**X Conferencia Internacional de Ingeniería Mecánica**

**“COMEC 2019”**

**Posibilidad de recuperación de elementos metálicos contenidos en catalizadores de vanadio agotados mediante lixiviación ácida**

**Possibility of recovering metallic elements contained in vanadium catalysts exhausted by acid leaching**

**Laura Ailin Perdomo Gómez1, Lorenzo Perdomo González2, Rafael Quintana Puchol3, Angel Mollineda Trujillo4**

1- Laura Ailin Perdomo Gómez, Dpto. Lic. Química, UCLV. laperdomo@uclv.cu

2- Lorenzo Perdomo González, CIS-UCLV, Cuba. lperdomo@uclv.edu.cu

3- Rafael Quintana Puchol, Dpto. Lic. Química, Cuba. rquin@uclv.edu.cu

4- Angel Mollineda Trujillo, CIAP-UCLV, Cuba. amollineda@uclv.cu

**Resumen**

En la producción de ácido sulfúrico por el método de contacto se utilizan catalizadores de pentóxido de vanadio, los cuales salen de servicio una vez agotados totalmente debiendo ser almacenados por tiempo indefinido de acuerdo a regulaciones medio ambientales. En el presente trabajo se evalúa la posibilidad de recuperar elementos metálicos contenidos en estos catalizadores, mediante lixiviación con ácido sulfúrico al 15 % v/v y posterior precipitación con solución amoniacal al 25 % m/m. Se realizó un balance de masa el cual permite estimar las masas y composición química teórica del producto recuperado y de los residuales líquidos y sólidos. La lixiviación permite obtener un concentrado en forma de polvo que contiene 24,80 % V2O5, 4,82 % de Fe2O3, 0,42 % de MnO, 0,22 % de Cr2O3 y contenidos de NiO, CaO, CoO y CuO inferiores a 0,1 %, presentando aproximadamente el 85 % del potencial teórico determinado mediante el balance de masa. La determinación de los elementos metálicos fue realizada mediante espectrometría de absorción atómica, exceptuando el vanadio que fue determinado mediante espectroscopía ultravioleta visible. La evaluación realizada constituye una alternativa para la obtención de óxidos metálicos a partir de residuos sólidos contaminantes, constituyendo un aporte al medio ambiente.

**Abstract**

In the production of sulfuric acid by the contact method, vanadium pentoxide catalysts are used; they go out of service once they have been completely depleted and must be stored indefinitely according to environmental regulations. In the present work the possibility of recovering metallic elements contained in these catalysts is evaluated, by leaching with sulfuric acid at 15 % v/v and subsequent response with ammoniacal solution at 25 % m/m. A mass balance was made which allows to estimate the masses and the theoretical chemical composition of the recovered product and the liquid and solid residues. The leaching allows obtaining a powder content containing 24,80 % V2O5, 4,82 % Fe2O3, 0,42 % of MnO, 0,22 % of Cr2O3 and contents of NiO, CaO, CoO and CuO below 0,1 %, presenting approximately 85 % of the theoretical potential determined by the mass balance. The determination of the metallic elements was performed by atomic absorption spectrometry, except for the fact that it was determined by visible ultraviolet spectroscopy. The evaluation made to an alternative for obtaining metal oxides from solid waste pollutants, constituting a contribution to the environment.

**Palabras Clave:** catalizadores agotados, lixiviación ácida, metales pesados, pentóxido de vanadio, ácido sulfúrico

**Keywords:** spent catalysts, acid leaching, heavy metals, vanadium pentoxide, sulfuric acid.

# **1. Introducción**

El vanadio es uno de los oligoelementos más abundantes y uno de los metales más difundido, se encuentra extensamente distribuido en la corteza terrestre en la estructura de más de 70 minerales a pesar de ocupar la posición 22, representando aproximadamente el 0,02 % de la misma ([Rodríguez-Mercado and Altamirano-Lozano, 2006](#_ENREF_5)). Es un metal cristalino ligeramente gris, no se presenta nativo, pero se encuentra en varios minerales, entre ellos, vanadinita(Pb5(VO4)3Cl), carnotita(K2(UO)2(VO4)2.3H2O), roscoelita(una mica que contiene vanadio) y el polisulfuro patronita(VS4), así como en la roca fosfórica y en algunos depósitos de petróleo crudo ([Housecroft and Sharpe, 2005](#_ENREF_3)).

También se reporta su presencia en residuos sólidos como: cenizas volantes, catalizadores agotados proveniente de procesos tales como hidrodesulfuración, craqueo catalítico fluidizado, hidrotratamiento y producción de ácido sulfúrico; además, se encuentra en, escorias silicaticas del acero, bauxitas, piedras de carbón, escorias ferrofosforosas, entre otras (Hernández, 2017; Mineral Commodity, 2018).

El 75 % de todo el vanadio se produce como ferrovanadio, utilizado casi en su totalidad, en la industria metalúrgica para la producción de aceros especiales. Las aleaciones de vanadio no ferroso se emplean en las industrias nuclear, automotriz y aeroespacial. El pentóxido de vanadio y los vanadatos se usan como catalizadores en la producción de ácido sulfúrico, en la oxidación de compuestos orgánicos, en el craqueo de petróleo y en convertidores catalíticos para los gases de escape de motores de combustión interna (Corporate presentation, 2015; Government of Western Australia, 2015).

Alrededor del 5 % de la producción anual de vanadio es para catálisis, usado fundamentalmente en la manufactura de importantes productos químicos, entre ellos el ácido sulfúrico y el anhídrido ftálico ([Curia, 2010](#_ENREF_1)). Los catalizadores de vanadio pueden contener hasta un 10 % de pentóxido de vanadio (Marinov and Paunova, 2003; Gaballah et al., 1995), contenido superior a los valores presentes en muchos de los minerales portadores de este elemento.

Para la producción de ácido sulfúrico por el método de contacto se emplean catalizadores con un contenido de pentóxido de vanadio superior al 4 %, los cuales una vez “agotados totalmente” no pueden ser vertidos al medio ambiente por ser considerados desechos peligrosos según el Convenio de Basilea “Sobre el control de los movimientos transfronterizos de los desechos peligrosos y su eliminación” (Convenio de Basilea, 1989) y la Ley N° 81 del Medio Ambiente (Gaceta Oficial de la República de Cuba, 1997).

Estas leyes obligan a almacenar estos residuos por tiempo indefinido. Alonso (2008) plantea que los sitios de disposición final de residuos sólidos deben cumplir con el criterio de ser lugares sin riesgo para la flora y la fauna, por lo que esta opción está resultando costosa hoy en día, estimándose en unos 200 dólares/tonelada.

Resulta entonces importante, estudiar métodos que permitan recuperar el vanadio presente en los catalizadores, de modo que estos no constituyan un riesgo al medio ambiente y que el producto recuperado pueda ser usado para otros fines. Entre los métodos más usados para la recuperación de este elemento se encuentran los métodos pirometalúrgicos, los cuales utilizan calor y los hidrometalúrgicos, en los que se utilizan soluciones líquidas para la extracción y recuperación de los elementos metálicos, donde la lixiviación desempeña un papel fundamental.

De aquí que la recuperación de los elementos metálicos fundamentalmente el vanadio contenido en los catalizadores agotados de la producción de ácido sulfúrico constituye el objetivo principal de este trabajo.

**2. MATERIALES Y MÉTODOS**

**2.1 Equipos y reactivos**

La muestra de catalizador agotado proviene de la Planta Pedro Soto Alba de Moa donde se utiliza para la producción de ácido sulfúrico por el método de contacto, cuya composición química se muestra en la Tabla 1 (Morales, 2005).

Como reactivo lixiviante se utilizó ácido sulfúrico 98 % (de calidad técnica), a partir del cual se preparó la disolución de ácido sulfúrico al 15 % v/v y para la neutralización de la solución y precipitación de los óxidos hidratados se usó solución amoniacal al 25 %.

Como equipos se usó balanza marca Kern, con límite de pesada de 320 g y precisión de 0,001 g, estufa Boxun para el secado, mufla marca Nabertherm, recubierta de ladrillo refractario capaz de alcanzar 1400 °C, para la calcinación de la muestra; y zaranda vibratoria marca GFL 3016, para mantener la agitación de la muestra de catalizador durante la lixiviación.

 Tabla 1. Composición química (% en masa) del catalizador agotado

|  |  |
| --- | --- |
| Componente | m-% |
| SiO2 | 43,58 |
| Al2O3 | 1,72 |
| Fe2O3 | 1,37 |
| MgO | 0,18 |
| CaO | 0,81 |
| Na2O | 1,75 |
| K2O | 6,83 |
| H2O | 28,73 |
| S | 9,28 |
| V2O5 | 5,6 |
| MnO | 0,15 |

Para el análisis químico se utilizó balanza analítica marca Sartorius, modelo BSA124S con límite de pesada de 120 g y precisión de 0,1 mg; El espectrofotómetro de absorción atómica, marca Pye Unicam, constituido por lámpara de cátodo hueco y quemador de 10 cm de largo, se empleó para determinar la presencia de los elementos Mn, Cu, Co, Ca, Fe, Ni y Cr, utilizándose las longitudes de ondas características de cada elemento y llama aire/acetileno. Además se empleó un espectrofotómetro Ultravioleta Visible marca Génesis 6 con la aplicación Visionlite versión 2.1 para determinar la concentración de vanadio en la muestra recuperada a partir del método de Bareswill ([Tófalo, 1942](#_ENREF_6)). Los reactivos utilizados para el análisis químico fueron de calidad analítica.

**2.2 Tratamiento de las muestras**

Las muestras de catalizador agotado, fueron trituradas hasta un diámetro de partícula por debajo de 0,1 mm, posteriormente calcinadas a 400 °C durante 3 horas en la mufla, para eliminar azufre en forma de SO2 y agua contenidos en el residual. Con las masas de cada muestra, antes y después de la calcinación, se determina el porciento de pérdida de estos compuestos. La secuencia completa de trabajo seguida se muestra en la Figura 1.



Figura 1. Diagrama de trabajo para la recuperación de elementos metálicos en catalizadores agotados de la fabricación de ácido sulfúrico.

Al catalizador, al sólido recuperado y al residuo generado de la lixiviación, se les determinó la presencia de Mn, Cu, Co, Ca, Fe, Ni y Cr por espectroscopia de absorción atómica. Para ello se pesó alrededor de 1,000 g de muestra, se le adicionó 20 mL de agua regia y se colocó en una plancha de calentamiento bajo campana; se filtró y la solución resultante se pasó a un matraz aforado de 100 mL, finalmente se enrazó la solución con agua destilada a una temperatura de aproximadamente 20 °C. Esta solución fue usada para las determinaciones analíticas.

Por otro lado, a una alícuota de 5 mL de la solución anterior se le aplica el método de Bareswill ([Tófalo, 1942](#_ENREF_6), [Drużyński et al., 2014](#_ENREF_2)) para determinar el contenido de vanadio en la misma mediante espectroscopia ultravioleta visible.

**3. PRESENTACIÓN Y ANÁLISIS DE LOS RESULTADOS**

**3.1 Potencialidades del catalizador**

En la Tabla 1 se puede apreciar que el SiO2 es el componente predominante en la composición del catalizador agotado, representando el 43,58 % del contenido total, el agua ocupa el segundo lugar con 28,73 %, mientras que el pentóxido de vanadio representa el 5,6 % y el azufre el 9,28 % (Morales, 2005). Por tanto, al calcinar la muestra a 400 °C, durante 3 h, se debe perder agua y el azufre en forma de SO2, lo que permite calcular que se perdería el 38 % (aproximadamente) de la masa de catalizador. Como resultado de este tratamiento la concentración de los elementos presentes en el catalizador debe incrementarse de manera proporcional a los elementos eliminados. En la Tabla 2 se muestra la composición estimada para el catalizador tratado térmicamente a 400 °C.

 Tabla 2. Composición teórica (% en masa) del catalizador calcinado

|  |  |
| --- | --- |
| Componente | Contenido (m-%) |
| SiO2 | 70,30 |
| Al2O3 | 2,77 |
| Fe2O3 | 2,21 |
| MgO | 0,29 |
| CaO | 1,31 |
| Na2O | 2,82 |
| K2O | 11,02 |
| V2O5 (V) | 9,03 (5,06) |
| MnO | 0,24 |

Como se observa en la Tabla 2 el contenido de pentóxido de vanadio debe representar el 9,03 % de la muestra de catalizador agotado luego de la calcinación. Si este catalizador, tratado térmicamente, se somete a un proceso de lixiviación, con ácido sulfúrico, potencialmente deben ocurrir las reacciones químicas siguientes:

$V\_{2}O\_{5}\left(s\right)+3 H\_{2}SO\_{4}\left(l\right)=\left(VO\right)\_{2}\left(SO\_{4}\right)\_{3}\left(l\right)+3 H\_{2}O\left(l\right)$ (1.1)

$Al\_{2}O\_{3}\left(s\right)+3 H\_{2}SO\_{4}\left(l\right)=Al\_{2}(SO\_{4})\_{3}\left(l\right)+3 H\_{2}O\left(l\right)$ (1.2)

$Fe\_{2}O\_{3}\left(s\right)+3 H\_{2}SO\_{4}\left(l\right)=Fe\_{2}(SO\_{4})\_{3}\left(l\right)+3 H\_{2}O\left(l\right)$ (1.3)

$MgO\left(s\right)+H\_{2}SO\_{4}\left(l\right)=MgSO\_{4}\left(l\right)+H\_{2}O\left(l\right)$ (1.4)

$CaO\left(s\right)+H\_{2}SO\_{4}\left(l\right)=CaSO\_{4}(s)+H\_{2}O\left(l\right)$ (1.5)

$Na\_{2}O\left(s\right)+H\_{2}SO\_{4}\left(l\right)=Na\_{2}SO\_{4}\left(l\right)+H\_{2}O\left(l\right)$ (1.6)

$K\_{2}O\left(s\right)+H\_{2}SO\_{4}\left(l\right)=K\_{2}SO\_{4}\left(l\right)+H\_{2}O\left(l\right)$ (1.7)

$MnO\left(s\right)+H\_{2}SO\_{4}\left(l\right)=MnSO\_{4}\left(l\right)+H\_{2}O\left(l\right)$ (1.8)

Producto de estas reacciones, los compuestos lixiviables con ácido sulfúrico presentes en el catalizador deben pasar a la solución, la que se trata con solución de amoníaco al 25 % para precipitar los óxidos hidratados presentes en la solución lixiviada, debiendo ocurrir las reacciones químicas siguientes:

$H\_{2}SO\_{4}\left(l\right)+2 NH\_{4}OH\left(l\right)=\left(NH\_{4}\right)\_{2}SO\_{4}\left(l\right)+2 H\_{2}O\left(l\right)$ (1.9)

$(VO)\_{2}(SO\_{4})\_{3}\left(l\right)+6 NH\_{4}OH\left(l\right)=2 VO(OH)\_{3}\left(l\right)+3 (NH\_{4})\_{2}SO\_{4}\left(l\right)$ (1.10)

$VO(OH)\_{3}\left(l\right)+NH\_{4}OH\left(l\right)=NH\_{4}VO\_{3}(s)+2 H\_{2}O\left(l\right)$ (1.11)

$Fe\_{2}(SO\_{4})\_{3}\left(l\right)+6 NH\_{4}OH\left(l\right)=2 Fe\left(OH\right)\_{3}(s)+3 (NH\_{4})\_{2}SO\_{4}\left(l\right)$ (1.12)

$MnSO\_{4}\left(l\right)+ 2NH\_{4}OH\left(l\right)=Mn\left(OH\right)\_{2}(s)+\left(NH\_{4}\right)\_{2}SO\_{4}\left(l\right)$ (1.13)

El precipitado es filtrado y finalmente calcinado a 500 °C debiéndose obtener una mezcla de óxidos metálicos, donde el metavanadato de amonio se descompone dando lugar al pentóxido de vanadio, según la ecuación 1.14.

$2NH\_{4}VO\_{3}\left(s\right)=V\_{2}O\_{5}\left(s\right)+2NH\_{3}\left(g\right)+H\_{2}O$ (1.14)

Sobre la base de la composición química del catalizador calcinado a 400 °C, mostrada en la Tabla 2 y las reacciones químicas que deben ocurrir durante el procesamiento se realizó un balance de masa, tomando como base 10 g de catalizador. El balance de masa se realiza a partir de la ecuación siguiente (Castellanos, 2001):

$Entrada + generación – consumo – salida = 0$ (1.15)

El balance total de masa, para 10 g de catalizador, se muestra en la Tabla 3.

A partir del balance de masa se determina la cantidad y composición química de cada uno de los productos generados durante el procesamiento del catalizador, cuyos resultados son mostrados en la Tabla 4.

A partir de los resultados de la Tabla 3, se pueden determinar los resultados potenciales del procesamiento del catalizador agotado, los cuales son mostrados en la Tabla 4.

Tabla 3. Balance de masa del proceso de recuperación de pentóxido de vanadio (en g)

|  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- |
| Compuesto | Entrada  | Generación | Consumo | Salida |
| SiO2 | 7,030 | 0 | 0 | 7,030 |
| Al2O3 | 0,277 | 0 | 0,277 | 0 |
| Fe2O3 | 0,221 | 0 | 0,221 | 0 |
| MgO | 0,290 | 0 | 0,290 | 0 |
| CaO | 0,131 | 0 | 0,131 | 0 |
| Na2O | 0,282 | 0 | 0,282 | 0 |
| K2O | 1,102 | 0 | 1,102 | 0 |
| V2O5 | 0,903 | 0 | 0,903 | 0 |
| MnO | 0,024 | 0 | 0,024 | 0 |
| H2SO4 | 16,500 | 0 | 16,500 | 0 |
| H2O | 85,000 | 5,628 | 0 | 90,628 |
| Al2(SO4)3 | 0 | 0,930 | 0,000 | 0,930 |
| K2SO4 | 0 | 2,039 | 0 | 2,039 |
| Fe2(SO4)3 | 0 | 0,553 | 0,553 | 0 |
| MgSO4 | 0 | 0,867 | 0 | 0,867 |
| CaSO4 | 0 | 0,317 | 0 | 0,317 |
| Na2SO4 | 0 | 0,647 | 0 | 0,647 |
| (VO)2(SO4)3 | 0 | 2,095 | 2,095 | 0 |
| MnSO4 | 0 | 0,051 | 0,051 | 0 |
| Al(OH)3 | 0 | 0,000 | 0 | 0,000 |
| Fe(OH)3 | 0 | 0,296 | 0,296 | 0,000 |
| VO(OH)3 | 0 | 1,171 | 1,171 | 0,000 |
| NH4VO3 | 0 | 1,161 | 1,161 | 0,000 |
| Mn(OH)2 | 0 | 0,030 | 0,030 | 0,000 |
| NH4OH | 9,755 | 0,000 | 9,755 | 0 |
| (NH4)2SO4 | 0 | 17,739 | 0 | 17,739 |
| V2O5 | 0 | 0,903 | 0 | 0,903 |
| NH3 | 0 | 0,169 | 0 | 0,169 |
| MnO | 0 | 0,024 | 0 | 0,024 |
| Fe2O3 | 0 | 0,221 | 0 | 0,221 |
| Total | 121,516 |  |  | 121,516 |

En la Tabla 4 se observa que el proceso, potencialmente, permite obtener:

- 2.08 g de producto sólido recuperado constituido en más del 85 % por Al2(SO4)3 (44,75 %) y V2O5 (43,44 %), lo representa el 1,7 % del total de productos obtenidos durante el procesamiento del residual, el cual pudiera ser utilizado en la industria.

- 7,35 g de residual sólido no contaminante (6,05 % del total de productos) formado en más del 94 % por dióxido de silicio y alrededor de 4 % de sulfato de calcio.

- 111,75 g de solución líquida residual no contaminante, la que constituye la mayor parte de productos generados (92 %), formado en un 80 % por agua y alrededor de 16 % por (NH4)2SO4.

- Se desprenden 0,34 g de gases durante la calcinación del metavandato de amonio obtenido formado fundamentalmente por NH3 y agua, representando el 0,28 % del total de productos generados.

Tabla 4. Resultados teóricos del procesamiento del catalizador

|  |  |  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- | --- | --- |
| **Producto recuperado** | Masa (g) | m-% | **Líquido residual** | Masa (g) | m-% |
| Al2(SO4)3 | 0,93 | 44,75 | H2O | 90,46 | 80,95 |
| Fe2O3 | 0,22 | 10,65 | K2SO4 | 2,04 | 1,83 |
| V2O5 | 0,90 | 43,44 | MgSO4 | 0,87 | 0,78 |
| MnO | 0,02 | 1,16 | Na2SO4 | 0,65 | 0,58 |
| Total | 2,08 | 100 | (NH4)2SO4 | 17,74 | 15,87 |
| **Residuo sólido** | Masa (g) | m-% | Total | 111,75 | 100 |
| SiO2 | 7,03 | 95,68 | **Gases** | Masa (g) | m-% |
| CaSO4 | 0,32 | 4,32 | NH3  | 0,17 | 49,79 |
| Total | 7,35 | 100 | H2O | 0,17 | 50,21 |
|  |  |  | Total | 0,34 | 100 |

**3.2 Procesamiento de los residuales catalíticos**

Las muestras a estudiar fueron inicialmente calcinadas a 400 ºC durante 3 horas. En la Tabla 5 se muestran los resultados de este proceso para varias muestras de catalizador de acuerdo a la secuencia mostrada en la Figura 1.

Tabla 5. Resultados de la pérdida de masa del catalizador durante la calcinación a 400 °C.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Experimento | Masa muestra inicial (g) | Masa muestra seca (g) | % de pérdida |
| 1 | 15,085 | 12,218 | 19,01 |
| 2 | 15,117 | 12,214 | 19,2 |
| 3 | 15,054 | 12,122 | 19,48 |
| 4 | 15,129 | 12,179 | 19,5 |
| 5 | 15,005 | 12,41 | 17,29 |
| 6 | 15,005 | 12,414 | 17,267 |
| 7 | 15,011 | 12,42 | 17,26 |
| 8 | 15,010 | 12,426 | 17,215 |
| 9 | 15,002 | 12,411 | 17,271 |
| 10 | 15,003 | 12,442 | 17,070 |
| 11 | 15,018 | 12,453 | 17,080 |
| 12 | 15,001 | 12,455 | 16,972 |
| 13 | 15,009 | 12,469 | 16,923 |
| $$\overbar{x}$$ |  | 17,81 |
| S |  | 1,04 |

Como resultado del proceso de calcinación, el catalizador pierde un promedio de 17,81 % de su masa, valor inferior al calculado teóricamente a partir de los datos reportados por Morales (2005), no obstante permite lograr un enriquecimiento del mismo previo a su procesamiento para la recuperación de los elementos metálicos contenidos en él.

El proceso de lixiviación del catalizador, con ácido sulfúrico al 15 % v/v, temperatura ambiente y agitación constante durante 1 hora, se le realizó a las muestras previamente calcinadas, observándose un incremento gradual en la coloración de la soluciones lixiviantes, lo cual debe estar relacionado con el paso de los elementos metálicos desde el residual sólido a la solución en forma iónica. Entre las reacciones mostradas en el epígrafe 3.1, producto de la ecuación 1.1 debe formarse (VO)2(SO4)3, Fe2(SO4)3 por la ecuación 1.3 y MnSO4 a través de la ecuación 1.8.

A la solución obtenida de la lixiviación se le adiciona solución amoniacal al 25 %, hasta neutralizar la solución, lo que permite la precipitación de los elementos metálicos lixiviados. Durante este proceso la solución va tomando coloración gris-verdosa observándose la formación del precipitado. El precipitado formado debe estar constituido mayoritariamente por metavanadato de amonio (NH4VO3), de acuerdo a la ecuación 1.11, por Al2(SO4)3 según la ecuación 1.2 y debe contener los óxidos hidratados de hierro y manganeso (Fe(OH)3 y Mn(OH)2), atendiendo a las ecuaciones 1.12 y 1.13.

El precipitado es separado de la solución mediante filtración, separándose del papel de filtro y colocándose en un crisol para su calcinación a 500 °C debiendo ocurrir la descomposición del metavanadato de amonio según la ecuación 1.14, obteniéndose como resultado un sólido muy fino de color naranja, parecido al color típico del pentóxido de vanadio, aunque este producto debe estar mezclado con el sulfato de aluminio y los óxidos de hierro y manganeso, los que deben influir en la coloración final del producto obtenido (ver Figura 2). Los resultados finales del proceso son mostrados en la Tabla 6.



Figura 4. Producto recuperado (A) y pentóxido de vanadio (B)

Tabla 8. Masa de producto recuperado y de residuo generado.

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| No. | Masa muestra original (g) | Masa recuperada (g) | Residual sólido (g) |
| 1 | 10,001 | 1,505 | - |
| 2 | 10,015 | 1,346 | - |
| 4 | 10,001 | 1,743 | 3,638 |
| 5 | 10,006 | 1,952 | 4,725 |
| 6 | 10,060 | 1,952 | 4,61 |
| 7 | 10,025 | 1,857 | 4,566 |
| 8 | 10,006 | 1,86 | 4,605 |
| 9 | 10,006 | 1,805 | 6,233 |
| 10 | 10,012 | 1,786 | 6,381 |
| 11 | 10,008 | 1,785 | 6,26 |
| 12 | 10,000 | 1,724 | 6,257 |
| $$\overbar{x}$$ | 1,756 | 5,253 |
| S | 0,183 | 1,028 |

En la Tabla 6 se muestra que se obtuvo un promedio de 1,76 g de producto recuperado, valor que representa el 84,6 % del valor teórico determinado en el balance de masa.

Además en esta tabla se muestra que se obtienen 5,25 g de residuo sólido, para el 71,4 % con respecto al valor determinado en el balance de masa.

El producto recuperado y el residuo sólido obtenido fueron analizados mediante espectroscopia de absorción atómica con el objetivo de evaluar la eficiencia del proceso, además se determinan otros elementos presentes en el residual catalítico, algunos de ellos no reportados por Morales (2005).

El contenido de vanadio en el producto recuperado fue determinado mediante espectroscopia ultravioleta visible. Los resultados se muestran en la Tabla 9.

Tabla 9. Concentración de metales determinada mediante espectroscopia de absorción atómica (en %-M)

|  |  |  |  |
| --- | --- | --- | --- |
| Compuesto | Catalizador agotado  | Muestra recuperada  | Residual  |
| CaO | 0,81 | 0,01 | 0,01 |
| Cr2O3 | 0,05 | 0,22 | 0,01 |
| MnO | 0,15 | 0,42 | <<0,01 |
| Fe2O3 | 1,37 | 4,82 | 0,20 |
| CoO | <0,01 | 0,01 | <<0,01 |
| NiO | 0,02 | 0,04 | <<0,01 |
| CuO | 0,01 | 0,01 | <<0,01 |
| V2O5 | 5,60 | 24,80 | - |

En la Tabla 9 se observa que el catalizador analizado contiene también Cr, Ni, Cu y Co, además de los elementos reportados por Morales (2005). En la tabla se puede observar que se obtiene un producto recuperado con un contenido de vanadio de 24,80 % y de Fe2O3 de 4,82 %, donde además están presentes los óxidos de: manganeso, cromo, cobalto, níquel y cobre, óxidos metálicos contaminantes del medio ambiente, pero de gran importancia industrial.

En el caso del residuo sólido obtenido, se observa que la presencia de los óxidos metálicos analizados es inferior al 0,01 % excepto el Fe2O3 que contiene 0,20 %, lo cual indica que el procesamiento del residual catalítico permitió recuperar los metales presentes. El nuevo residual generado no es agresivo al medio ambiente, pero que debido a su alto contenido de SiO2 pudiera tener otras aplicaciones en la industria.

De manera general en la Tabla 9 se puede observar una mayor concentración de los elementos analizados en el producto recuperado mediante la lixiviación y una baja concentración de ellos en el residuo sólido obtenido lo que evidencia la eficiencia del proceso hidrometalúrgico como alternativa de recuperar los elementos químicos presentes en el residual obteniéndose un nuevo producto de posible uso industria.

**Conclusiones**

* La calcinación de la muestra de catalizador agotado a 400 °C hasta peso constante y en condiciones normales de temperatura y presión permitió eliminar el agua zeolítica y parte del azufre presentes en el catalizador agotado, concentrando los elementos metálicos dentro del residual.
* La lixiviación con ácido sulfúrico al 15 % v/v con posterior precipitación con solución amoniacal a 25 % permitió recuperar 1,76 g de concentrado en polvo lo que representa el 84,6 % del potencial teórico determinado mediante el balance de masa y 5,25 g de residuo sólido no contaminante que constituye el 71,4 % con respecto al balance de masa.
* El procesamiento hidrometalúrgico permitió obtener un producto recuperado con contenido de V2O5: 24,80 %, Fe2O3: 4,82 %, MnO: 0,42 %, Cr2O3: 0,22 % y de CoO, NiO y CuO por debajo de 0,04 %, todos óxidos metálicos contaminantes del medio ambiente, pero de gran importancia industrial, generándose además un residual sólido formado mayormente por SiO2, con contenidos de óxidos metálicos por debajo de 0,01 % excepto el Fe2O3 que contiene 0,20 %.
* La estrategia de procesamiento hidrometalúrgico de los catalizadores agotados totalmente de la producción de ácido sulfúrico constituye una alternativa a valorar para el procesamiento de estos residuos industriales permitiendo obtener nuevos productos de aplicación industrial.

**REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS**

1. Alonso, F., Ramírez, S., Ancheyta, J. & Mavil, M., (2008) Alternativas para la recuperación de metales a partir de catalizadores gastados del hidrotratamiento de hidrocarburos pesados: un caso de estudio.
2. Castellanos, J. et al., (2001) Balances de masa y energía métodos clásicos y técnicas no convencionales. Editorial Samuel Feijoo, 167 p.
3. Convenio de Basilea., (1989) Convenio de Basilea sobre el Control de los Movimientos Transfronterizos de los Desechos Peligrosos y su eliminación.
4. Corporate presentation., Largo Resourse, The only ‘pure-play’ producer of vanadium., (2015).
5. Curia, M. V., (2010) Estudio Fisicoquímico y Catalítico del Sistema Mn-O-V. Tesis Doctoral, Universidad Nacional de la Plata.
6. Drużyński, S., Mazurek, K. & Białowicz, K. 2014. The use of ion exchange in the recovery of vanadium from the mass of a spent catalyst used in the oxidation of SO2 to SO3.
7. Gaballah, I., Djona, M., García-Carcedo, F., Ferreira, S. & Siguín, D., (1995). Recuperación de los metales de catalizadores agotados mediante tratamiento térmico y posterior cloruración selectiva. *Revista de Metalurgia, Madrid*.
8. Gaceta Oficial de la República de Cuba., (1997) Ley N° 81 del Medio Ambiente. Edición Extraordinaria.
9. Government of Western Australia. Department of State Development. Department of Mines and Petroleum. (2015) Mineral Royalty Rate Analysis. Final Report.
10. Hernández, F., (2017) “Estudio electroquímico de vanadio para su posible recuperación de un catalizador gastado” I.Q Maestría en electroquímica.
11. Housecroft, C. E. & Sharpe, A. G., (2005) Inorganic Chemistry. Segunda Edición.
12. Marinov, M. & Paunova, R. 2003. Direct alumothermic obtaining of vanadium alloys out of worked-off vanadium catalysts. University of chemical technology and metallurgy, Department of ferrous metal and material science, Bulgaria.
13. Mineral Commodity. (2018). Summaries 2018. U.S. Department of the Interior. U.S. Geological Survey. Vanadium. pp. 181-182.
14. Morales F. (2005). Tesis presentada en opción al grado científico de doctor en ciencias técnicas. ISMM de Moa. 2005
15. Rodríguez-Mercado, J. J. & Altamirano-Lozano, M. A., (2006) Vanadio: contaminación, metabolismo y genotoxicidad. Revista Internacional de Contaminación Ambiental.
16. Tófalo, A. M. 1942. Vanadio en aguas subterráneas de la Provincia de Entre Ríos, Universidad de Buenos Aires