

# Regeneración de convertidores catalíticos usados a partir de desechos de vehículos a gasolina

---

## Regeneration of used catalytic converters from gasoline vehicle waste

Trino Romero<sup>1a</sup>, Oswaldo Velasco-Pilliza<sup>1b</sup>, Carlos Yugcha-Pilamunga<sup>1c</sup>, Leónidas Quiroz-Erazo<sup>1d</sup>, Marco Singaña<sup>1e</sup>, Caterine Donoso<sup>1f</sup>, Laura Sáenz-Palencia<sup>1g</sup>, Karla Vizúete<sup>1h</sup>, Alexis Debut<sup>1i</sup>

<sup>1</sup> Departamento de Ciencias de Energía y Mecánica, Universidad de las Fuerzas Armadas ESPE, Ecuador.  
Correos electrónicos: <sup>a</sup> trinojavierromero@gmail.com, <sup>b</sup> osvelasco@espe.edu.ec, <sup>c</sup> cyugcha@espe.edu.ec,  
<sup>d</sup> jlquiroz@espe.edu.ec, <sup>e</sup> masingania@espe.edu.ec, <sup>f</sup> cidonoso@espe.edu.ec, <sup>g</sup> lasaenz@espe.edu.ec,  
<sup>h</sup> ksvizúete@espe.edu.ec, <sup>i</sup> apdebut@espe.edu.ec.  
Orcid: <sup>h</sup> 0000-0002-8912-5402, <sup>i</sup> 0000-0002-8269-7619.

Recibido: 10 febrero, 2021. Aceptado: 3 abril, 2021. Versión final: 28 junio, 2021.

### Resumen

Se estudiaron dos convertidores catalíticos comerciales de desecho (CCU y CCA) mediante las técnicas de oxidación a temperatura programada (TPO), reducción a temperatura programada (TPR), microscopía electrónica de barrido (SEM) y espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS). La microscopía electrónica de barrido mostró para los convertidores CCU y CCA una morfología de las partículas en esferas uniformes de 0,05 y 1,5 de  $\mu\text{m}$  e irregulares de 2  $\mu\text{m}$ . Los resultados del análisis elemental mediante la técnica de EDS mostraron para el convertidor CCU la presencia de metales nobles como platino, paladio (Pt, Pd) y de hierro (Fe) como fase activa; asimismo, se evidencia óxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_4$ ), óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y óxido de calcio (CaO) como promotores. Por el contrario, el convertidor CCA presentó como fase activa metales nobles de Pt, Pd y Rh y, como promotores óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ), óxido de bario (BaO), zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) y ceria ( $\text{CeO}_2$ ). Los resultados de oxidación a temperatura programada (TPO) mostraron mediante el consumo de oxígeno de la formación de las especies oxídicas y el posterior tratamiento de reducción a temperatura programada (TPR) evidenciaron la recuperación de la reducción de las especies metálicas de Pt, Pd, Rh y Fe (fase activa) presentes en los convertidores catalíticos. Este hecho demostró la factibilidad técnica de recuperación de la fase actividad de la superficie metálica reducida en los convertidores catalíticos comerciales usados de desecho, para su reúso en automóviles de combustión interna a gasolina, para mitigar los efectos de contaminación de los gases de emisión.

**Palabras clave:** convertidores catalíticos de desecho; metales nobles; oxidación-reducción; regeneración; factibilidad técnica de recuperación; reúso en automóviles; mitigar los efectos de contaminación.

### Abstract

Two used commercial waste catalytic converters (CCU and CCA) were studied using the programmed temperature oxidation technique (TPO), temperature-programmed reduction (TPR), scanning electron microscopy (SEM), and energy dispersion spectroscopy of X-ray (EDS). The scanning electron microscopy showed the CCU and CCA converters of the morphology of the particles in uniform spheres of 0.05 and 1.5  $\mu\text{m}$  and irregular of 2  $\mu\text{m}$ . The results

ISSN impreso: 1657 - 4583. ISSN en línea: 2145 - 8456, **CC BY-ND 4.0** 

Como citar: T. Romero, O. Velasco-Pilliza, C. Yugcha-Pilamunga, L. Quiroz-Erazo, M. Singaña, C. Donoso, L. Sáenz, K. Vizúete, A. Debut, "Regeneración de convertidores catalíticos usados a partir de desechos de vehículos a gasolina," *Rev. UIS Ing.*, vol. 20, no. 4, pp. 101-110, 2021, doi: [10.18273/revuin.v20n4-2021008](https://doi.org/10.18273/revuin.v20n4-2021008).

of the elemental analysis using the EDS technique showed for the CCU converter the presence of the noble metals platinum, palladium (Pt, Pd), and iron (Fe) as an active phase, and phosphorus oxide (P<sub>2</sub>O<sub>4</sub>), chromium oxide (Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) and calcium oxide (CaO) as promoters. On the contrary, the CCA converter presented as an active phase noble metals of Pt, Pd, and Rh and as promoters manganese oxide (MnO<sub>2</sub>), barium oxide (BaO), zirconia (ZrO<sub>2</sub>), and ceria (CeO<sub>2</sub>). The oxidation results at programmed temperature (TPO) showed the consumption of oxygen through the formation of the oxide species, and the subsequent reduction treatment at programmed temperature (TPR) showed the recovery of the reduction of the metallic species of Pt, Pd, Rh, and Fe (active phase) present in catalytic converters. This fact demonstrated the technical feasibility of recovering the activity phase of the reduced metallic surface in used commercial catalytic converters from waste for its re-use in gasoline internal combustion automobiles from mitigating the effects of pollution of emission gases.

**Keywords:** catalytic converters; noble metals; oxidation-reduction; regeneration; technical feasibility of recovering; re-use in cars; mitigating the effects of pollution.

## 1. Introducción

Un análisis de las tendencias a nivel mundial en el uso de métodos para evaluar la contaminación por metales pesados asociados al sedimento vial urbano demostró un enriquecimiento metálico de 87,0 %, mayor que el riesgo sobre la salud de 55,8 % y mayor que el riesgo ambiental de 35,1 %. Los metales pesados de mayor relevancia son Pb (97,4 %), Cu (93,5 %) y Zn (89,6 %). No obstante, también se destacan Cr, Cd, As por su elevado riesgo ecológico y cancerígeno, lo que demuestra el efecto de los metales en el ambiente [1].

Se han realizado estudios para determinar la relación biomasa/absorción de CO<sub>2</sub> como piloto en microcuencas urbanas de posibles sumideros de dióxido de carbono para minimizar el impacto ambiental del parque automotor [2].

Las restricciones ambientales son cada vez más exigentes en lo que respecta a las emisiones de productos de la combustión de los vehículos como son los gases de monóxido de carbono (CO), dióxido de carbono (CO<sub>2</sub>), hidrocarburos (HC), óxido de nitrógeno (NO<sub>x</sub>) y óxido de azufre (SO<sub>x</sub>). El uso de los convertidores catalíticos de los vehículos de motor de combustión a gasolina y a diésel es la clave para eliminar la contaminación por las emisiones de los vehículos al ambiente, pero su uso tiene un tiempo de vida, debido a la desactivación de los metales activos por el depósito de impurezas de la combustión y/o la degradación de los aceites lubricantes de uso en el motor [3].

J. P. Dacquin *et al.* han demostrado, en catalizadores de Pd/LaCoO<sub>3</sub>, que tratamientos sucesivos reductores a 250 °C en H<sub>2</sub> y oxidativos a 400 °C mejoran la conversión de N<sub>2</sub>O de gases de emisión a oxígeno (O<sub>2</sub>) y nitrógeno (N<sub>2</sub>), debido a una redistribución y a la estabilización de especies de paladio en la superficie del catalizador [4].

Juan R. González-Velasco *et al.*, en el estudio del envejecimiento térmico de catalizadores para automóviles a base de Pd/Pt/Rh, soportados sobre alúmina promovida por cerio, demostraron que el catalizador monometálico de Pd es más resistente que el de Pt y Rh. Igualmente, describieron un comportamiento similar en los catalizadores bimetálicos de Pd-Pt y Pd-Rh, los cuales son más resistentes al envejecimiento que los bimetálicos de Pt-Rh [5].

Se han realizado estudios de regeneración de convertidores catalíticos comerciales de tres vías para la remoción de contaminantes acumulados en la superficie mediante el tratamiento con ácido acético, en el cual la actividad catalítica en la oxidación de monóxido de carbono (CO), hidrocarburos (HC) y reducción de óxido de nitrógeno (NO) se recupera respecto al catalizador fresco [6].

El proceso de regeneración de convertidores catalíticos envejecidos mediante el proceso de oxidación-cloración conduce a un 100 % de recuperación de la dispersión metálica y a una significativa capacidad de reservorio de oxígeno para la reducción de NO en nitrógeno (N<sub>2</sub>) [7].

El estudio de la recuperación de la actividad catalítica de convertidores catalíticos usados mediante el tratamiento con una solución de ácido clorhídrico (HCl) permite remover el fósforo (P) y el azufre (S); al redistribuir la superficie metálica, se conduce a la transformación efectiva de los gases de emisión de CO, NO y HC [8].

En la actualidad, a los convertidores catalíticos comerciales de desecho se les extraen de los metales nobles de platino (Pt), paladio (Pd) y rodio Rh presentes en el mismo. Sin embargo, la recuperación de estos metales de alto valor genera residuos de alto impacto ambiental [9], [10].

Este trabajo consiste en estudiar los convertidores catalíticos de desecho de alto impacto ambiental, de manera que se puedan recuperar y reusar, para minimizar su costo y ampliar su tiempo de uso. Para ello se caracteriza la superficie del monolito del convertidor catalítico de desecho para determinar las impurezas presentes, las fases activas y el comportamiento de estos en atmósfera oxidantes y reductora, mediante las técnicas de microscopía electrónica de barrido (SEM), espectroscopía de dispersión de energía de rayos X (EDS), oxidación a temperatura programada (TPO) y reducción a temperatura programada (TPR).

## 2. Metodología

El monolito del convertidor catalítico para análisis es cortado en rectángulos de 2 mm por 3 mm, aproximadamente, de manera que permita estudiar la superficie expuesta de los canales. Se utilizaron dos tipos de convertidores catalíticos de uso comercial, identificados como: CCU y CCA

### 2.1. Técnicas de caracterización

#### 2.1.1. SEM- EDS

Las micrografías y el análisis elemental por EDS (espectroscopía de dispersión de energía de rayos X) de muestras de convertidores catalíticos usados, luego de ser tratados en atmósfera de hidrógeno de temperatura ambiente a 850 °C, se llevaron a cabo en un microscopio electrónico de barrido TESCAN (SEM), modelo MIRA 03, en el que los análisis EDS se realizaron con un detector Bruker X-Flash 6-30 con una resolución de 123 eV a Mn K $\alpha$ ; las observaciones se realizaron mediante un detector de electrones secundarios (SE) a 10 kV. Cada muestra se evaluó superficialmente en *stubs* para microscopía electrónica: primero, se usaron dos capas de cinta de carbón conductora de doble cara y, luego, se cubrió durante 20 segundos con una capa de aproximadamente 20 nm de oro conductor (pureza del 99,99 %); se usó un evaporador de pulverización catódica Quórum Q150R ES antes del análisis. Es importante señalar que la composición química de la superficie de la muestra de monolito es el resultado del muestreo de 10 zonas escogidas al azar.

#### 2.1.2. Análisis por TPO-TPR

Las muestras de convertidor catalítico usado fueron analizadas mediante un equipo marca Micromeritics, modelo Autochem II 2920, que opera en rangos de  $-100-1100 \pm 1$  °C y  $0-100$  ml/min  $\pm 1$  ml/min, por la técnica de oxidación a temperatura programada (TPO), en la cual las muestras son sometidas a un flujo de 5 % O<sub>2</sub>/Ar de 30

cc/min, a velocidad de calentamiento de 10 °C/min desde temperatura ambiente hasta 850 °C. Mediante esta técnica se determina el porcentaje de C y las temperaturas de especies oxidantes en la superficie. En el análisis de los convertidores comerciales por el método de reducción a temperatura programada (TPR), se procedió en primer lugar a calcinar la muestra a la temperatura de 500 °C en un flujo de 5 % O<sub>2</sub>/Ar de 30 cc/min, a velocidad de calentamiento de 10 °C/min durante una hora; luego de alcanzar la temperatura ambiente en atmósfera de argón (Ar), la muestra es expuesta a un flujo de 5 % H<sub>2</sub>/Ar de 30 cc/min, desde la temperatura ambiente a 850 °C a velocidad de calentamiento de 10 °C/min. Mediante esta técnica se terminan los máximos de temperaturas de reducción por especies reducidas en la superficie.

## 3. Resultados

### 3.1. Análisis de SEM-EDS

En la [figura 1](#) se muestran las micrografías de los convertidores catalíticos estudiados (CCU: convertidor catalítico universal y CCA: convertidor catalítico Aveo), luego de ser sometidos a un proceso de oxidación en atmósfera de oxígeno durante 1 hora a 500 °C y, luego, reducidos en atmósfera de hidrógeno de temperatura ambiente a 850 °C a una velocidad de calentamiento de 10 °C/min.

La muestra CCU presentó estructuras cristalinas de diferentes tipos, como esferas uniformes de 0,05 y 1,5  $\mu$ m, partículas irregulares de 2  $\mu$ m y estructuras ordenadas de forma reticular (véase [figura 1](#)). En el convertidor CCA se observaron partículas esféricas menores de 0,05  $\mu$ m y de 1  $\mu$ m y granos que se aglomeran conduciendo cúmulos de 2-3  $\mu$ m (véase [figura 2](#)). Es importante señalar que los convertidores catalíticos usados no están constituidos solamente por el monolito que comprende la cordierite (2MgO.2Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>.5SiO<sub>2</sub>) o la  $\alpha$ -alúmina cubierta por una capa de alúmina, zirconia, ceria, óxido de manganeso u óxido de bario, entre otros, sobre el cual se depositan los metales nobles como platino (Pt), paladio (Pd) y rodio (Rh) [12], [13].

A los convertidores catalíticos usados se le suman las impurezas metálicas que provienen de la combustión de la gasolina o diésel y de la degradación de los lubricantes, ambos provenientes del motor. Este hecho hace compleja la caracterización de este tipo de desecho, ya que se debe estudiar los efectos en los metales presentes para optimizar el proceso de recuperación de la fase activa de los metales, lo que obliga a realizar un estudio más profundo de la superficie.

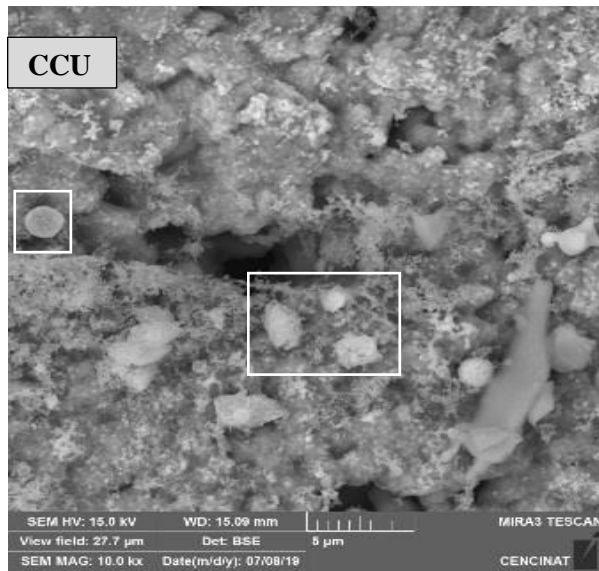


Figura 1. Micrografías de los convertidores catalíticos de desecho: CCU.

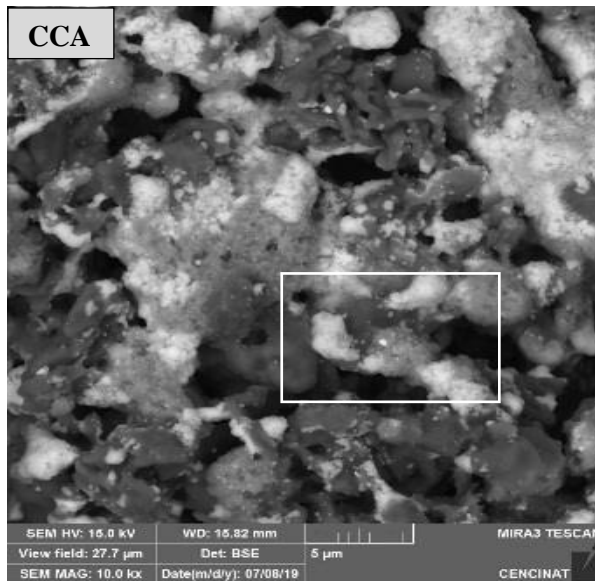


Figura 2. Micrografías de los convertidores catalíticos de desecho: CCA.

En las [figuras 3](#) y [4](#) se indican las zonas de muestreo en las paredes de los convertidores catalíticos usados (CCU y CCA); mediante la técnica de EDS se determina la composición química de estos (véanse [tablas 1](#) y [2](#)).

En la [tabla 1](#) se reportan los resultados en ppm (p/p) de los metales de Pt, Pd y Rh presentes en los convertidores usados por la técnica de EDS.

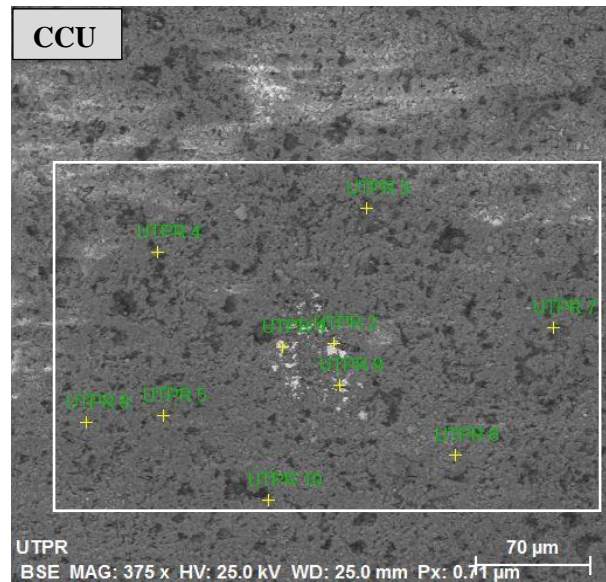


Figura 3. Micrografías de los convertidores catalíticos de desecho: CCU (muestreo en 10 zonas de la superficie).

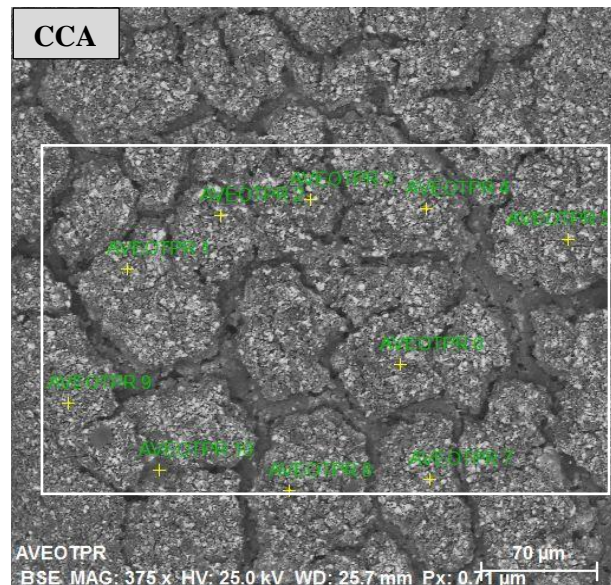


Figura 4. Micrografías de los convertidores catalíticos de desecho: CCA (muestreo en 10 zonas de la superficie).

El convertidor CCU presentó un contenido de Pt mayor que el CCA, pero, un contenido muy bajo relativo al Pd, y no presenta Rh, lo cual se debe a la tecnología desarrollada por el fabricante. Estos resultados de composición de metales nobles son coherentes con los reportados en la literatura [\[9\]](#), [\[11\]](#), [\[12\]](#).

Tabla 1. Análisis elemental (% en peso) por EDS de los elementos Pt, Pd y Rh en los convertidores CCU y CCA usados

Elemento	Convertidor CCU, ppm (p/p)	Convertidor CCA, ppm (p/p)
Pt	533	219
Pd	148	2518
Rh	-	1358

Tabla 2. Análisis elemental (% en peso) por EDS de los elementos constituyentes e impurezas del monolito de los convertidores catalíticos CCU y CCA usados

Elemento	Convertidor CCU, % (p/p)	Convertidor CCA, % (p/p)
Ce	-	0,7
Ba	-	7,1
Zr	-	8,6
Mn	-	3,2
Fe	13,0	0,8
Mg	8,0	-
Al	18,3	30,0
Si	16,8	-
O	34,3	36,6
Cr	1,7	0,7
Ca	1,8	-
P	2,2	4,4
F	-	1,7
V	-	1,0
C	2,8	4,0

En la [tabla 2](#) se reporta un alto contenido de Mg, Al, Si en el convertidor CCU respecto al convertidor CCA, lo que indica que el monolito del convertidor CCU debe comprender una estructura de cordierite ( $2\text{MgO} \cdot 2\text{Al}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{SiO}_2$ ), con hierro (Fe) y metales nobles (Pt, Pd) como fase activa, y con óxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_4$ ), óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ) y óxido de calcio (CaO) como promotores. Por el contrario, el convertidor CCA comprende un monolito formado de  $\alpha\text{-Al}_2\text{O}_3$ , con superficie a la que se le incorpora óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ), óxido de bario (BaO), zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ) y ceria ( $\text{CeO}_2$ ), y metales nobles de Pt, Pd, Rh como fase activa. Por lo general, el óxido de bario, la zirconia y la ceria son promotores que mejoran la conversión de los gases de emisión provenientes de automóviles de motor a combustión de gasolina o diésel, que promueven la transformación de los óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ) en nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) [13]. Los contenidos de elementos como flúor (F), vanadio (V) y carbonos (C) provienen probablemente de los aditivos, producto de la

degradación de los lubricantes [8]. El contenido de carbono (C) de 2,77 % para el convertidor usado CCA, probablemente, provenga de la formación de los carbonatos de los elementos presentes en el mismo.

### 3.2. Análisis de TPO-TPR

#### 3.2.1. Convertidor catalítico CCA

En la [figura 5](#) se reportan los resultados de TPO del convertidor catalítico de desecho CCA. Es importante señalar que el convertidor usado proviene de una atmósfera reductora, debido a los gases de emisión.

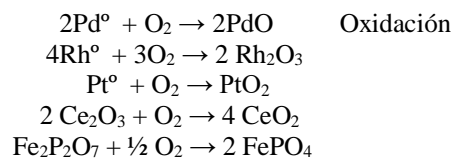
La señal a 107 °C se atribuye a los metales nobles: Pd, Rh y Pt (véase [tabla 1](#)), los cuales se oxidan a baja temperatura; las señales a 408-581 °C, a las especies metálicas oxídicas,  $\text{M}^{+n}$  de valencia  $n > 2$  (Ce, Zr, P), de acuerdo con los metales presentes en el monolito, los cuales son más difíciles de reducir.

En la [figura 6](#) se presenta el análisis térmico de la muestra de catalizador CCA de reducción a temperatura programada (TPR), en donde se observó una señal intensa a 122 °C que se puede atribuir a Rh, una señal poco intensa a 290 °C probablemente debido al Pd y/o Pt, y una a 623 °C que se pueden asociar con especies oxídicas de difícil reducción como el óxido de cerio ( $\text{CeO}_2 \rightarrow \text{Ce}_2\text{O}_3$ ) o a la reducción de especies de  $\text{FePO}_4$  [14], [15], [18].

Tabla 3. Convertidor catalítico CCA: consumo de oxígeno ( $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ ) (TPO) y consumo de hidrógeno ( $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ ) (TPR)

Señal T (°C)	$\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ (TPO)	$\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ (TPR)
107	114	-
122	-	91
290	-	32
408	272	-
581	735	-
623	-	8
Total	1121	131

Reacciones de los procesos de oxidación y reducción en el convertido usado CCA:



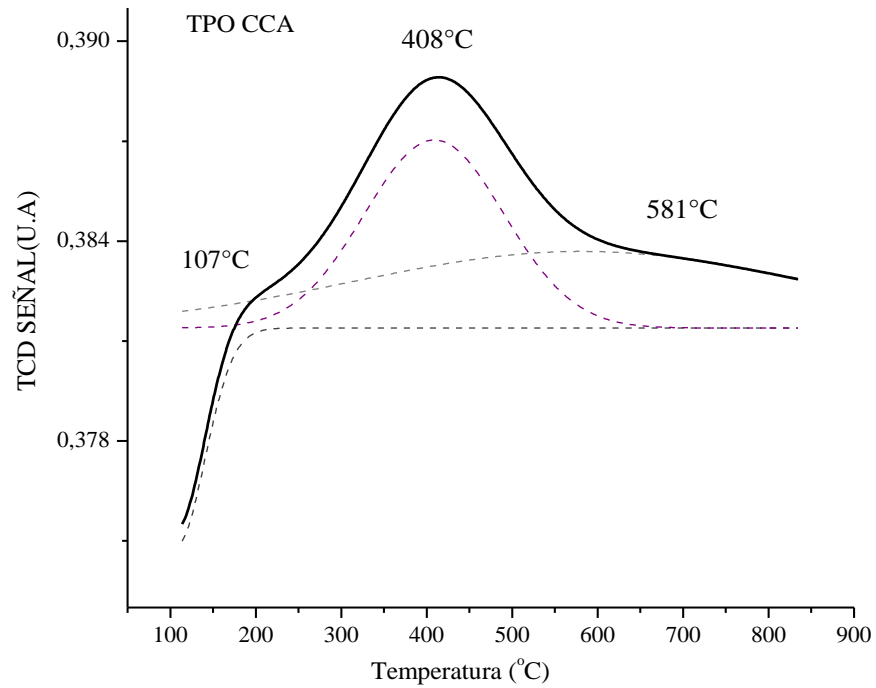


Figura 5. Consumo de oxígeno ( $O_2$ ) a temperatura programada (TPO) de las superficies del convertidor catalítico CCA.

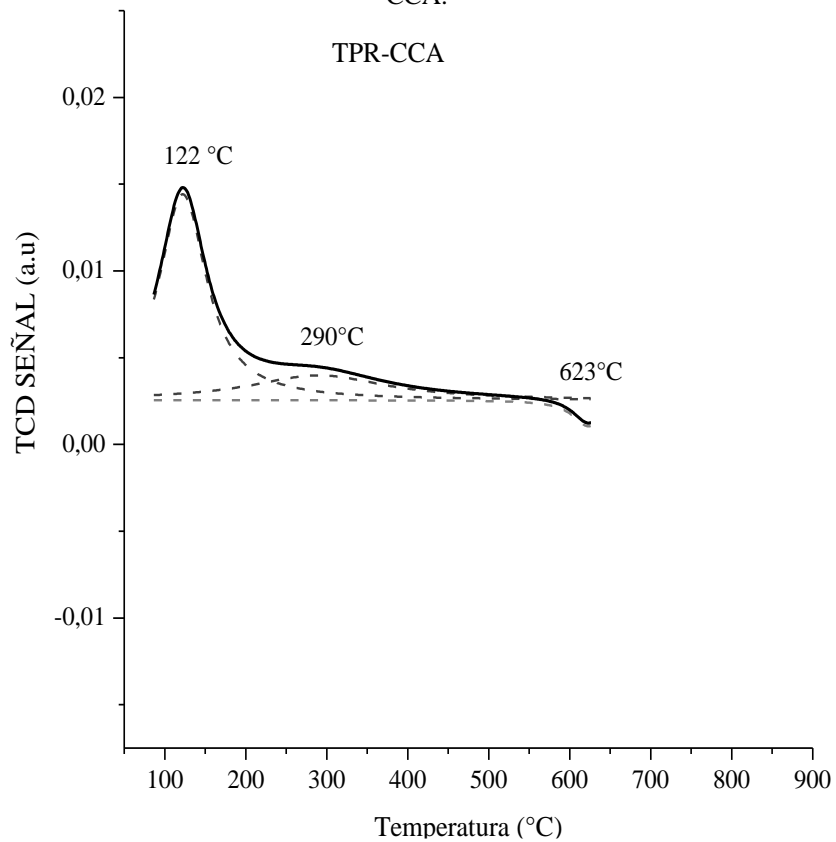
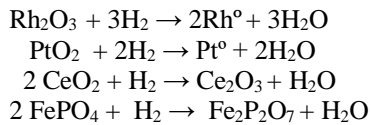


Figura 6. Consumo de hidrógeno ( $H_2$ ) a temperatura programada (TPR) de las superficies del convertidor catalítico ACC.



Se observó que el consumo del convertidor catalítico usado CCA, al ser tratado con oxígeno, es nueve veces el consumo de hidrógeno, lo que demuestra que gran parte de los elementos existentes en la superficie de este están oxidadas y estabilizadas como especies oxídicas (véase [tabla 3](#)). El contenido total de metales nobles (Pt + Pd + Rh) es de 38  $\mu\text{mol}$   $M_{\text{total}}/\text{g}$ , lo que representa un consumo de hidrógeno del 30 % del total, e implica que el resto de consumo de hidrógeno se debe a la reducción de los óxidos de cerio-zirconia y de fosfato de hierro ( $\text{FePO}_4$ ), promotores de la conversión de los gases de emisión de  $\text{NO}_x$  en nitrógeno ( $\text{N}_2$ ) [[7](#)], [[13](#)], [[15](#)].

### 3.2.2. Convertidor catalítico CCU

El convertidor catalítico CCU presentó un bajo contenido de metales totales (Pt+Pd): 4  $\mu\text{mol}$   $M_{\text{total}}/\text{g}$ , es decir, 8 veces menos que el convertidor CCA (véase [tabla 4](#)). Las señales de especies oxídicas para el convertidor CCU mediante la técnica de TPO (véase [figura 7](#)) presentaron dos señales anchas centradas a las temperaturas de 327 °C y 566 °C, que se atribuyen principalmente a las especies oxídicas de hierro ( $\text{Fe}^{+n}$ ,  $n = 2,3$ ) presentes en el convertidor catalítico CCU y determinadas por la técnica de EDS.

En la [figura 8](#) se representa el resultado de TPR para el convertidor catalítico CCU. En el termograma del convertidor CCA se identifican tres señales anchas de especies oxídicas a las temperaturas de 322 °C, 499 °C y 628 °C.

Dado el bajo contenido de los metales nobles (4  $\mu\text{mol}$   $M_{\text{total}}/\text{g}$ ) y la alta composición relativa de óxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$ ), óxido de cromo ( $\text{Cr}_2\text{O}_3$ ), óxido de fósforo ( $\text{P}_2\text{O}_5$ ) y óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), se enmascara la presencia de los metales nobles en el consumo de hidrógeno.

La señal de TPR a la temperatura de 322 °C corresponde a la reducción de  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \rightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$ . A la temperatura de 499 °C se tiene la reducción de  $\text{Fe}_3\text{O}_4 \rightarrow \text{FeO}$  y, por último, la señal a la temperatura de 628 °C corresponde a la reducción de  $\text{FeO} + \text{H}_2 \rightarrow \text{Fe}^\circ + \text{H}_2\text{O}$  [[16](#)], [[17](#)]. Por otra parte, se ha demostrado que el hierro con el fosfato forma especies de  $\text{FePO}_4$  y se reduce a  $\text{Fe}_2\text{P}_2\text{O}_7$  a una temperatura similar [[18](#)].

Reacciones de los procesos de oxidación y reducción en el convertido usado CCU:

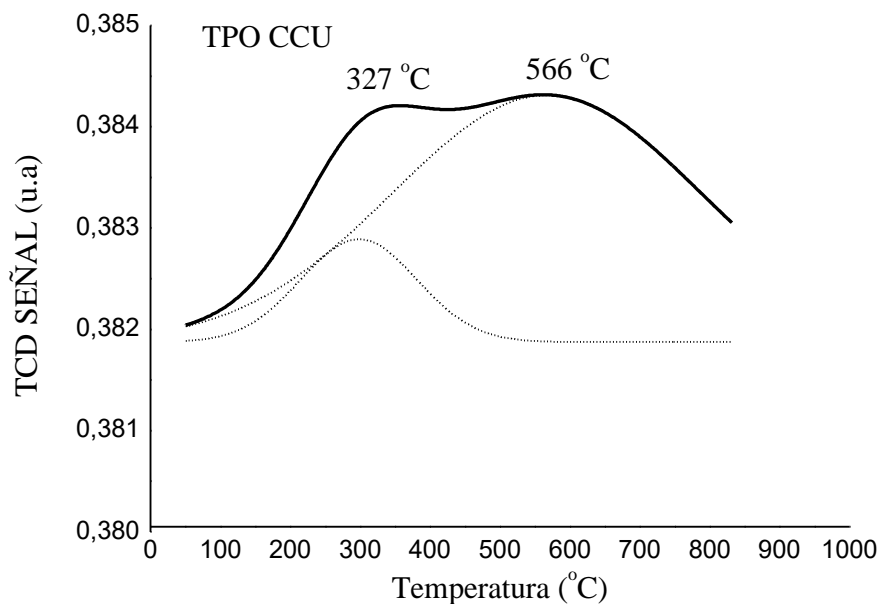
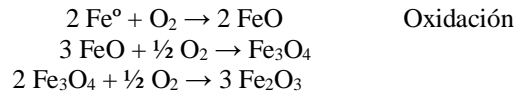


Figura 7. Consumo de oxígeno ( $\text{O}_2$ ) a temperatura programada (TPO) de las superficies del convertidor catalítico CCU.

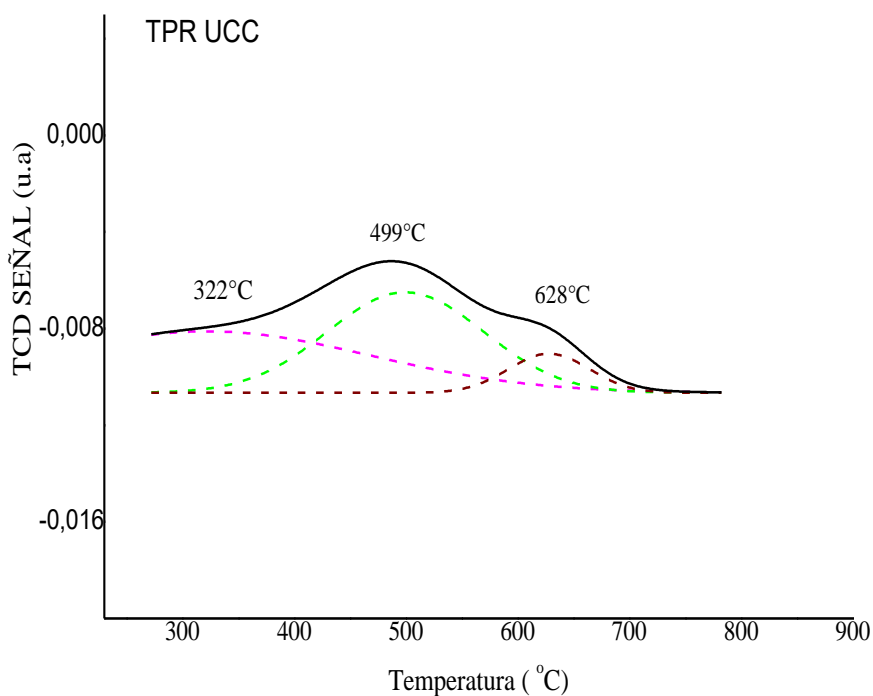


Figura 8. Consumo de hidrógeno ( $H_2$ ) a temperatura programada (TPR) de las superficies del convertidor catalítico CCU.

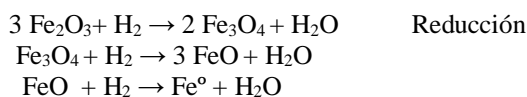


Tabla 4. Convertidor catalítico CCU: consumo de oxígeno ( $\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ ) (TPO) y consumo de hidrógeno ( $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ ) (TPR)

Señal T (°C)	$\mu\text{mol O}_2/\text{g}$ (TPO)	$\mu\text{mol H}_2/\text{g}$ (TPR)
322	-	52,5
327	53,9	-
499	-	27,7
567	298,9	-
628	-	73,9
Total	352,8	154

El proceso de oxidación-reducción de especies oxídicas de hierro  $\text{Fe}_2\text{O}_3 \leftrightarrow \text{Fe}_3\text{O}_4$  a temperatura de 322-327 °C se presenta de manera reversible, debido a una relación de consumo de oxígeno/consumo de hidrógeno (TPO/TPR) igual a 1. El consumo total de hidrógeno de los óxidos de hierro es de 80,2  $\mu\text{mol H}_2/\text{g}$  hidrógeno que corresponde a un 92 % en la formación de hierro metálico. Es importante señalar que el consumo de hidrógeno no solo demuestra la reducción de los metales de Pd, Rh y Pt al estado de metal cero, sino que también hay especies oxídicas de estado de oxidación mayor de dos presentes

en ambos catalizadores que se reducen a un estado de oxidación menor, observándose la presencia de esta especie a temperaturas entre 322 °C y 628 °C, en mayor proporción en el convertidor catalítico CCU.

Este estudio preliminar permitió demostrar las características y el comportamiento en el proceso de oxidación-reducción de dos diferentes convertidores catalíticos comerciales usados, a pesar de la complejidad que representa su estudio por proceder de automóviles de uso de combustibles diferentes. Se evidenció la posibilidad real de recuperar la superficie reducida, que es fase activa que actúa en la eliminación de los gases de emisión de los motores de combustión, como el monóxido de carbono (CO), óxidos de nitrógeno ( $\text{NO}_x$ ), óxidos de azufre ( $\text{SO}_x$ ) y el quemado total de los hidrocarburos (HC).

Estos resultados permitirán generar una metodología basada en el proceso de oxidación-reducción para la recuperación de convertidores catalíticos usados de desecho, pues se demostró la recuperación de las especies metálicas reducidas, las cuales eliminan los gases de emisión provenientes de los motores a combustión. De esta manera, se permite el reúso de este pasivo ambiental que se podrá adquirir a bajo costo, minimizando el impacto ambiental de este desecho.



#### 4. Conclusiones

Mediante la técnica de microscopía electrónica de barrido (SEM) y la espectroscopia de dispersión de energía de rayos X (EDS), se determinó para los convertidores catalítico usado CCU y CCA una morfología de esferas uniformes de 0,05-1,5 de  $\mu\text{m}$ , partículas irregulares de 2  $\mu\text{m}$ , con una composición de fase activa de metales nobles (Pd+Pt) de 4  $\mu\text{mol M}_{\text{total}}/\text{g}$  (681 ppm) y un contenido de Fe de 13 % con elementos promotores en forma de óxidos de cromo (Cr), calcio (Ca) y fósforo (P) para el convertidor CCU. La composición del convertidor CCA comprende como fase activa un total de metales nobles de Pt + Pd+ Rh de 38  $\mu\text{mol M}_{\text{total}}/\text{g}$  con incorporación de óxido de bario (BaO), zirconia ( $\text{ZrO}_2$ ), ceria ( $\text{CeO}_2$ ) y óxido de manganeso ( $\text{MnO}_2$ ) como promotores.

El estudio de oxidación de los convertidores catalíticos usados de desecho a temperatura programada (TPO) demostró la reestructuración de los compuestos óxidos presentes en la superficie del monolito mediante el consumo de oxígeno. Por otra parte, la reducción a temperatura programada (TPR), luego del proceso de oxidación, demostró la recuperación de las especies metálicas activas de Fe para el convertidor usado CCU a la temperatura de 628 °C, y para una temperatura de consumo de hidrógeno de 122 °C y 290 °C de los metales nobles Pd, Pt y Rh para el convertidor usado CCA.

Este hecho demuestra la factibilidad de la recuperación de la fase activa de los metales presentes en los convertidores catalíticos comerciales usados de desecho, que conducen a la eliminación de las emisiones provenientes de los vehículos de motores de combustión que contaminan el ambiente.

Mediante este estudio se implementará una metodología de oxidación-reducción para la recuperación de convertidores catalíticos de desecho, que permita mitigar los gases de emisión al ambiente, minimizar el pasivo ambiental originado por desechos de convertidores catalíticos usados y adquirirlo, luego de su regeneración, a un menor costo. El método de oxidación-reducción de recuperación del convertidor catalítico de desecho será implementado mediante un reactor catalítico a gas acoplado a la salida de los gases de emisión provenientes de un motor de combustión interna a gasolina.

#### Referencias

- [1] A. V. Goya-Heredia, C. A. Zafra-Mejía, J. P. Rodríguez-Miranda, “Tendencias metodológicas en la evaluación del grado de contaminación y de riesgos por metales pesados presentes en sedimentos viales urbanos”, *Revista UIS Ingenierías*, vol. 19, no. 4, pp. 133-148, 2020, doi: [10.18273/revuin.v19n4-2020012](https://doi.org/10.18273/revuin.v19n4-2020012).
- [2] O. Guarín-Villamizar, “Metodología para evaluación de la condición ambiental en microcuencas urbanas”, *Revista UIS Ingenierías*, vol. 16, no. 2, pp. 141-149, 2017, doi: [10.18273/revuin.v16n2-2017013](https://doi.org/10.18273/revuin.v16n2-2017013).
- [3] G. C. Koltsakis, A. Stamatelos, “Catalytic automotive exhaust after treatment”, *Prog. Energy Combust. Sci.*, vol. 23, no. 1, pp. 1-39, 1997, doi: [10.1016/S0360-1285\(97\)00003-8](https://doi.org/10.1016/S0360-1285(97)00003-8).
- [4] J. P. Dacquin, C. Dujardin, P. Granger, “Surface reconstruction of supported Pd on  $\text{LaCoO}_3$ : Consequences on the catalytic properties in the decomposition of  $\text{N}_2\text{O}$ ”, *Journal of Catalysis*, vol. 253 no. 1, pp. 37-49, 2008, doi: [10.1016/j.jcat.2007.10.023](https://doi.org/10.1016/j.jcat.2007.10.023).
- [5] J. R. González-Velasco, J. A. Botas, R. Ferret, M. Pilar González-Marcos, Jean-Louis Marc, A. Gutiérrez-Ortiz, “Thermal aging of Pd/Pt/Rh automotive catalysts under a cycled oxidizing-reducing environment”, *Catalysis Today*, vol. 59, no. 3-4, pp. 395-402, 2000, doi: [10.1016/S0920-5861\(00\)00304-7](https://doi.org/10.1016/S0920-5861(00)00304-7).
- [6] T. N. Angelidis, V. G. Papadakis, “Partial regeneration of an aged commercial automobile catalyst”, *App. Catal. B: Environmental*, vol. 12, no. 2-3, pp. 193-206, 1997, doi: [10.1016/S0926-3373\(96\)00067-7](https://doi.org/10.1016/S0926-3373(96)00067-7).
- [7] R. A. Daley, S. Y. Christou, A. M. Efstathiou, J. A. Anderson, “Influence of oxychlorination treatments on the redox and oxygen storage and release properties of thermally aged Pd-Rh/ $\text{Ce}_x\text{Z}_{1-x}\text{O}_2/\text{Al}_2\text{O}_3$  model three-way catalysts”, *Appl. Catal. B: Environment*, vol. 60, no. 1-2, pp. 117-127, 2005, doi: [10.1016/j.apcatb.2005.03.002](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.03.002).
- [8] H. Birgersson, M. Boutonnet, F. Klingstedt, D. Yu. Murzin, P. Stefanov, A. Naydenov, “An investigation of a new regeneration method of commercial aged three-way catalysts”, *Appl. Catal. B: Environmental*, vol. 65, no. 2-3, pp. 93-100, 2006, doi: [10.1016/j.apcatb.2005.12.013](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2005.12.013).

- [9] D. Jiménez de Aberasturi, R. Pinedo, I. Ruiz de Larramendi, J. I. Ruiz de Larramendi, T. Rojo, "Recovery by hydrometallurgical extraction of the platinum-group metals from car catalytic converters", *Minerals Engineering*, vol. 24, no. 6, pp. 505-513, 2011, doi: [10.1016/j.mineng.2010.12.009](https://doi.org/10.1016/j.mineng.2010.12.009).
- [10] K. Min-Seuk, P. Sang-Woon, L. Jae-Chun, P. Kumar-Choubey, "A novel zero emission concept for electrogenerated chlorine bleaching and its application to extraction of platinum group metals from spent automotive catalyst", *Hydrometallurgy*, vol. 159, pp. 19-27, 2016, doi: [10.1016/j.hydromet.2015.10.030](https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.10.030).
- [11] M. A. Palacios *et al.*, "Platinum-group elements: quantification in collected exhaust fumes and studies of catalyst surfaces", *The Science of the Total Environment*, vol. 257, no. 1, pp. 1-15, 2000, doi: [10.1016/S0048-9697\(00\)00464-2](https://doi.org/10.1016/S0048-9697(00)00464-2).
- [12] H. S. Gandhi, G. W. Graham, R. W. McCabe, "Automotive exhaust catalysis", *J. of Catal.*, vol. 216, no. 1-2, pp. 433-442, 2003, doi: [10.1016/S0021-9517\(02\)00067-2](https://doi.org/10.1016/S0021-9517(02)00067-2).
- [13] Y. Ren y M. P. Harold, "NO<sub>x</sub> Storage and Reduction with H<sub>2</sub> on Pt/Rh/BaO/CeO<sub>2</sub>: Effects of Rh and CeO<sub>2</sub> in the Absence and Presence of CO<sub>2</sub> and H<sub>2</sub>O", *ACS Catal.*, vol. 1, no. 8, pp. 969-988, 2011, doi: [10.1021/cs200252r](https://doi.org/10.1021/cs200252r).
- [14] R. L. Oliveira, I. G. Bitencourt, y F. B. Passos, "Partial Oxidation of Methane to Syngas on Rh/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> and Rh/Ce-ZrO<sub>2</sub> Catalysts", *J. Braz. Chem. Soc.*, vol. 24, no. 1, pp. 68-75, 2013, doi: [10.1590/S0103-50532013000100010](https://doi.org/10.1590/S0103-50532013000100010).
- [15] S. Parres-Esclapez, M. J. Illan-Gómez, C. Salinas-Martínez de Lecea, A. Bueno-López, "On the importance of the catalyst redox properties in the N<sub>2</sub>O decomposition over alumina and ceria supported Rh, Pd and Pt", *Appl. Catal. B: Environmental*, vol. 96, no. 3-4, 370-378, 2010, doi: [10.1016/j.apcatb.2010.02.034](https://doi.org/10.1016/j.apcatb.2010.02.034).
- [16] P. Mierczynski *et al.*, "Fischer-Tropsch synthesis over various Fe/Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>-Cr<sub>2</sub>O<sub>3</sub> catalysts", *Reac. Kinet. Mech. Cat.*, vol. 124, pp. 545-561, 2018, doi: [10.1007/s11144-018-1372-6](https://doi.org/10.1007/s11144-018-1372-6).
- [17] S. Mosallanejad, B. Z. Dlugogorski, E. M. Kennedy, M. Stockenhuber, "On the Chemistry of Iron Oxide Supported on  $\gamma$ -Alumina and Silica Catalysts", *ACS Omega*, vol. 3, no. 5, pp. 5362-5374, 2018, doi: [10.1021/acsomega.8b00201](https://doi.org/10.1021/acsomega.8b00201).
- [18] P. Nagaraju, N. Lingaiah, M. Balaraju, P. S. Sai Prasad, "Studies on vanadium-doped iron phosphate catalysts for the ammoxidation of methylpyrazine", *Appl. Catal.* vol. 339, no. 2, pp. 99-107, 2008, doi: [10.1016/j.apcata.2007.09.032](https://doi.org/10.1016/j.apcata.2007.09.032).