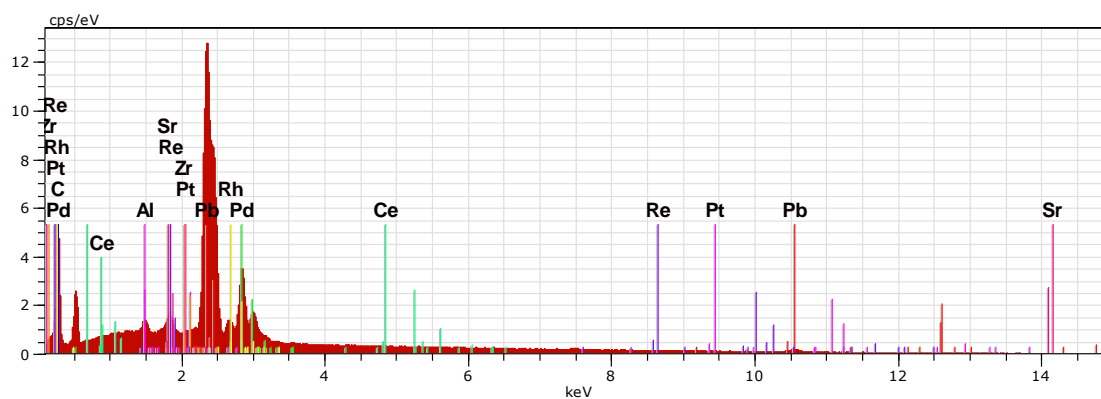
### Ensayo N°3 Caracterización química de la muestra 3 (Haval)

El análisis de microscopía electrónica de barrido se realizó a 50 aumentos



**Figura 5.15:** Análisis químico de la muestra 3 mediante análisis MEB

En la Figura 5.16 se muestra el espectro con los picos característicos de cada elemento.



**Figura 5.16:** Análisis cuantitativo de la muestra 3 del convertidor catalítico usado

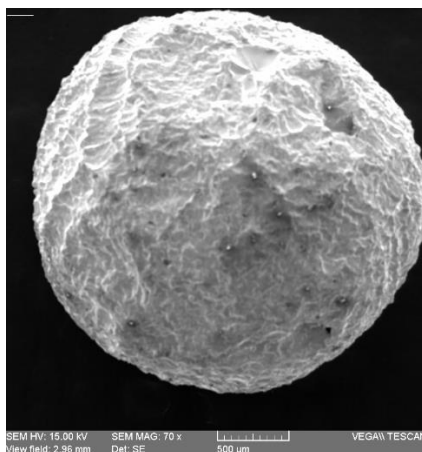
Las concentraciones de los metales indicados en la Figura 5.16, se detallan en la Tabla 5.15.

**Tabla 5.15:** Resultados de análisis cuantitativo de la Muestra 3 del catalizador usado

Elementos	Contenido (%)
Plomo	75,12
Paladio	20,37
Rodio	2,81
Aluminio	1,24
Platino	0,47

#### **Ensayo N°4.** Caracterización química de la muestra 4 (Van)

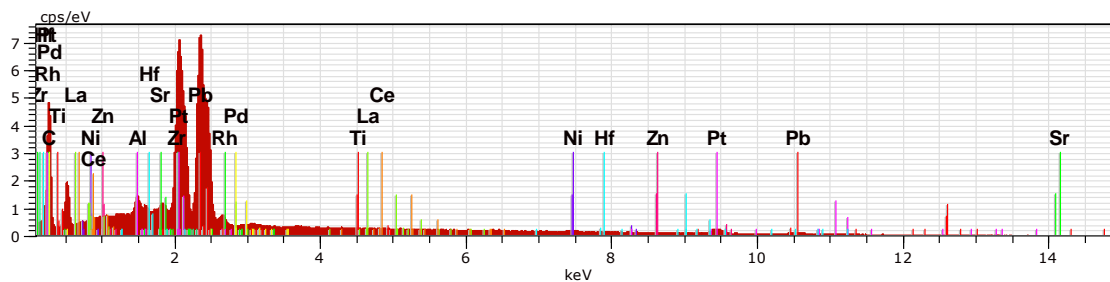
El análisis de microscopía electrónica de barrido se realizó a 70 aumentos



**Figura 5.17:** Análisis químico de la muestra 4 mediante análisis MEB

En la Figura 5.18 se muestra el espectro con los picos característicos de cada elemento.





**Figura 5.18:** Análisis cuantitativo de la muestra 4 del convertidor catalítico usado

Las concentraciones de los metales indicados en la Figura 5.18, se detallan en la Tabla 5.16

**Tabla 5.16:** Resultados de análisis cuantitativo de la muestra 4 del catalizador usado

Elementos	Contenido (%)
Plomo	56,41
Platino	34,28
Carbón	6,4
Hafnio	2,52
Níquel	1,86
Zinc	1,42
Aluminio	1,36
Estroncio	0,19
Cerio	0,07
Titanio	0,07

## **ANEXO 7**

**ENSAYOS DE LIXIVIACIÓN: CONCENTRACIÓN DE HCL**

Ensayo:	1
Objetivo:	Determinar la concentración de HCl
Agente lixivante	HCl 3 M
Agente oxidante	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 37 % v/v

**CONDICIONES**

Tamaño de partícula	37 um	Tiempo	8 h
Porcentaje de sólidos	1%	Temperatura	80 °C
Volumen de solución	50 mL	Velocidad de agitación	500 rpm
Cantidad de muestra	0,5 g		

**BALANCE METALÚRGICO****Balance metalúrgico de Pt en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pt		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	0,3	0,015	23,1
Solución lavado (mL)	20	0,1	0,002	3,1
Relave			0,048	73,8
		Total	0,065	100

**Balance metalúrgico de Pd en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pd		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	2,76	0,138	69
Solución lavado (mL)	20	0,08	0,0016	0,8
Relave			0,06	30,2
		Total	0,2	100

**Balance metalúrgico de Rh en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Rh		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	0,07	0,004	16
Solución lavado (mL)	20	0,26	0,005	20
Relave			0,016	64
		Total	0,025	100

**Balance metalúrgico de Ce en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Ce		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	250	12,5	57,5
Solución lavado (mL)	20	11	0,22	1
Relave			9,03	41,5
		Total	21,75	100

Ensayo	2
Objetivo:	Determinar la concentración de HCl
Agente lixivante	HCl 6 M
Agente oxidante	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 37 % v/v

**CONDICIONES**

Tamaño de partícula	37 um	Tiempo	8 h
Porcentaje de sólidos	1%	Temperatura	80 °C
Volumen de solución	50 mL	Velocidad de agitación	500 rpm
Cantidad de muestra	0,5 g		

**BALANCE METALÚRGICO****Balance metalúrgico de Pt en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pt		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	0,8	0,04	62
Solución lavado (mL)	20	0,2	0,004	6,2
Relave			0,021	31,8
		Total	0,065	100

**Balance metalúrgico de Pd en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pd		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	3,54	0,18	90
Solución lavado (mL)	20	0,25	0,005	2,5
Relave			0,015	7,5
		Total	0,2	100

**Balance metalúrgico de Rh en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Rh		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	0,3	0,015	60
Solución lavado (mL)	20	0,15	0,003	12
Relave			0,007	28
		Total	0,025	100

**Balance metalúrgico de Ce en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Ce		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	320	16	74
Solución lavado (mL)	20	4	0,08	0,4
Relave			5,67	25,6
		Total	21,75	100

Ensayo:	3
Objetivo:	Determinar concentración de HCl
Agente lixivante	HCl 12 M
Agente oxidante	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 37 % v/v

**CONDICIONES**

Tamaño de partícula	37 um	Tiempo	8 h
Porcentaje de sólidos	1%	Temperatura	80 °C
Volumen de solución	50 mL	Velocidad de agitación	500 rpm
Cantidad de muestra	0,5 g		

**BALANCE METALÚRGICO****Balance metalúrgico de Pt en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pt		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	0,7	0,035	<b>54</b>
Solución lavado (mL)	20	0,05	0,001	1,5
Relave			0,029	44,5
		Total	0,065	100

**Balance metalúrgico de Pd en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pd		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	4,88	0,2	100
Solución lavado (mL)	20	0	0	0
Relave			0	0
		Total	0,2	100

**Balance metalúrgico de Rh en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Rh		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	0,35	0,018	72
Solución lavado (mL)	20	0,08	0,002	8
Relave			0,005	20
		Total	0,025	100

**Balance metalúrgico de Ce en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Ce		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	350	17,5	80
Solución lavado (mL)	20	3	0,06	0,3
Relave			4,19	19,7
		Total	21,75	100



## **ANEXO 8**

### **ENSAYOS PARA DETERMINAR EL PORCENTAJE DE SÓLIDOS**

Ensayo:	4
Objetivo:	Porcentaje de sólidos
Agente lixivante	HCl 6 M
Agente oxidante	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 37 % v/v

**CONDICIONES**

Tamaño de partícula	37 um	Tiempo	8 h
Porcentaje de sólidos	2,5 %	Temperatura	80 °C
Volumen de solución	50 mL	Velocidad de agitación	500 rpm
Cantidad de muestra	1,25 g		

**BALANCE METALÚRGICO****Balance metalúrgico de Pt en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pt		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	3,4	0,17	100
Solución lavado (mL)	20	0	0	0,00
Relave				0
		Total	0,17	100

**Balance metalúrgico de Pd en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pd		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	11,2	0,56	100
Solución lavado (mL)	20	0	0	0
Relave			0	0
		Total	0,56	100

**Balance metalúrgico de Rh en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Rh		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	1,2	0,060	86
Solución lavado (mL)	20	0,15	0,003	4,3
Relave			0,007	9,7
		Total	0,07	100

**Balance metalúrgico de Ce en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Ce		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	925	46,25	86
Solución lavado (mL)	20	4	0,08	0,2
Relave			7,42	13,8
		Total	53,75	100

Ensayo:	5
Objetivo:	Porcentaje de sólidos
Agente lixivante	HCl 6 M
Agente oxidante	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 37 % v/v

**CONDICIONES**

Tamaño de partícula	37 um	Tiempo	8 h
Porcentaje de sólidos	10 %	Temperatura	80 °C
Volumen de solución	50 mL	Velocidad de agitación	500 rpm
Cantidad de muestra	5 g		

**BALANCE METALÚRGICO****Balance metalúrgico de Pt en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pt		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	6,4	0,32	49
Solución lavado (mL)	20	0,8	0,016	2,5
Relave			0,314	48,5
		Total	0,65	100

**Balance metalúrgico de Pd en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pd		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	31,3	1,6	80
Solución lavado (mL)	20	0,5	0,01	0,5
Relave			0,39	19,5
		Total	2	100

**Balance metalúrgico de Rh en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Rh		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	1	0,05	20
Solución lavado (mL)	20	0,15	0,003	1,2
Relave			0,197	78,8
		Total	0,25	100

**Balance metalúrgico de Ce en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Ce		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	2750	137,5	64
Solución lavado (mL)	20	12	0,24	0,1
Relave			77,26	35,9
		Total	215	100

## **ANEXO 9**

### **ENSAYOS PARA DETERMINAR EL TIEMPO DE LIXIVIACIÓN**

Ensayo:	6
Objetivo:	Tiempo de lixiviación
Agente lixivante	HCl 6 M
Agente oxidante	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 37 % v/v

**CONDICIONES**

Tamaño de partícula	37 um	Tiempo	4 h
Porcentaje de sólidos	2,5 %	Temperatura	80 °C
Volumen de solución	50 mL	Velocidad de agitación	500 rpm
Cantidad de muestra	1,25 g		

**BALANCE METALÚRGICO****Balance metalúrgico de Pt en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pt		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	2,6	0,13	76
Solución lavado (mL)	20	0,5	0,01	6
Relave			0,03	18
		Total	0,17	100

**Balance metalúrgico de Pd en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pd		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	8,9	0,45	80
Solución lavado (mL)	20	0,4	0,008	1,4
Relave			0,1	18,6
		Total	0,56	100

**Balance metalúrgico de Rh en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Rh		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	0,78	0,039	56
Solución lavado (mL)	20	0,18	0,004	5,7
Relave			0,027	38,3
		Total	0,07	100

**Balance metalúrgico de Ce en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Ce		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	650	32,5	60
Solución lavado (mL)	20	42	0,84	1,5
Relave			20,41	38,5
		Total	53,75	100



Ensayo:	7
Objetivo:	Tiempo de lixiviación
Agente lixivante	HCl 6 M
Agente oxidante	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 37 % v/v

**CONDICIONES**

Tamaño de partícula	37 um	Tiempo	6 h
Porcentaje de sólidos	2,5 %	Temperatura	80 °C
Volumen de solución	50 mL	Velocidad de agitación	500 rpm
Cantidad de muestra	1,25 g		

**BALANCE METALÚRGICO****Balance metalúrgico de Pt en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pt		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	2,6	0,13	76
Solución lavado (mL)	20	0,3	0,006	3,5
Relave			0,034	20,5
		Total	0,17	100

**Balance metalúrgico de Pd en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pd		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	11,2	0,56	100
Solución lavado (mL)	20	0	0	0
Relave			0	0
		Total	0,56	100

**Balance metalúrgico de Rh en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Rh		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	1	0,050	71
Solución lavado (mL)	20	0,09	0,002	2,9
Relave			0,018	26,1
		Total	0,07	100

**Balance metalúrgico de Ce en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Ce		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	875	43,75	81,4
Solución lavado (mL)	20	9	0,18	0,4
Relave			9,82	18,2
		Total	53,75	100

Ensayo:	8
Objetivo:	Tiempo de lixiviación
Agente lixivante	HCl 6 M
Agente oxidante	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 37 % v/v

**CONDICIONES**

Tamaño de partícula	37 um	Tiempo	12 h
Porcentaje de sólidos	2,5 %	Temperatura	80 °C
Volumen de solución	50 mL	Velocidad de agitación	500 rpm
Cantidad de muestra	1,25 g		

**BALANCE METALÚRGICO****Balance metalúrgico de Pt en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pt		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	3,3	0,165	97
Solución lavado (mL)	20	0,08	0,002	1,2
Relave			0,003	1,8
		Total	0,17	100

**Balance metalúrgico de Pd en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pd		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	11,2	0,56	100
Solución lavado (mL)	20	0	0	0
Relave			0	0
		Total	0,56	100

**Balance metalúrgico de Rh en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Rh		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	0,95	0,048	69
Solución lavado (mL)	20	0,11	0,002	2,9
Relave			0,02	28,1
		Total	0,07	100

**Balance metalúrgico de Ce en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Ce		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	975	48,75	90
Solución lavado (mL)	20	1	0,02	0,1
Relave			4,98	9,9
		Total	53,75	100

## **ANEXO 10**

### **ENSAYOS PARA DETERMINAR LA TEMPERATURA DE LIXIVIACIÓN**

Ensayo:	9	
Objetivo:	Temperatura de lixiviación	
Agente lixivante	HCl	6 M
Agente oxidante	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub>	37 % v/v

**CONDICIONES**

Tamaño de partícula	37 um	Tiempo	8 h
Porcentaje de sólidos	2,5 %	Temperatura	25 °C
Volumen de solución	50 mL	Velocidad de agitación	500 rpm
Cantidad de muestra	1,25 g		

**BALANCE METALÚRGICO****Balance metalúrgico de Pt en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pt		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	0,4	0,02	11,7
Solución lavado (mL)	20	0,1	0,002	1,2
Relave			0,148	87,1
		Total	0,17	100

**Balance metalúrgico de Pd en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pd		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	4,4	0,22	40
Solución lavado (mL)	20	0,3	0,006	1
Relave			0,334	59
		Total	0,56	100

**Balance metalúrgico de Rh en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Rh		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	0,1	0,005	7,1
Solución lavado (mL)	20	0,2	0,004	5,7
Relave			0,06	87,2
		Total	0,07	100

**Balance metalúrgico de Ce en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Ce		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	275	13,75	25,6
Solución lavado (mL)	20	40	0,8	1,5
Relave			39,2	72,9
		Total	53,75	100

Ensayo:	10
Objetivo:	Temperatura de lixiviación
Agente lixivante	HCl 6 M
Agente oxidante	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 37 % v/v

**CONDICIONES**

Tamaño de partícula	37 um	Tiempo	8 h
Porcentaje de sólidos	2,5 %	Temperatura	40 °C
Volumen de solución	50 mL	Velocidad de agitación	500 rpm
Cantidad de muestra	1,25 g		

**BALANCE METALÚRGICO****Balance metalúrgico de Pt en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pt		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	2,2	0,11	65
Solución lavado (mL)	20	0,3	0,006	3,5
Relave			0,054	31,5
		Total	0,17	100

**Balance metalúrgico de Pd en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pd		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	7	0,35	70
Solución lavado (mL)	20	0,2	0,004	0,8
Relave			0,14	29,2
		Total	0,5	100



**Balance metalúrgico de Rh en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Rh		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	0,4	0,020	28,5
Solución lavado (mL)	20	0,12	0,002	2,9
Relave			0,048	68,6
		Total	0,07	100

**Balance metalúrgico de Ce en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Ce		Recuperación
		mg/L	mg	(%)
Solución fuerte (mL)	50	450	22,5	42
Solución lavado (mL)	20	15	0,3	0,6
Relave			30,95	57,4
		Total	53,75	100

Ensayo:	11
Objetivo:	Temperatura de lixiviación
Agente lixivante	HCl 6 M
Agente oxidante	H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> 37 % v/v

**CONDICIONES**

Tamaño de partícula	37 um	Tiempo	8 h
Porcentaje de sólidos	2,5 %	Temperatura	50 °C
Volumen de solución	50 mL	Velocidad de agitación	500 rpm
Cantidad de muestra	1,25 g		

**BALANCE METALÚRGICO****Balance metalúrgico de Pt en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pt		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	2,9	0,145	86
Solución lavado (mL)	20	0,1	0,002	1,2
Relave			0,023	12,8
		Total	0,17	100

**Balance metalúrgico de Pd en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Pd		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	8,4	0,42	75
Solución lavado (mL)	20	0,2	0,004	0,7
Relave			0,136	24,3
		Total	0,56	100

**Balance metalúrgico de Rh en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Rh		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	0,6	0,030	43
Solución lavado (mL)	20	0,3	0,006	8,6
Relave			0,03	48,4
		Total	0,07	100

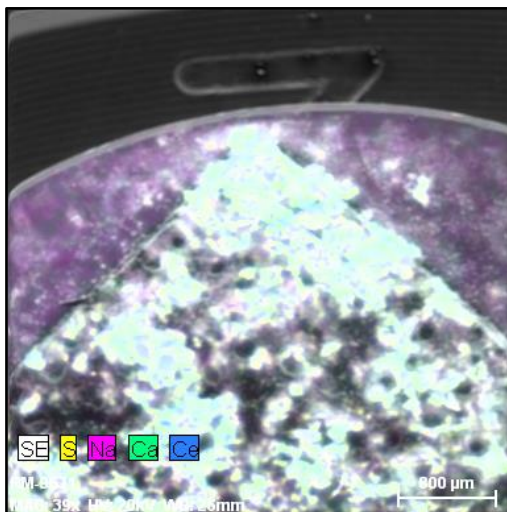
**Balance metalúrgico de Ce en la lixiviación ácida de catalizadores**

Balance	Valor	Ce		Recuperación (%)
		mg/L	mg	
Solución fuerte (mL)	50	650	32,5	60
Solución lavado (mL)	20	10	0,2	0,4
Relave			21,05	39,6
		Total	53,75	100

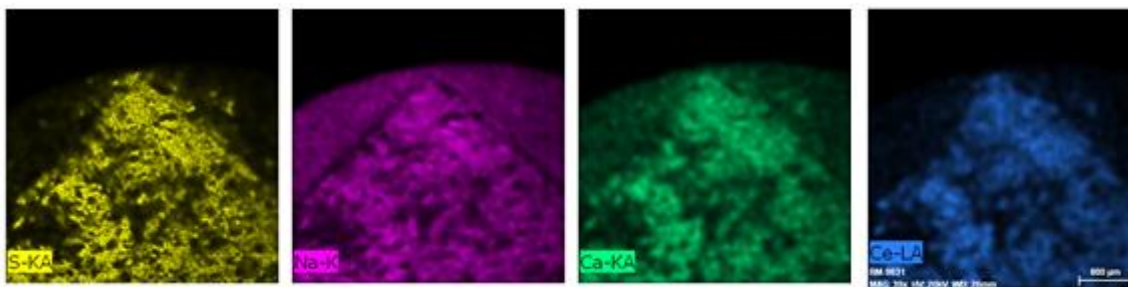
## **ANEXO 11**

### **CARACTERIZACIÓN QUÍMICA DEL PRECIPITADO DE CERIO**

El análisis de microscopía electrónica de barrido se realizó a 100 aumentos. En la Figura 5.19, se representa en mapeo elemental de la sección estudiada del precipitado de cerio, en la Figura 5.20 se representa el desglose del mapeo.

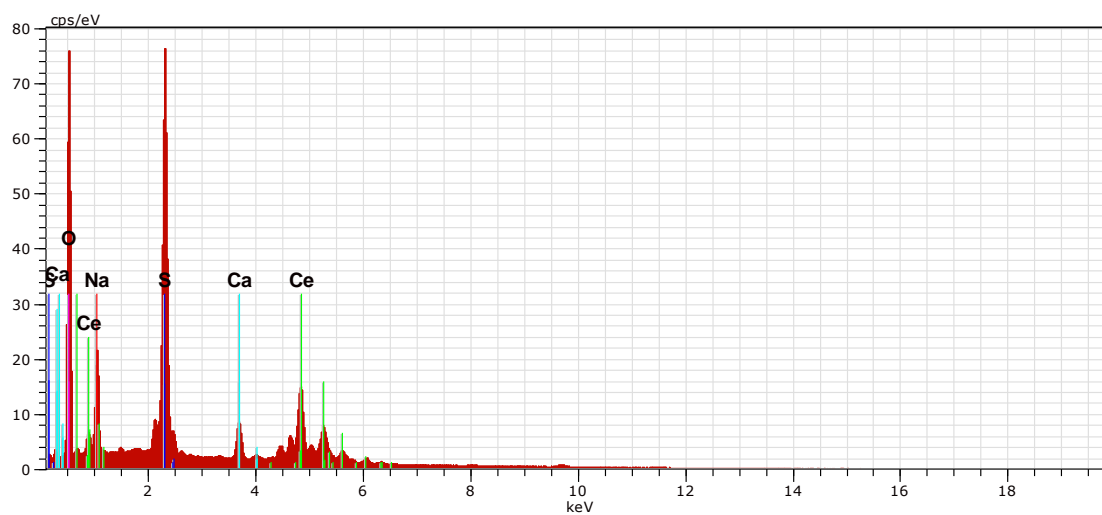


**Figura 5.19:** Mapeo químico elemental del precipitado de cerio



**Figura 5.20:** Mapeo químico de cada metal precipitado

Una vez obtenido el mapeo de la muestra, se realiza un análisis químico elemental cualitativo. En la Figura 5.21, se ilustra el espectro con los picos característicos de cada elemento.



**Figura 5.21:** Análisis cuantitativo del precipitado de cerio

La Tabla 5.17 resume las concentraciones de cada uno de los metales indicados en la Figura 5.20.

**TABLA 5.17:** Análisis semicuantitativo del precipitado para la obtención de Ce

Elemento	Concentración (%)
Oxígeno	44,37
Cerio	23,43
Azufre	19,39
Sodio	9,94
Calcio	2,87

## **ANEXO 12**

### **BALANCE DE MASA Y ENERGÍA EXPERIMENTO PILOTO**

El balance de masa fue realizado para cada operación que constituye el proceso para la recuperación de metales de los catalizadores usados de vehículos llevado a cabo a escala piloto.

### **Lixiviación de Pt, Pd, Rh y Ce de catalizadores usados**

Los catalizadores se obtienen principalmente de mecánicas especializadas en análisis de gases, se procede a una reducción de tamaño y posterior pulverización para que ingrese al proceso de lixiviación con ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno.

De acuerdo a los experimentos realizados en el laboratorio se obtuvieron los mejores resultados con las siguientes condiciones de lixiviación: 2,5 % de sólidos, HCl de 6 M, 0,5 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (que equivale al 1 % en solución lixivante), 80 °C, 500 rpm durante 8 horas.

La cantidad de muestra a lixiviarse en el experimento piloto fue de 300 g; equivalente al peso promedio de un catalizador, alrededor de este valor se calcularon las cantidades de materiales/reactivos. La densidad considerada para los reactivos líquidos como el ácido clorhídrico y el peróxido de hidrógeno fue de 1,184 g/mL y 1,47 g/mL respectivamente. Para ajustar el 2,5 % de sólidos en solución, el volumen de ácido clorhídrico se calculó con la siguiente ecuación A 12.

$$\% \text{ sólidos} = \frac{m_{\text{sólidos}}}{m_{\text{sólidos}} + m_{\text{solución}}} \quad (\text{A12})$$

$$2,5 \% = \frac{300 \text{ g}}{300 \text{ g} + m_{\text{solución}}}$$

$$m_{\text{solución de HCl}} = 11\,700 \text{ g}$$



$$V_{\text{solución HCl}} = \frac{m_{\text{solución HCl}}}{d_{\text{solución HCl}}}$$

$$V_{\text{solución HCl}} = \frac{11\,700 \text{ g solución HCl}}{1,184 \text{ g solución HCl/mL}}$$

$$V_{\text{solución HCl}} = 9882 \text{ mL}$$

A continuación, se determinó el volumen correspondiente al 1 % de solución de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en la solución lixiviante.

$$V_{\text{solución H}_2\text{O}_2} = (1\%) * 9882 \text{ mL}$$

$$V_{\text{solución H}_2\text{O}_2} = 98,8 \text{ mL}$$

$$m_{\text{solución H}_2\text{O}_2} = V_{\text{solución H}_2\text{O}_2} * d_{\text{solución H}_2\text{O}_2}$$

$$m_{\text{solución H}_2\text{O}_2} = 98,8 \text{ mL} * 1,47 \text{ g/mL}$$

$$m_{\text{solución H}_2\text{O}_2} = 145,2 \text{ g solución H}_2\text{O}_2$$

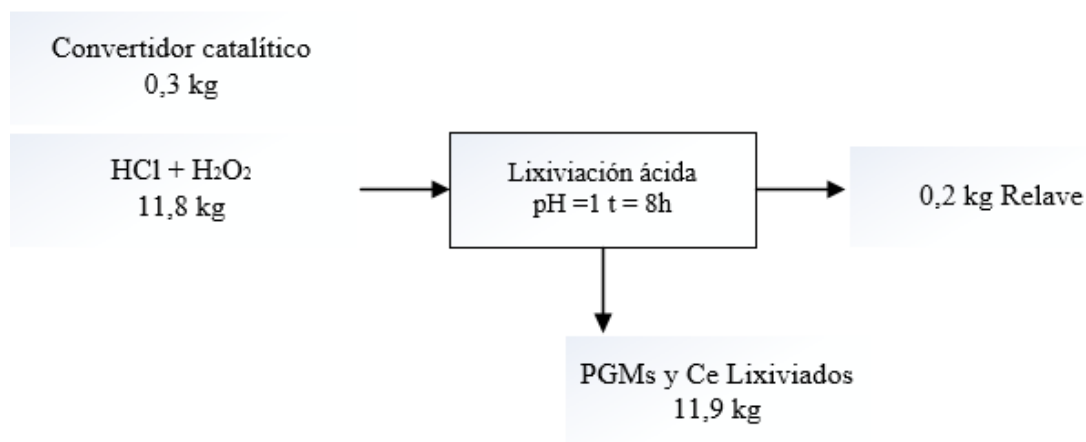
Por lo tanto, la masa total que ingresa a la lixiviación está constituida por el catalizador usado pulverizado, la solución de ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno.

$$m_{\text{total entra lix}} = m_{\text{catalizador entra}} + m_{\text{solución HCl}} + m_{\text{solución H}_2\text{O}_2}$$

$$m_{\text{total entra lix}} = 300 \text{ g} + 11700 \text{ g} + 145,2 \text{ g}$$

$$m_{\text{total entra lix}} = 12145,2 \text{ g}$$

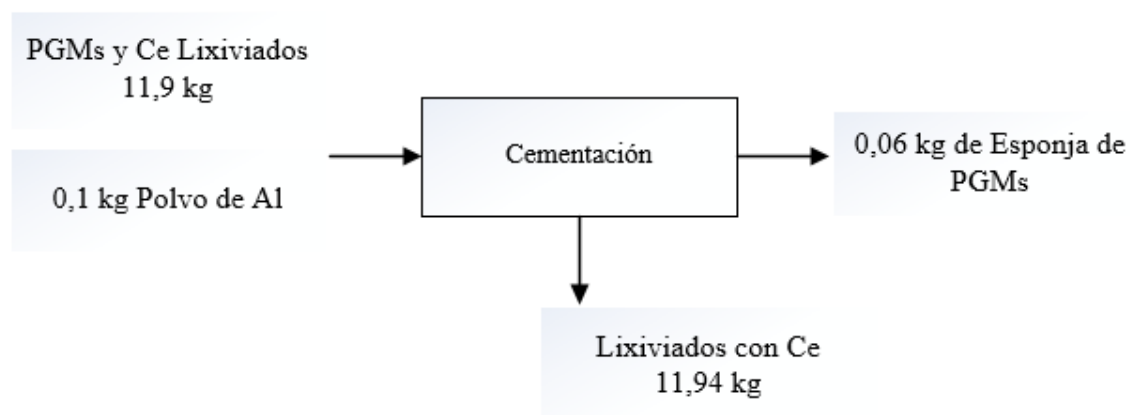
En la Figura 5.22 se observa el balance de masa para la etapa de lixiviación



**Figura 5.22:** Balance de masa en la etapa de lixiviación

### Cementación de PGMs

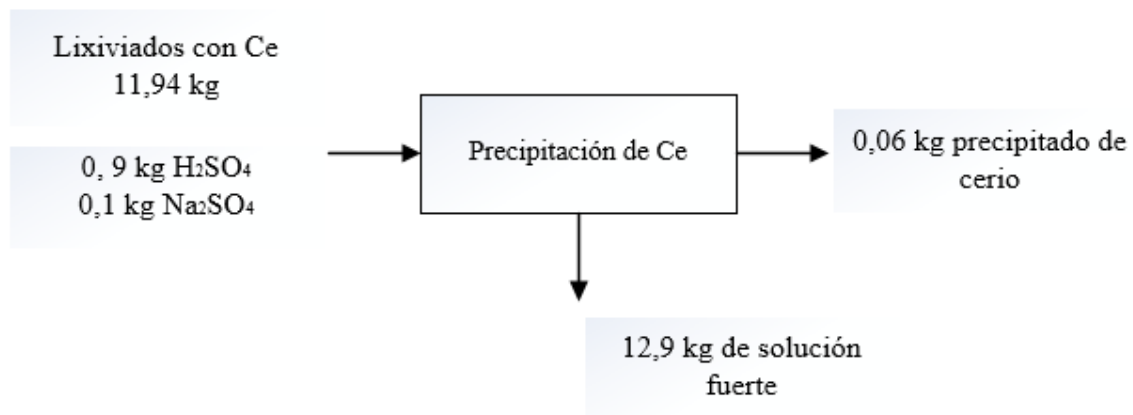
La cementación se realizó con la solución fuerte luego de la etapa de lixiviación, en la Figura 5.23 se presenta el balance de masa para esta etapa.



**Figura 5.23:** Balance de masa para la etapa de cementación de PGMs

## Precipitación de Ce

Para la extracción del cerio de la solución se utilizó la solución fuerte luego de la cementación y se agregó sulfato de sodio y ácido sulfúrico. En la Figura 5.24 se muestra el balance de masa del proceso.



**Figura 5.24:** Balance de masa para la precipitación del cerio