



Universidad de Guayaquil
Facultad de Ingeniería Química
Carrera de Ingeniería Química

Proyecto de Titulación:

“Recuperación de Metales Preciosos a Partir de Catalizadores Automotrices Aplicando Tecnología Apropriada.”.

Nombre de los Alumnos:

Billy Waldemar Boloña Quiñonez

Rafael Antonio Arteaga Mayorga

Tutor:

Ing. José Valdez Díaz

GUAYAQUIL – ECUADOR

2017

CERTIFICACIÓN DEL TUTOR



UNIVERSIDAD DE GUAYAQUIL
FACULTAD INGENIERIA QUIMICA
CARRERA INGENIERIA QUIMICA



ANEXO 12

Certificación del Tutor

Habiendo sido nombrado JOSE GUILLERMO VALDEZ DIAZ, tutor del trabajo de titulación certifico que el presente proyecto ha sido elaborado por BILLY WALDEMAR BOLOÑA QUIÑÓNEZ C.C.: 0911364735 y RAFAEL ANTONIO ARTEAGA MAYORGA C.C: 0918816224 con mi respectiva supervisión como requerimiento parcial para la obtención del título de INGENIERO QUIMICO.

Tema: **"Recuperación de Metales Preciosos a Partir de Catalizadores Automotrices Aplicando Tecnología Apropriada"**

Certifico que he revisado y aprobado en todas sus partes, encontrándose apto para su sustentación.

Docente Tutor

RENUNCIA DE DERECHOS DE AUTOR



ANEXO 13

UNIVERSIDAD DE GUAYAQUIL
FACULTAD INGENIERIA QUIMICA
CARRERA/ESCUELA

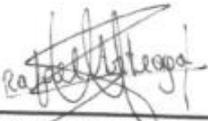


Renuncia de Derechos de Autor

Por medio de la presente certifico que los contenidos desarrollados en este trabajo de titulación son de absoluta propiedad, y responsabilidad de BILLY WALDERMAR BOLOÑA QUIÑONEZ con C.C. 0911364735 y RAFAEL ANTONIO ARTEAGA MAYORGA con C.C. 0918816224.

Cuyo título es "Recuperacion de metales preciosos a partir de catalizadores automotrices aplicando tecnología apropiada"

Derechos que renuncio a favor de la Universidad de Guayaquil, para que haga uso como a bien tenga.

X 
RAFAEL ANTONIO ARTEAGA MAYORGA

X 
BILLY WALDEMAR BOLOÑA QUIÑONEZ

DEDICATORIA

A mi familia, en especial a mi padre que sembró en mí el espíritu de siempre seguir adelante y nunca es tarde para empezar las veces que se necesite. A Jehová mi Dios que ha estado dándome su apoyo y nunca me ha abandonado.

A mis hijos que de una u otra forma me han dado el impulso para tratar de estar siempre un paso adelante para que ellos también sean ejemplo.

Billy Waldemar Boloña Quiñonez

AGRADECIMIENTO

Nombrarlos a todos seria no reconocer la obra que han hecho por que podría pecar por no mencionarlos a todos, pero si quiero resaltar a dos en particularidad al Ing. José Valdez D. y al Q.F. Felipe Zalamea que en estos años han cuidado de mí como si de su sangre se tratara, Dios los bendiga por que ahora son mis amigos.

Billy Waldemar Boloña Quiñónez

DEDICATORIA

A DIOS.

Por permitirme llegar a cumplir mi meta y haberme dado salud para completar mis objetivos en los estudios.

A MI MADRE ALEXANDRA.

Por haberme apoyado de muchas formas durante todos los años de universidad y día a día brindarme su cariño, comprensión y afecto para culminar mis estudios. Y sobre todo compartirme experiencias invaluable que me permitieron guiar mi camino de la mejor forma

A MI PADRE ANTONIO.

Por haberme dado el ejemplo de constancia y compartirme sus experiencias, estar siempre ahí para todo lo que necesité y sobre todo que él ha sido para mí un objetivo que debo superar. Todo lo que me ha enseñado me han permitido llegar a este punto de mi vida.

A MI ENAMORADA.

Por ser alguien importante en mi vida, que en el tiempo que ha compartido la vida conmigo me ha hecho esforzarme por ser alguien mejor como persona, como futuro profesional. Todo su cariño, amor y comprensión me han ayudado a llegar este momento de mi vida.

RAFAEL ANTONIO ARTEAGA MAYORGA

AGRADECIMIENTO

Le agradezco a Dios por acompañarte en todo el camino que ha sido llegar a este momento de mi vida, por darme buena salud para cumplir con mi meta de ser Ingeniero y por brindarme una vida llena de experiencias, aprendizajes y sobre todo felicidad.

A mis padres Antonio y Alexandra por haberme apoyado todos los días desde que empecé la universidad y haberme dado una excelente educación en mi vida.

A mis profesores el Ing. Valdez, el Q.F. Felipe Zalamea y al Ing. Leal, ya que gracias a ellos estos últimos años se abrió mucho más mi curiosidad hacia la ciencia y la investigación.

A mi amigo Billy que no sólo es mi compañero de trabajo de titulación, sino que es alguien que desde el día que empezamos a ser compañeros de clases una puerta hacia el conocimiento se abrió y le debo las muchas cosas que he podido aprender.

A mi flaca Zhayla ya que ella me ha soportado los últimos meses más críticos de mi carrera, ha soportado mis excentricidades y tonterías, pero sin ella este camino hubiera sido mucho más difícil y solitario. Gracias por ser una excelente novia y amiga.

A todas mis amistades que en todo momento entre bromas y conversaciones siempre me apoyaron de muchas formas y me hicieron dar todo de mí.

RAFAEL ANTONIO ARTEAGA MAYORGA

ÍNDICE

CERTIFICACIÓN DEL TUTOR.....	III
RENUNCIA DE DERECHOS DE AUTOR.....	IV
DEDICATORIA.....	V
AGRADECIMIENTO	VI
DEDICATORIA.....	VII
AGRADECIMIENTO	VIII
RESUMEN.....	14
ABSTRACT.....	15
CAPITULO 1: LA INVESTIGACIÓN.....	20
1.1 Tema.....	20
1.2 Planteamiento del problema.....	20
1.3 Formulación del problema	20
1.4 Limitación del estudio.....	21
1.5 Alcance	21
1.6 Objetivos.....	22
1.6.1 Objetivo general	22
1.6.2 Objetivos específicos.....	22
1.7 Idea a defender	22
1.8 Aportaciones.....	23
1.9 Justificación de problema	23
1.10 Hipótesis.....	23
1.11 Variables.....	24
TABLA 1.1: DESCRIPCIÓN DE VARIABLES	24
1.12 Operacionalización de las variables	24
TABLA 1.2: OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES	24
CAPÍTULO 2.....	25
2.1 Antecedentes de la investigación	25
2.2 Expectativa de recuperación de metales preciosos por principales productoras automotrices del mundo.	26
TABLA 2.1 EXPECTATIVAS DE RECUPERACIÓN EN DÓLARES	26
Parque automotor de España	26
Parque automotor de China.....	27_Toc483313628
Parque automotor Ecuador 2015.....	27
TABLA 2.2 DATOS DEL PARQUE AUTOMOTOR DEL ECUADOR.....	28

GRÁFICO 2.2: UNIDADES AUTOMOTRICES FABRICADAS Y VENDIDAS A NIVEL MUNDIAL	29
2.3 Métodos disponibles para la recuperación de metales preciosos	30
PRECIPITACIÓN ELECTROLÍTICA	30
Etapas de recuperación de metales preciosos mediante precipitación electrolítica de desechos electrónicos	30
REDUCCIÓN OXÁLICA	31
ETAPAS DE EXTRACCIÓN DE METALES PRECIOSOS USANDO ACIDO OXÁLICO.....	31
PIRO METALÚRGICA.....	32
GRÁFICO 2.3 ACTIVIDAD DE LOS METALES.....	32
2.4 Marco teórico.....	34
ANTECEDENTES.....	34
Disolución de metales preciosos.....	35
2.3 MARCO CONTEXTUAL.....	36
2.3.1 EVOLUCIÓN DEL MERCADO.....	36
2.3.2 DESARROLLOS EN EL EXTERIOR	37
TABLA 2.3 PROCEDENCIA DE EMPRESAS RECUPERADORAS DE METALES PRECIOSOS	38
GRÁFICA 2.5 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO USADO POR EMPRESAS RECUPERADORAS DE METALES PRECIOSOS EN EL EXTERIOR.....	39
Descripción del proceso	40
2.3.3 Marco legal	41
CAPÍTULO 3.....	42
3.1 Tipo de Investigación	42
3.2 Diseño de la investigación	42
3.3 Método aplicado	42
3.3.1 ANÁLISIS DEL MÉTODO SELECCIONADO	44
3.3.2 Funcionamiento de un catalizador.....	45
3.4 Técnicas e instrumentos de Investigación.....	46
3.5 Diseño del experimento	46
3.5.1 Planificación	49
3.5.2 Proceso de experimentación.....	50
3.5.2.1 Descripción del proceso.....	51
3.5.2.2 RESULTADOS DE LAS ETAPAS DEL PROCESO	52
3.5.2.3 Manejo de los residuos sólidos y gaseosos	58
CAPÍTULO 4.....	59

4.1 CONCLUSIONES.....	59
4.2 RECOMENDACIONES.....	60
4.3 TEMAS DE DISCUSIÓN.....	61
ANEXOS.....	62
ANEXO 1: IMÁGENES DEL TRABAJO DE TITULACION DESARROLLADO.....	62
ANEXO 2: TABLAS DE PRODUCCION AUTOMOTRIZ.....	65
ANEXO 3: ANÁLISIS DE MUESTRAS USANDO XRF.....	67
ANÁLISIS DE MUESTRA INICIAL DE CATALIZADOR BRUTO.....	67
ANÁLISIS DE MUESTRA DESPUES DEL PROCESO.....	69
Bibliografía.....	71

Índice de Tablas

Tabla 1.1: DESCRIPCIÓN DE VARIABLES.....	24
Tabla 1.2: OPERACIONALIZACIÓN DE VARIABLES.....	24
TABLA 2.1 EXPECTATIVAS DE RECUPERACIÓN EN DÓLARES.....	26
TABLA 2.2 DATOS DEL PARQUE AUTOMOTOR DEL ECUADOR.....	28
TABLA 2.3 PROCEDENCIA DE EMPRESAS RECUPERADORAS DE METALES PRECIOSOS.....	38
TABLA 3.1: COMPARACIÓN DE METODOS RECUPERATIVOS DE METALES PRECIOSOS DE CATALIZADORES.....	42
TABLA 3.2: VARIABLES EN EL DISEÑO DEL EXPERIMENTO.....	46
TABLA 3.3 DATOS DE LA GRANULOMETRÍA.....	53
TABLA 3.4: VARIACIÓN DEL PH EN FUNCIÓN DEL TIEMPO.....	55

Índice de Gráficos

GRÁFICA 2.1: NUMERO DE AUTOS FABRICADOS POR REGIÓN	25
GRÁFICA 2.2: UNIDADES AUTOMOTRICES FABRICADAS Y VENDIDAS A NIVEL MUNDIAL.....	29
GRÁFICA 2.3: ACTIVIDAD DE LOS METALES.....	32
GRÁFICA 2.4 DIAGRAMA DE RECUPERACIÓN USANDO PIRO METALURGIA	33
GRÁFICA 2.5: DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO USADO POR EMPRESAS RECUPERADORAS DE METALES PRECIOSOS EN EL EXTERIOR.....	39
GRÁFICA 3.1: PARTES PRINCIPALES DEL CATALIZADOR.....	45
GRÁFICO 3.2: DESCRIPCIÓN DEL PROCESO PRINCIPAL PARA LA OBTENCIÓN DE LAS DISTINTAS ESPONJAS.....	47
GRÁFICA 3.3: DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO EXPERIMENTAL	50
GRÁFICO 3.4: ANALISIS GRANULOMÉTRICO.....	53
GRÁFICA 3.5: VARIACIÓN DE PH VS TIEMPO DE REACCIÓN	55

RESUMEN

Generalmente la economía de un país se mueve más rápidamente al aumentar el reciclaje de sus desechos. El platino, el paladio y el rodio son un ejemplo de materiales de uso industrial que pueden ser recuperados y reciclados. Este tipo de industrias que se encargan de la recuperación de estos metales existen desde hace décadas, pero en países de primer mundo mas no en el nuestro, por lo que dichos metales aquí no son tratados, menormente reciclados dando paso a consecuencias económicas y ambientales. En la aplicación donde se usan estos metales preciosos en un baño a manera de sales en los catalizadores automotrices, cuando estos catalizadores finalizan su vida útil terminan siendo un desperdicio (“basura”) y los metales preciosos terminan en un tiradero o depósito de basura, y en el caso de Ecuador son exportados como chatarra. El objetivo con este trabajo fue la recuperación del platino, paladio y el rodio usando soluciones acidas comerciales para la extracción. El supuesto que se empleó para el desarrollo de este trabajo fue el principio de que los metales de la familia del platino tienen la facilidad de formar, en condiciones especiales, iones complejos, estos compuestos de coordinación en una etapa posterior son inestables y se descomponen en presencia de calor liberando metales preciosos los cuales, en un proceso no contemplado en esta investigación son llevados a reducción para su refinamiento. Como resultado se obtuvo una mezcla como esponja de platino, paladio y rodio. En conclusión, por los análisis se reportó que la concentración inicial del 0.7% del catalizador desgastado en el caso del platino se incrementó al 11% en una muestra de 5g respectivamente de esponja de platino, lo cual es un valor muy significativo para los expertos en minería. El método empleado es válido para la recuperación de metales preciosos presentes en los catalizadores desgastados.

Palabras claves: Recuperación de metales preciosos; Reciclaje; Concentración; Ambientalmente amigable; Tecnología de recuperación

ABSTRACT

Generally a country's economy moves faster by increasing the recycling of its waste. Platinum, palladium and rhodium are examples of industrial materials that can be recovered and recycled. This type of industries that have been in charge of the recovery of these metals have existed for decades, but in first world countries but not ours, so that these metals are not treated here, less recycled giving way to economic and environmental consequences. In the application where these precious metals are used in a bath as salts in automotive catalysts, when these catalysts end their useful life they end up being a waste and the precious metals end up in a dump or garbage dump, And in the case of Ecuador they are exported as scrap. The objective with this work was the recovery of platinum, palladium and rhodium using commercial acid solutions for extraction. The assumption used for the development of this work was the principle that platinum family metals have the ability to form, under special conditions, complex ions, these coordination compounds at a later stage are unstable and decompose into Presence of heat releasing precious metals which, in a process not contemplated in this investigation are led to reduction for its refinement. As a result a mixture was obtained as a sponge of platinum, palladium and rhodium. In conclusion, the analyzes reported that the initial concentration of 0.7% of the spent catalyst in the case of platinum was increased to 11% in a sample of 5g respectively of platinum sponge, which is a very significant value for the experts in mining. The method used is valid for the recovery of precious metals present in worn catalysts.

Keywords: Recovery of precious metals; Recycling; Concentration; Environmentally friendly; Recovery technology.

EN BLANCO A PROPOSITO

INTRODUCCIÓN

En nuestro país la recuperación de metales preciosos procedentes de desperdicios automotrices se ha convertido en una actividad limitada sólo a la recolección de los catalizadores que contienen estos metales preciosos.

Los catalizadores automotrices agotados contienen platino, paladio y rodio a manera de sales que son agregados a un tarro cerámico tipo “panal de abeja” sumergiéndolos en estas sales, que son aquellos que cuya presencia permite la transformación de las emisiones del motor a gases menos contaminantes como el CO_2 , N_2 , O_2 y el vapor de agua. Cuando son retirados de los autos estos catalizadores solo se desechan como desperdicios (“basura”) sin ningún tratamiento previo para recuperar dichos metales preciosos.

Sólo de manera artesanal y a través de redes informales se realiza la recolección de estos catalizadores para su acumulación y luego ser exportados hacia países en donde si se realiza la recuperación de estos metales preciosos.

El problema básico radica en la dificultad de conseguir los ácidos en las concentraciones necesarias para realizar la digestión de los metales preciosos como el platino, paladio y rodio; para luego llevar a cabo su dilución, precipitación y al final su refinamiento.

Es así como este trabajo de titulación tiene como objetivo principal recuperar el platino, paladio y rodio de catalizadores automotrices agotados, aplicando la tecnología adecuada, empleando concentraciones comerciales de ácidos. De lo cual se logró realizar una recuperación viable de metales preciosos que son económicamente e industrialmente valiosos.

Los métodos aplicados están referidos a los procedimientos y técnicas usados para este tipo de procesos empezando desde la eliminación de la cobertura metálica del catalizador hasta la obtención de las esponjas de platino, paladio y rodio.

Durante el enriquecimiento del material se procedió a eliminar cualquier material o sustancias que se puedan haber generados durante la combustión

producida en el motor y que pueda interferir en las reacciones subsecuentes de digestión de los metales preciosos.

Al realizar las operaciones de pulverización se sometió a molienda un catalizador completo de un automóvil con un motor de 4200cc, en un molino de bolas para obtener la granulometría adecuada con el objetivo de evitar inconvenientes en las posteriores etapas del proceso.

La digestión acida se efectuó al catalizador molido con la granulometría adecuada, usando ácidos de concentración comercial. Se hizo la digestión a dos muestras, realizando así el proceso de recuperación de los metales preciosos que luego del tiempo correspondiente quedaran en el sobrenadante separadas de la cerámica refractaria. Para poder recuperar los metales preciosos del sobrenadante se los hace precipitar con el químico adecuado para formar un compuesto de coordinación buscado, para separarlo por una filtración al vacío y luego reducirlo con calor fuerte obteniendo finalmente la esponja de platino, paladio y rodio.

Todas las etapas se llevaron a cabo en los laboratorios de la facultad de Ingeniería Química de la Universidad de Guayaquil.

Finalmente, los resultados de las pruebas de digestión acida del catalizador fueron realizadas con un analizador XRF determinando buenos rendimientos de la recuperación de platino, paladio y rodio comparándolos con las muestras iniciales de catalizador sin procesar.

CAPITULO 1: LA INVESTIGACIÓN

1.1 Tema

“Recuperación de metales preciosos a partir de catalizadores automotrices aplicando tecnología apropiada.”.

1.2 Planteamiento del problema

La recuperación de metales valiosos procedentes de los desperdicios automotrices y electrónicos, se ha convertido en nuestro país en una actividad al momento de índole artesanal porque en la fase de recolección hay mucha gente involucrada y uno que otro haciendo la recuperación de forma empírica usando la química.

El problema básico radica en la dificultad de conseguir los ácidos en un grado de concentración al 100% los mismos que son controlados por los organismos gubernamentales, para lograr la digestión de metales nobles como el **oro, platino, paladio, rodio** ocasionalmente otros metales; esperar su dilución y luego precipitarlos para después fundirlos y hacerlos lingotes, los tiempos son prohibitivos y además los ácidos son precursores y por lo tanto de distribución regulada por el estado. Pero existen en el mercado concentraciones de uso comercial que son la línea de partida para nuestra propuesta, la cual consiste en emplear estas disoluciones y mejorar un método para la recuperación de los metales antes mencionados.

1.3 Formulación del problema

¿Se pueden usar concentraciones comerciales de ácidos fuertes, para la extracción de metales preciosos de los catalizadores automotrices agotados?

1.4 Limitación del estudio

No es el propósito de este trabajo hacer una caracterización de catalizadores por marca o tipo de vehículo, solo la extracción de metales preciosos que se usan en la elaboración de los catalizadores automotrices (rodio, platino, paladio).

Los experimentos se realizan en los laboratorios de la facultad de ingeniería química de la Universidad de Guayaquil. No se podrán obtener los metales en estado refinado porque para esto se deben usar otros equipos que no están disponibles en los laboratorios de la Universidad y tampoco la presentación se hará en estado metálico porque para esto se necesitan el uso de gases y equipo que tampoco están disponibles en la facultad y adquirirlos representa un gasto oneroso.

La facultad de Ingeniería Química se encuentra ubicada dentro de la Universidad de Guayaquil en las coordenadas de Latitud: 2°10'54.39" Sur y Longitud: 79°53'57.51" Oeste.

1.5 Alcance

Lo que se espera obtener de este proceso es "esponja" de metales preciosos, esto es los metales en su estado de agregación molecular e iónica.

Demostrar que con soluciones comerciales de ácido clorhídrico al 25% y nítrico al 68% se puede recuperar el platino, paladio y rodio.

En cuanto a los subproductos que se producen por el proceso se espera hacer una recolección de los mismos para que en trabajos futuros se puedan caracterizar y evaluar su viabilidad económica o en su defecto la manera de como disponerlos para que no afecten el ambiente.

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo general

Recuperar el platino, paladio y rodio de catalizadores automotrices agotados en estado molecular e iónico en forma de “esponja”, aplicando tecnologías adecuadas, empleando concentraciones comerciales.

1.6.2 Objetivos específicos

- Determinar las proporciones óptimas para el uso del ácido clorhídrico y nítrico de concentración comercial para su uso en el proceso.
- Establecer la granulometría óptima de la molienda del catalizador crudo para el proceso.
- Obtener las “esponjas” de los metales preciosos a recuperar de los catalizadores.
- Caracterización de la esponja de platino, paladio y rodio mediante análisis de XRF.

1.7 Idea a defender

La línea de partida es el supuesto de que usando la operación unitaria evaporación es posible concentrar las soluciones comerciales hasta el grado necesario para llevar a cabo la recuperación de los metales nobles presentes en los catalizadores.

1.8 Aportaciones

- ✓ El método desarrollado es una innovación en él que se emplean ácidos de concentración comercial para el proceso de digestión y no los ácidos tipo reactivo que originalmente se usan en la práctica.
- ✓ Este proceso produce gases procedentes de la digestión, entre otras partes del proceso que se puede recuperar y almacenar, que en un futuro podrían producir una ganancia.
- ✓ ¿Es posible concentrar las soluciones comerciales hasta el grado necesario para poder realizar la recuperación de los metales nobles?
- ✓ ¿Se puede recuperar los gases resultantes para la producción de otros productos que son base del mismo y de otros procesos?

1.9 Justificación de problema

La recuperación de metales valiosos de los desperdicios es un rubro y fuente de trabajo interesante ya que en nuestro caso 1 kg de catalizador desgastado se cotiza entre los 18 y 25 dólares americanos (Arteaga & Boloña, 2017) y esto está estrechamente relacionado con la marca y procedencia del vehículo del cual provienen.

El proceso por kilogramo deja una producción que va desde los 3 a 12 gramos de metales preciosos los cuales cotizan en la bolsa de valores a 33.33 USD el gramo, precio más bajo histórico (Franklin, 2017), por diferencia se puede notar que nos deja una utilidad considerable por kilogramo de catalizador procesado, y mucho más si se lo trata en cantidades mayores.

1.10 Hipótesis

Demostración técnico experimental científica de digestión acida con reactivos comerciales, es posible obtener agua regia con la concentración suficiente para provocar la reacción acida de los metales preciosos presentes en los catalizadores agotados.

1.11 Variables

TABLA 1.1: DESCRIPCIÓN DE VARIABLES

Operación	Variables		Símbolo	Descripción
	Independiente:	Dependiente:		
Molienda	Tamaño de las esferas	Granulometría	$r M$	Granulometría (tamaño medio de la partícula)
Digestión ácida	Concentración de los metales nobles	Concentración de los ácidos.	$[M_1][X_1]$ $[M_2][X_2]$	Variación del pH con respecto al tiempo de digestión
		Tiempo de digestión.	t_d	
Calcinación	Temperatura de secado	Peso y fracciones seca.	$T_c X_1 X_2$	Tiempo necesario para obtener las "esponjas" de metales preciosos"
		Moles de gases desprendidos	m_g	

Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)

1.12 Operacionalización de las variables

TABLA 1.2: OPERACIONALIZACIÓN DE LAS VARIABLES

Variables	Símbolo	Dimensiones	Escalas	Técnicas	Instrumentos
Tamaño de las esferas	r	mm		Selección	Calibrador
Granulometría	M	mm	De intervalo	Tamizado	Tamizador vibratorio
Concentración de los metales nobles	$[M_1]$ $[M_2]$	Moles/litro	De razón	XRF	Analizador XRF
Concentración de los ácidos	$[X_1]$ $[X_2]$	Moles/litro	De razón	Medición de pH	pH metro
Tiempo de digestión	t_d	Min	De intervalo	Medición directa	Cronometro
Temperatura de secado	T_c	°C	De razón	Medición directa	Termómetro
Peso y fracciones seca	W X_1 X_2	Gramos	De razón	Pesado	Balanza analítica
Moles de gases desprendidos	m_g	Moles	De razón	Desalojo de fluido	Balanza analítica.

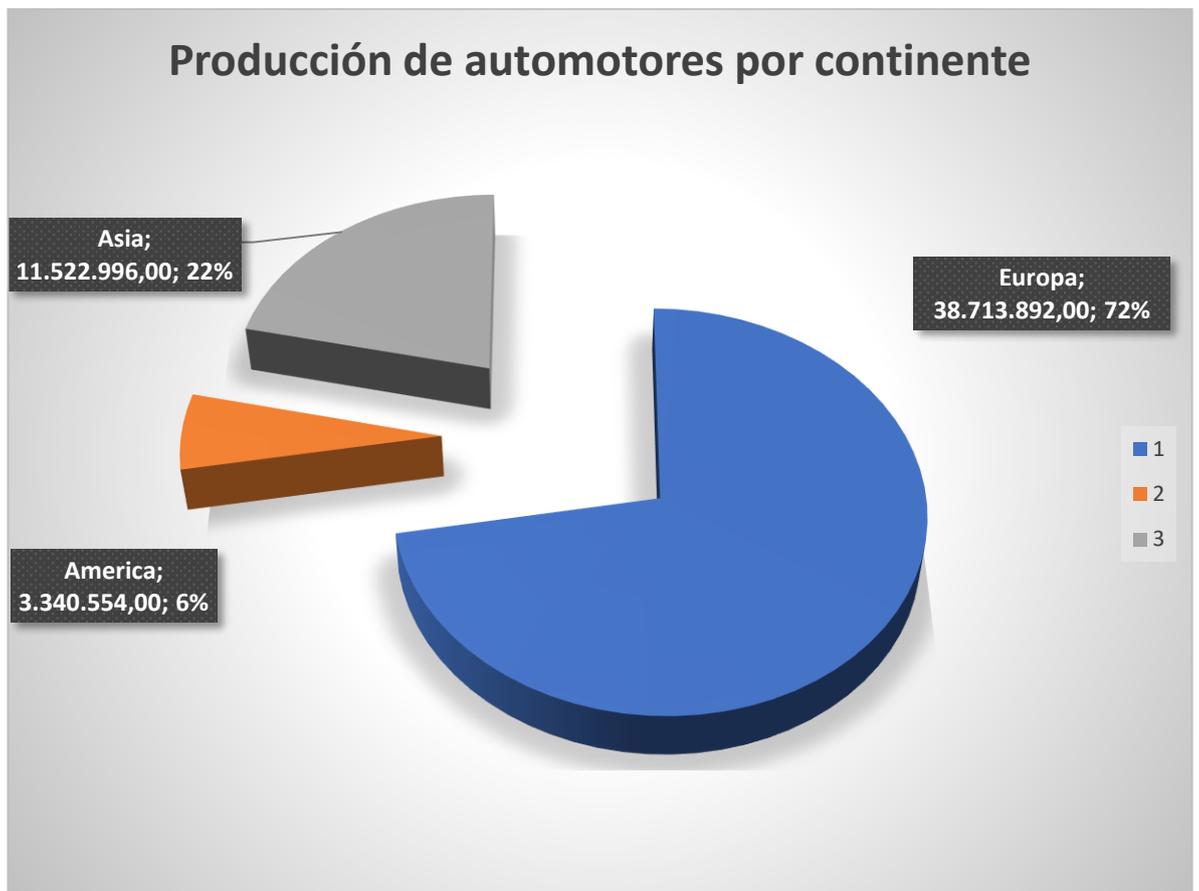
Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)

CAPÍTULO 2

2.1 Antecedentes de la investigación

Uno de los criterios por el cual el proyecto de investigación a desarrollarse es la disponibilidad de la materia prima (catalizadores agotados ver figura 1 en anexo 1) a nivel nacional e internacional para lo cual presentamos la siguiente tabla.

GRÁFICA 2.1: NÚMERO DE AUTOS FABRICADOS POR REGIÓN



Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)

Para una descripción más detallada de este gráfico remítase al anexo 2 donde se encuentra una descripción de unidades automotrices fabricadas por país.

2.2 Expectativa de recuperación de metales preciosos por principales productores automotrices del mundo.

Con esta tabla queremos indicar que Ecuador a pesar de no ser un rubro significativo con respecto a los países industrializados si es un valor representativo a nivel local por lo cual es digno de hacer una inversión para implementar una industria de recuperación de metales preciosos.

TABLA 2.1 EXPECTATIVAS DE RECUPERACIÓN EN DÓLARES

Países	Unidades fabricadas	Unidades vendidas	Expectativa de recuperación (Kg)	Expectativa de recuperación (\$)
Alemania	5'907.548	3'356.718	20.14	751'101.16
China	23'722.890	23'491.893	140.95	5''256'589.30
España	2'402.978	987.281	5.92	220'780.48
Reino Unido	1'598.879	2'843.025	17.058	636'161.052
Ecuador	24.322	113.812	0.68	25'359.392
1 kg= 32.15 t oz; 1oz troy = \$1160 (Febrero 2017) (OroyFinanzas.com, 2016)				

Fuente: (ANAC, 2016)

Parque automotor de España

El parque total de vehículos en España cerró el pasado ejercicio con un volumen total de 27,76 millones de unidades, lo que supone un aumento del 0,5% en comparación con el año anterior y se convierte en la primera subida desde 2012, según se recoge en la Memoria Anual 2014 de la Asociación Española de Fabricantes de Automóviles y Camiones (Anfac).

Este documento, que recoge datos de la Dirección General de Tráfico (DGT), pone de manifiesto que en 2014 se incrementó el volumen de vehículos circulantes en España, después de la caída del 1,2% contabilizada en 2013 y del 0,4%, de 2012. (Ecomotor, 2015)

Parque automotor de China

El parque automotor de China aumentó el pasado año en un 15%, hasta 100 millones de coches, superando por primera vez el número de las motos, informó el Ministerio chino de Seguridad Pública. (Sputnik, 2014)

El parque automotor de China aumentó el pasado año en un 15%, hasta 100 millones de coches, superando por primera vez el número de las motos, informó el Ministerio chino de Seguridad Pública. Más de la mitad de los vehículos matriculados – 61 millones – son propiedad de particulares. La capital china, Pekín, tiene 4,7 millones de coches matriculados, lo que la sitúa por delante de las demás ciudades del país. (Sputnik, 2014)

Parque automotor Ecuador 2015

Las cifras del parque automotor Ecuador para el año 2014 fueron las siguientes: En el 2014 el parque automotor creció en un 3,17%. Hasta el mes de agosto de 2014, el comportamiento de las ventas tuvo el mismo proceder que en el año 2013, y en septiembre se dio un crecimiento atípico de los vehículos livianos de uso particular. Este crecimiento también se debió a que en el segundo semestre de 2013 hubo una desaceleración de la demanda que permitió que se contara con un inventario final que se sumó a la oferta total del 2014. (MarketWatch, 2015)

Segmentando por provincias, de las ventas de 119120 vehículos comercializados en el 2014, se pudo concluir que el 33,63% de ventas se las realizó en Pichincha, el 22,57% en Guayas, el 5,41% en Tungurahua, el 7% en Azuay, el 5,34% en Manabí, el 3,18% en Imbabura y el 22,87% restante en las demás provincias. Este porcentaje de ventas se ha mantenido similar respecto al año 2013. (MarketWatch, 2015)

Según el tipo de demanda de vehículos el 42,03% corresponde a automóviles, cuya petición disminuyó en 1% respecto al 2013, el 24,62% corresponde a camionetas, el 10,87% corresponde a SUB, el 9,15% a camiones, el 8,16% a Jeep y el 5,17% restante a otras clases de vehículos. (MarketWatch, 2015)

El 48% de la demanda nacional fue atendido con vehículos importados. Se registró un incremento del 2,35% en las importaciones. Trayendo en el 2014 un total de 57093 unidades. Los principales países de origen de los vehículos vendidos en el 2014 son: Corea del Sur con una participación del 24,08%, Japón con 14,52%, México con 12,37%, China popular con 11,16%, Colombia con 10,50%, Estados Unidos con 7,09%, Tailandia con 4,40%, India con 3,52%, Brasil con 2,89%, Alemania con 2,11%, y resto de países con una participación más baja. (MarketWatch, 2015)

Con esta tabla obtenemos datos del número total de vehículos circulando a nivel nacional y nos da un estimado de la cantidad de catalizadores agotados disponibles.

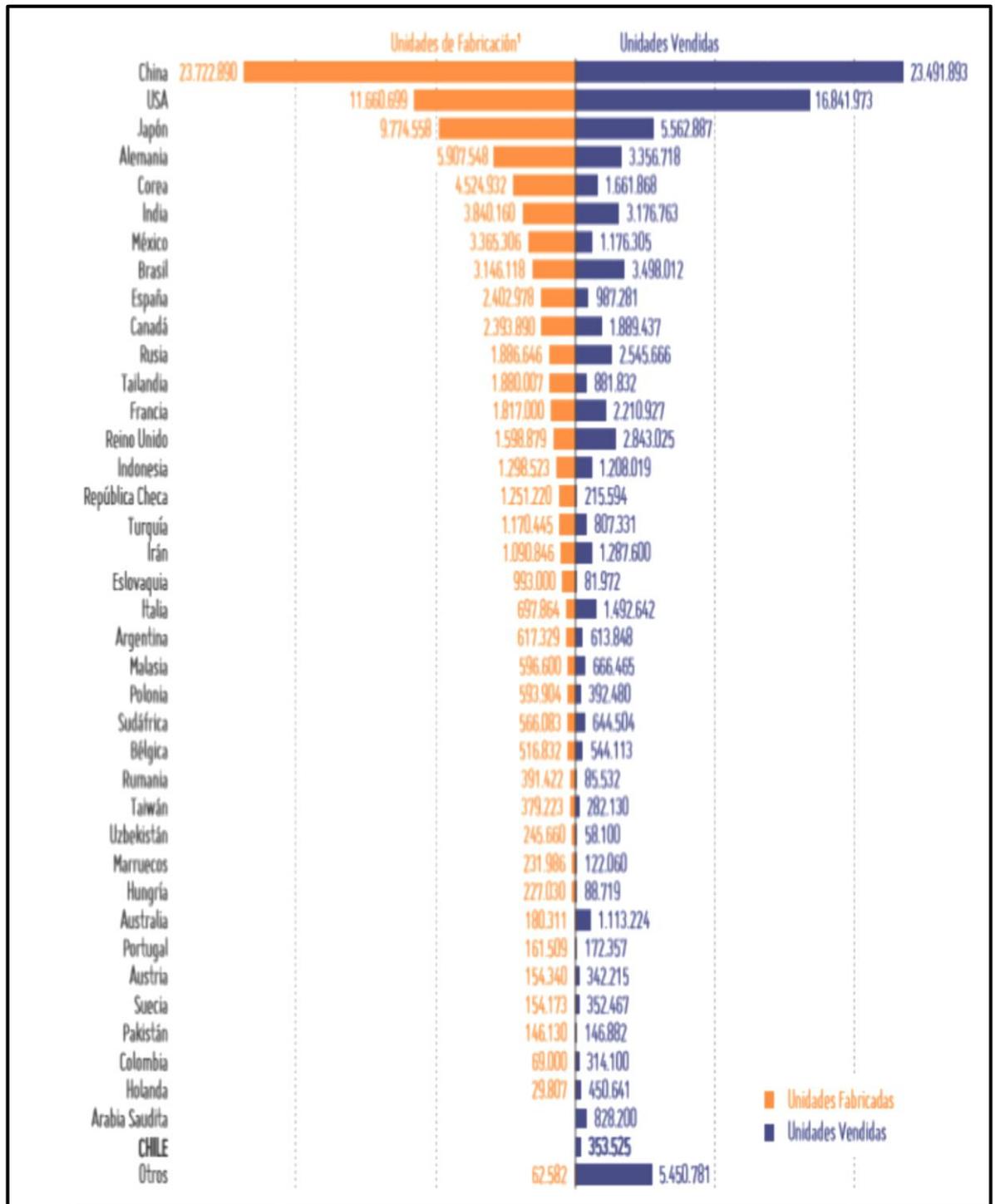
TABLA 2.2 DATOS DEL PARQUE AUTOMOTOR DEL ECUADOR

DATOS GENERALES	
Ventas totales	113812
Variación 13/14	-6,29%
Unidades fabricación	34322
Variación fabricación	
Parque automotor	2185035
Población	15740000
Taza motorización	8,1
Variación del PIB	3,60%

Fuente: (ANAC, 2016)

Esta grafica 2.2 muestra un estimado de la cantidad de materia prima (catalizadores agotados) disponibles a nivel mundial comparando las unidades fabricadas con unidades vendidas.

GRÁFICO 2.2: UNIDADES AUTOMOTRICES FABRICADAS Y VENDIDAS A NIVEL MUNDIAL



Fuente: (ANAC, 2016)

2.3 Métodos disponibles para la recuperación de metales preciosos

PRECIPITACIÓN ELECTROLÍTICA

Básicamente, este proceso consiste en recuperar el metal desde una solución de lixiviación debidamente acondicionada (solución electrolito), y depositarlo en un cátodo, utilizando un proceso de electrólisis. (Codelco, 2012)

Para ello se hace circular a través de la solución electrolito, una corriente eléctrica continua de baja intensidad entre un ánodo (la solución misma) y un cátodo. De esta manera, los iones del metal de interés (cationes) son atraídos por el cátodo (polo de carga negativa) depositándose en él, y las impurezas quedan disueltas en el electrolito y también precipitan en residuos o barros anódicos. (Codelco, 2012)

Etapas de recuperación de metales preciosos mediante precipitación electrolítica de desechos electrónicos



Fuente: (BAENA, 2011)

REDUCCIÓN OXÁLICA

Consiste en la precipitación y recuperación del metal preciso reduciéndolo usando ácido oxálico, después que la reacción química ha culminado, los licores son dejados sedimentar durante varias horas, y la solución sobrenadante es sifoneada, quedando como sedimento los cloruros donde se contiene el metal precioso.

Estos se precipitan selectivamente separándolo de las impurezas que lo pueden estar acompañando.

ETAPAS DE EXTRACCIÓN DE METALES PRECIOSOS USANDO ACIDO OXÁLICO



Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)

PIRO METALÚRGICA

Se emplean procesos para obtención y refino o refinación de metales utilizando calor, como en el caso de la fundición.

El rango de temperaturas suele superar los 950 °C.

Para mantener la temperatura a la que el proceso se lleva a cabo, la mayoría de los procesos piro metalúrgicos requiere aporte de energía. Esta energía la proporciona generalmente la reacción exotérmica de alguna variedad de carbón, como el coque, o la energía eléctrica.

La piro metalurgia se emplea mucho porque es más rápida y puede procesar grandes cantidades de mineral. (Schafer, 2013)

La piro metalurgia utilización del calor para convertir el mineral primeramente a un óxido (tostación) y posteriormente al metal deseado (reducción).

TOSTACIÓN: Calentamiento del mineral en presencia de aire, para producir el óxido del metal correspondiente.

REDUCCIÓN: Reacción el óxido del metal con un agente reductor químico como CO o H₂, para obtener el metal. (Quiroga, 2012).

La piro metalurgia se basa en las sustituciones de desplazamiento que pueden sufrir los metales, para saber si pueden ocurrir se debe ver la actividad de los metales. (Quiroga, 2012)

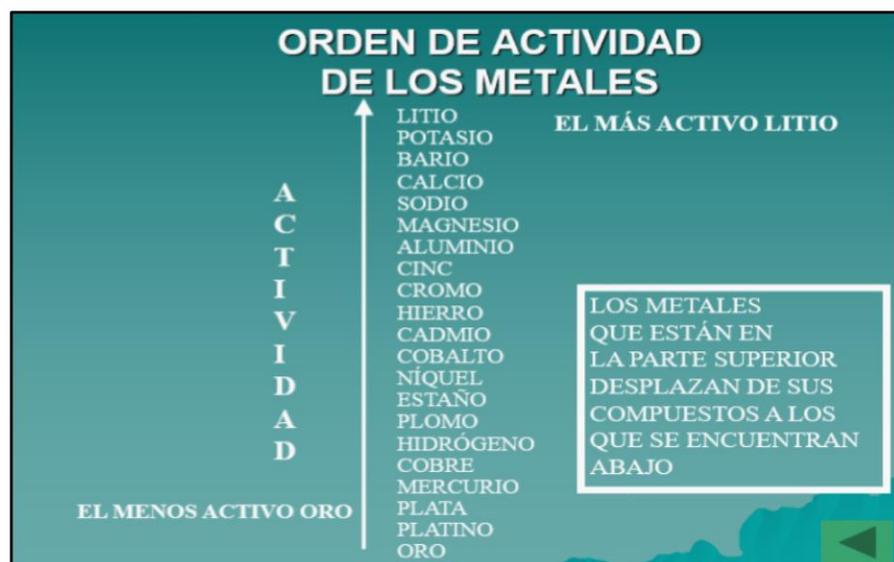
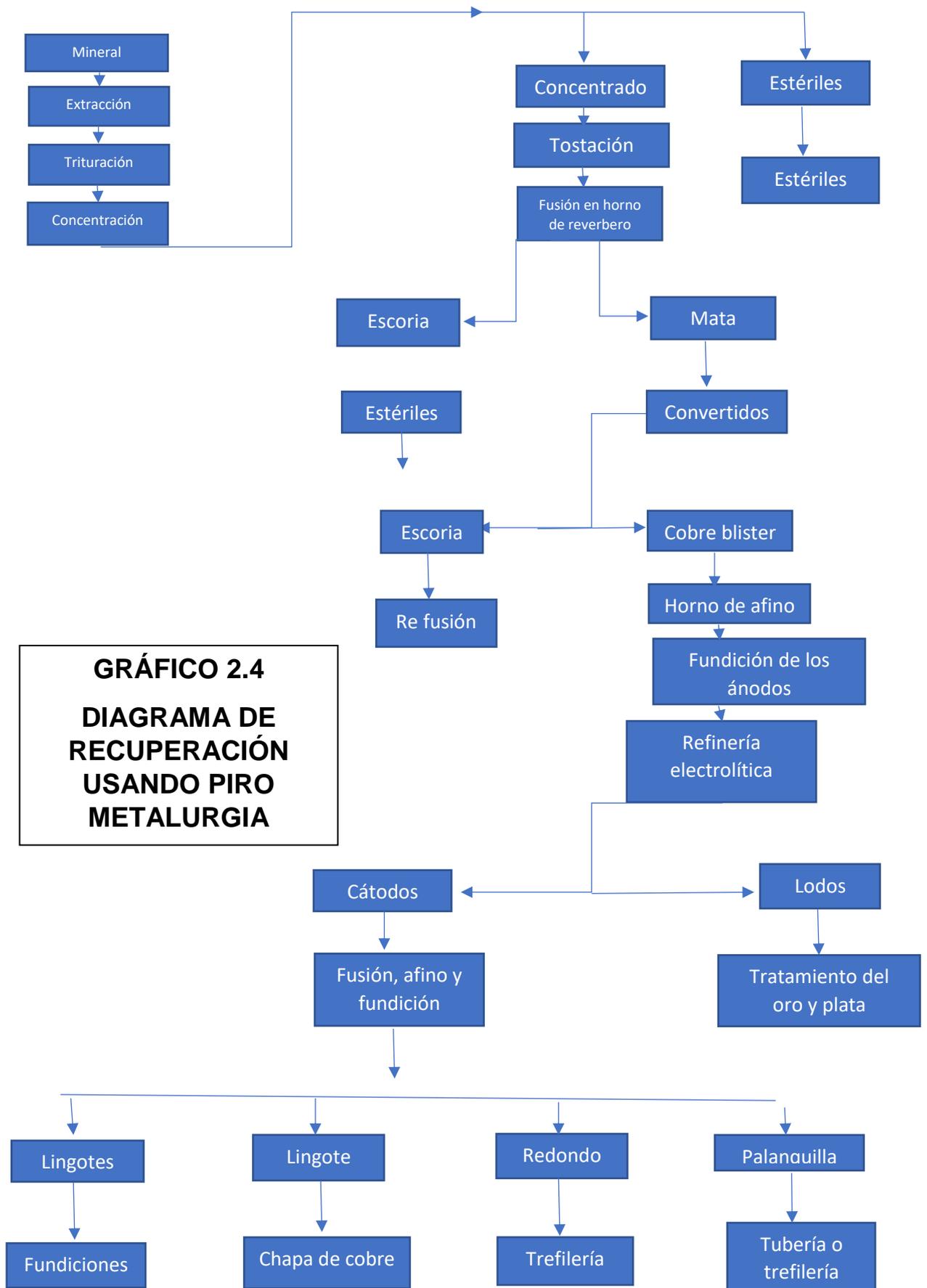


GRÁFICO 2.3 ACTIVIDAD DE LOS METALES

Fuente: (Quiroga, 2012)



**GRÁFICO 2.4
DIAGRAMA DE
RECUPERACIÓN
USANDO PIRO
METALURGIA**

Fuente: (Schafer, 2013)

2.4 Marco teórico

ANTECEDENTES

En el Ecuador no se ha llevado a cabo hasta la actualidad la recuperación de los metales preciosos de catalizadores agotados (ver figura 2 en anexo 1) en forma de esponja de platino, paladio, rodio porque existe el conocimiento generalizado de que el proceso es peligroso para el ambiente y nocivo para la salud. De hecho, estas afirmaciones son ciertas ya que como productos gaseosos se obtienen cloro, óxidos de nitrógeno, amoníaco que si no se controlan pueden fácilmente escapar a la atmosfera; como productos intermedios se obtiene sales de platino, paladio, rodio que se conocen que son dañinos para la salud.

El reciclado de metales es cada vez más necesario con base a su menor disponibilidad en la naturaleza y su creciente demanda a nivel mundial. Dentro del vasto número de metales de uso común en ingeniería, los pertenecientes al grupo del platino Pt, Pd, Rh, son de gran interés, debido a su escasez en la naturaleza y su creciente aplicación en la preparación de catalizadores para convertidores catalíticos automotrices (CCAs)¹. Los CCAs son dispositivos empleados para transformar y/o convertir gases tóxicos, tales como, CO, a CO₂ y, los óxidos nitrosos, a N₂, en el sistema de escape de los automóviles. Este metal precioso se recupera mediante la digestión de los CCAs en agua regia que es una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico, esta agua fuerte es una de los pocos reactivos capaz de disolver los metales de esta familia. (B. Gudiño-Guzman, 2010)

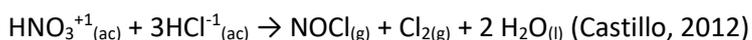
El **agua regia** (ver figura 3 en anexo 1) es uno de los pocos reactivos que son capaces de diluir el oro, el platino y el resto de los metales preciosos. Aunque el agua regia disuelve dichos metales, ninguno de sus ácidos constituyentes puede hacerlo por sí solo. El ácido nítrico, es un potente oxidante, que puede disolver una cantidad minúscula (prácticamente indetectable) de platino, formando iones de platino. El ácido clorhídrico, por su parte, proporciona iones cloruro, que reaccionan con los iones de platino, sacando el platino de la disolución. Esto permite que siga oxidándose el platino, por lo que el platino acaba disolviéndose. (Chang, 2015)

El agua regia es un disolvente poderoso debido al efecto combinado de los iones H⁺, NO₃⁻, y Cl⁻ en disolución. Los tres iones reaccionan con los átomos del platino para formar agua,

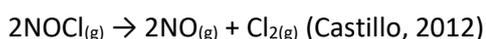
¹ CONVERTIDORES CATALÍTICOS AUTOMOTRICES

óxido nítrico o monóxido de nitrógeno (NO) y el ion estable PtCl_4^- , que permanece en disolución. (Chang, 2015)

A la mezcla de ácido clorhídrico concentrado y ácido nítrico concentrado, se producen reacciones químicas. Estas reacciones dan como resultado los productos volátiles cloruro de nitrosilo y cloro como se evidencia por la naturaleza fumante y el color amarillo característico de agua regia. A medida que los productos volátiles escapan de la solución, el agua regia pierde su potencia. (Castillo, 2012)



Cloruro de nitrosilo se puede descomponer aún más en óxido nítrico y cloro. Esta disociación es de equilibrio limitado. Por lo tanto, además de cloruro de nitrosilo y el cloro, los humos más de agua regia contienen óxido nítrico. (Castillo, 2012)

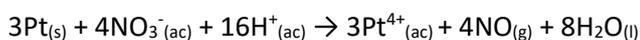
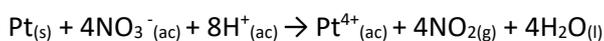


Dado que el óxido nítrico reacciona fácilmente con la atmósfera de oxígeno, los gases producidos también contienen dióxido de nitrógeno, NO_2 . (Castillo, 2012)

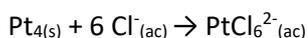


Disolución de metales preciosos

Ecuaciones similares pueden ser escritas para el platino. Como con el oro, la reacción de oxidación se puede escribir, ya sea con óxido nítrico o dióxido de nitrógeno como producto de óxido de nitrógeno. (Castillo, 2012)

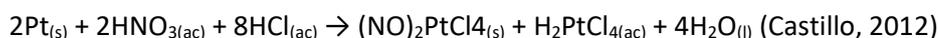


El ion platino oxidado a continuación, reacciona con los iones de cloruro que resulta en el ion cloroplatinato. (Castillo, 2012)

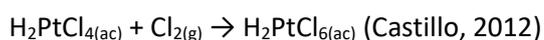


Las reacciones iniciales producen una mezcla de ácido cloroplatinico (H_2PtCl_4) y cloruro de nitrosoplatinico ($(\text{NO})_2\text{PtCl}_4$). El cloruro de nitrosoplatinico es un producto sólido. Si se desea

la disolución completa del platino, repetidas extracciones de los sólidos residuales con ácido clorhídrico concentrado deben ser realizada. (Castillo, 2012)

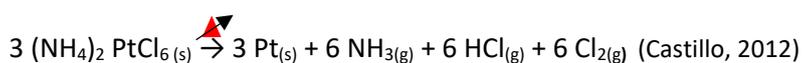
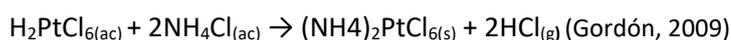


El ácido cloroplatinoso se puede oxidar al ácido cloroplatínico por saturación de la solución con cloro mientras se calienta. (Castillo, 2012)



Disolución de sólidos de platino en agua regia era el modo de descubrimiento para los metales más densos, iridio y osmio, ambos de los cuales se encuentran en el mineral de platino y no se disuelven por el ácido, en lugar de recogerla sobre la base del recipiente. (Castillo, 2012)

Como una cuestión práctica, cuando los metales del grupo del platino se purifican a través de la disolución en agua regia (comúnmente asociado con MGP). El platino en el filtrado (ver figura 4 en anexo 1), se encuentra como hexacloroplatinato (VI), se convierte en hexacloroplatinato de amonio mediante la adición de cloruro de amonio. Esta sal de amonio es extremadamente insoluble, y puede separarse por filtración. Ignición (calor fuerte) lo convierte en metal platino: (Castillo, 2012)



Hexacloroplatinato sedimentada (IV) se reduce con elemental de zinc, y un método similar es adecuado para la recuperación de pequeña escala de platino a partir de residuos de laboratorio. (Castillo, 2012)

2.3 MARCO CONTEXTUAL

2.3.1 EVOLUCIÓN DEL MERCADO

La Estadística de Comercio Exterior de España no discrimina los minerales de metales preciosos (con excepción de los de plata), ni las cenizas y lodos electrolíticos de estos

metales, por lo que, a falta de mayores precisiones, los correspondientes intercambios comerciales se han incluido en el balance de aquel metal.

Tampoco diferencia los metales preciosos en estado coloidal (excepto plata), pero sí identifica algunos compuestos de platino, el platino, paladio y rodio brutos y sus manufacturas, y el conjunto de iridio, osmio y rutenio.

Pt-I, que arrojaron un déficit global para el conjunto de los metales del grupo del platino de 179 Millones de pesetas, mejorando sustancialmente el habido en 1994 (- 467,7 Millones de pesetas).

El platino supuso el 64% de las compras totales, seguido por el paladio (33,4%), el rodio (2,6%) y los restantes elementos del grupo (iridio, osmio, rutenio), con sólo el 0,07%. Las partidas más importantes en razón de su valor fueron las de platino bruto (37,7%), semielaborados de paladio (23,1%), desperdicios y residuos de platino (11,4%) y paladio bruto (10,3%). El platino bruto se adquirió en el Reino Unido (60,6%), Suiza (12%), Argentina (11,4%), Francia (8,2%) y otros (7,8%; Italia y Sudáfrica); los semielaborados de paladio, principalmente en Alemania (63,9%), Suiza (29,6%) y Estados Unidos (3,2%); los desperdicios de platino, en Colombia (40,8%), México (23,8%), Chile (17,6%), Costa Rica (10,4%), Perú (3,1%) y otros (4,3%), y el paladio bruto, en Reino Unido (51%), Estados Unidos (17,1%), Suiza (11,2%), Alemania (9,8%) y otros (10,9%; Rusia, Sudáfrica).

En cuanto a las exportaciones, las partidas más significativas fueron las de desperdicios y residuos de platino (49,3%), platino bruto (25,1%) y paladio semielaborado (19,2%). Los primeros se destinaron al Reino Unido (98,7%) y Alemania (1,3%), mientras que el segundo se vendió en Francia (83,5%) y Reino Unido (16,5%), y el paladio trabajado, en Reino Unido (79,4%), Alemania (15,5%) y el 5,1% restante en Argentina, Suiza y Andorra. (Instituto Geológico y Minero de España, 2015).

2.3.2 DESARROLLOS EN EL EXTERIOR

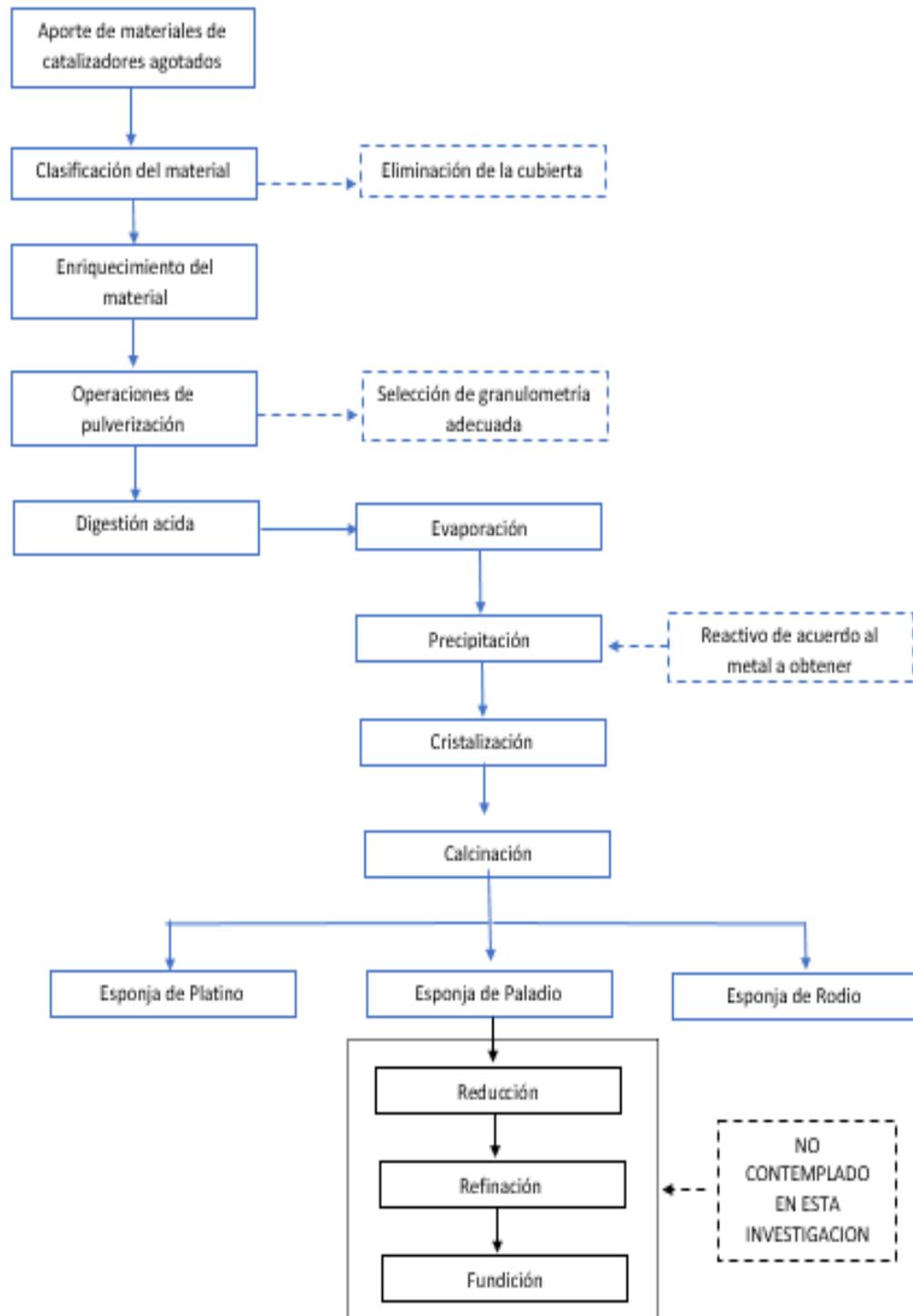
Estas son algunas de las empresas más importantes en el mundo por orden de tamaño (esto es toneladas de catalizador procesado) dedicadas a la recuperación de metales preciosos (platino, paladio y rodio):

TABLA 2.3 PROCEDENCIA DE EMPRESAS RECUPERADORAS DE METALES PRECIOSOS

NOMBRE DE LA EMPRESA	PAIS DE PROCEDENCIA
ALAMOST GOLD INC.	CANADA
MRT (Metals Recovery Technology Inc.)	ESTADOS UNIDOS
Colorado School of Mines	ESTADOS UNIDOS
STILLWATER Mining Company	ESTADOS UNIDOS
KRASTSVETMET	RUSIA
ENDEAVOUR SILVER	CANADA
RSW (Rochester Silver Works)	ESTADOS UNIDOS
Silver Falcon Mining Enc.	ESTADOS UNIDOS
COLT refining recycling	ESTADOS UNIDOS
JM (Johnson Mathey)	UK

Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)

GRÁFICA 2.5 DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO USADO POR EMPRESAS RECUPERADORAS DE METALES PRECIOSOS EN EL EXTERIOR



Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)

Descripción del proceso

1. *Aporte de materiales de catalizadores agotados:* Esta primera parte del proceso consiste en la recolección o adquisición de los catalizadores agotados en su cubierta.
2. *Clasificación del material:* En esta etapa se elimina la cubierta metálica que cubre al catalizador ya que ésta cubierta no tiene uso en el proceso.
3. *Enriquecimiento del material:* En esta etapa se procede a la acumulación de catalizador, eliminación de suciedad (hollín) o algún contaminante (azufre) que puedan intervenir de forma negativa en el proceso de recuperación de los metales preciosos.
4. *Operaciones de pulverización:* Se procede a disminuir el tamaño del catalizador a una granulometría adecuada para aumentar la superficie de contacto con los ácidos y realizar más eficientemente el proceso.
5. *Digestión acida:* La lixiviación de los metales preciosos adheridos al panel cerámico del catalizador, estos quedan en la solución a manera de cloruros en forma de iones complejos.
6. *Evaporación:* Se reduce el lixiviado en donde se encuentran los metales preciosos a una solución más concentrada evaporando el agua de dicha solución.
7. *Precipitación:* Se precipita las sales de los metales preciosos usando los precipitantes adecuados para cada metal (en caso del platino se usa el cloruro de amonio).
8. *Cristalización:* Se evapora mucha de la fase líquida de la solución para la formación de los cristales de hexacloruro de platino amonio.
9. *Calcinación:* Aplicación de calor fuerte en los cristales de hexacloruro de platino amonio para formar la esponja de platino.
10. *Esponja de Platino, Paladio, Rodio:* Platino, paladio o rodio contenidos en una red esponjosa después de la eliminación del cloro y el amonio.

No contemplado en el proyecto

1. *Reducción*: Proceso pirolítico usando soplete de hidrogeno para la reducción de esponja a platino, paladio, rodio metálico.
2. *Refinación*: Proceso electrolítico mediante el uso de electricidad en solución acuosa para la purificación de los metales preciosos.
3. *Fundición*: Elaboración de los lingotes mediante el uso de calor en un horno eléctrico o soplete.

2.3.3 Marco legal

En cuanto al manejo y manipulación de los líquidos peligrosos como el ácido clorhídrico y el ácido nítrico las normas **INEN 2266 y 2288** hacen recomendaciones generales en cuanto a su manipulación para mayor detalle nos remitimos al anexo 2 donde se encuentran las normas completas.

En cuanto al manejo de los gases producidos, las Normas Ecuatorianas no contemplan su manejo por no existir industrial alguna dedicada a la recuperación de metales preciosos. Para esto solo nos remitiremos a las fichas de seguridad de los gases producidos (cloruro de hidrogeno, cloruro de amonio, ácido nítrico, monóxido de nitrógeno y dióxido de nitrógeno) en el anexo II.

CAPÍTULO 3

3.1 Tipo de Investigación

El tipo de investigación usada en el siguiente trabajo de titulación es experimental, se centra a lo siguiente: exploración experimental cualitativo-cuantitativo manipulando las variables que dependen del proceso para controlar por tiempo y maduración de la oxidación de la parte experimental.

3.2 Diseño de la investigación

- Revisión bibliográfica
- Evaluación de las técnicas y métodos
- Método seleccionado
- Experimentación
- Aplicación de estadística
- Conclusiones y recomendaciones
- Experimentación no empírica

3.3 Método aplicado

TABLA 3.1: COMPARACION DE METODOS RECUPERATIVOS DE METALES PRECIOSOS DE CATALIZADORES					
METODO	DESCRIPCION	FORTALEZA	OPORTUNIDADES	DEBILIDADES	AMENAZAS
Precipitación electrolítica	Consiste en recuperar el metal desde una solución de lixiviación debidamente acondicionada (solución electrolito), y depositarlo en un	Selectividad del proceso a fin a cada metal precioso que se quiere obtener.	Mercado nacional no explotado.	Costo de electrodo, generación de gases no deseados.	El estado implemente una industria igual y de mayor capacidad.

	cátodo, utilizando un proceso de electrólisis.				
Digestión ácida	Consiste en la disolución de la sustancia de interés en una solución de ácidos para luego ser recuperados.	Precipitación selectiva del metal precioso a separar.	Mercado nacional no explotado.	Precio de los metales preciosos dependen del mercado exterior	El estado implemente una industria igual y de mayor capacidad.
Reducción oxálica	Consiste en la oxidación y reducción del material a interés en medio ácido usando otros precipitantes.	Reducidos costos de materias reactivos.	Mercado nacional no explotado.	Reducido campo de acción, no puede aplicarse a todos los metales de interés, producción vapores peligrosos.	El estado implemente una industria igual y de mayor capacidad.
Piro metalurgia	Aplicación de altas temperaturas para separación de los metales de la cerámica.	Buenos porcentajes de recuperación entre 80% y 95%	Mercado nacional no explotado.	Alto costo energético y monetario.	El estado implemente una industria igual y de mayor capacidad.

Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)

La recuperación de metales preciosos en nuestro país no se realiza con ninguno de los métodos anteriormente expuestos dedicándose solamente a la recolección, clasificación y exportación de los catalizadores como materia prima para el extranjero.

Esto nos da la libertad de escoger un método que nos parezca conveniente en cuanto a seguridad ambiental y de proceso. En el caso de este trabajo se seleccionó una forma que no ha sido desarrollada como trabajo de titulación.

3.3.1 ANÁLISIS DEL MÉTODO SELECCIONADO

El proceso fue escogido ya que este campo en la actualidad en nuestro país no es explotado, la variación del método original que hemos desarrollado nos permite usar ácidos de concentración comercial que se puede adquirir fácilmente sin entrar en conflicto con las leyes vigente en el país.

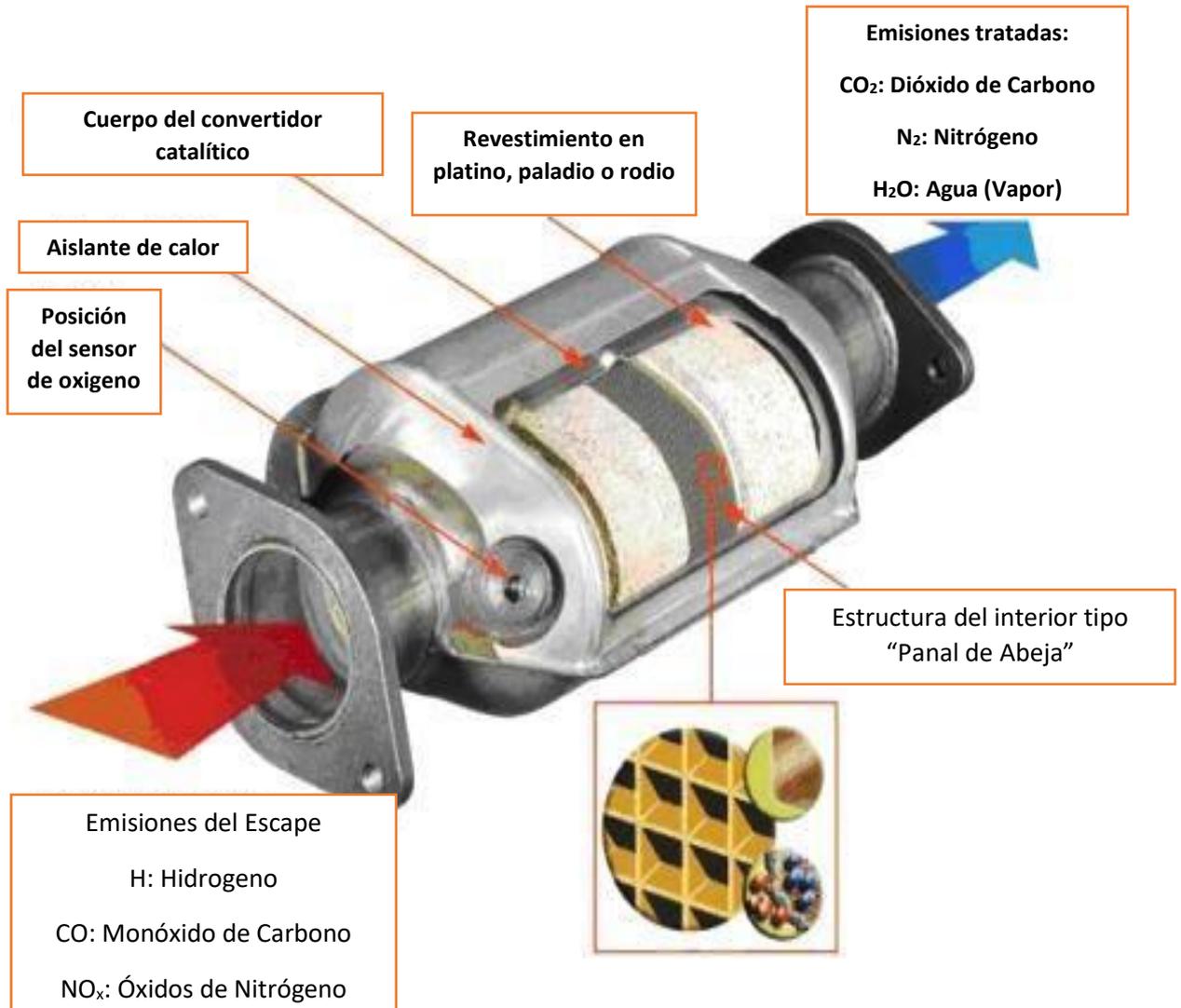
A diferencia de los otros métodos, la alta ventaja de la selectividad que nos permite recuperar cada metal que se encuentra en la disolución una vez que se digiere el catalizador no solamente los metales preciosos sino otros que se puedan encontrar presentes.

Cabe recalcar que el costo energético es relativamente bajo, la producción de gases contaminantes es nula debido al tratamiento usado y los equipos no tienen un costo elevado en comparación al piro metalúrgico o la precipitación electrolítica, y, comparando con la reducción oxálica podemos aplicarlo a una variedad más grande de metales.

Otra razón de que se escogiera este método es debido a que los metales preciosos se recuperan a muy alta pureza o completamente puros por lo que sus precios de comercialización son muy elevados proporcionan grandes ganancias que hacen de esto un mercado muy importante.

3.3.2 Funcionamiento de un catalizador

GRÁFICA 3.1: PARTES PRINCIPALES DEL CATALIZADOR



Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)

3.4 Técnicas e instrumentos de Investigación

Para la concentración de los ácidos se usó el equipo de extracción Soxhlet el cual se encuentra en los laboratorios de la facultad de Ingeniería Química con una capacidad de 500 ml.

Para la medición del pH se utilizó un peachimetro de 3 cifras significativas de marca melhor que es encuentra en el laboratorio de biotecnología de la facultad de Ingeniería Química.

Para el análisis de muestra del catalizador tanto en el inicio y al final de la extracción se usó un analizador XRF marca Thermo Science modelo nitton xl2. Ver la figura 14 en el anexo 1.

3.5 Diseño del experimento

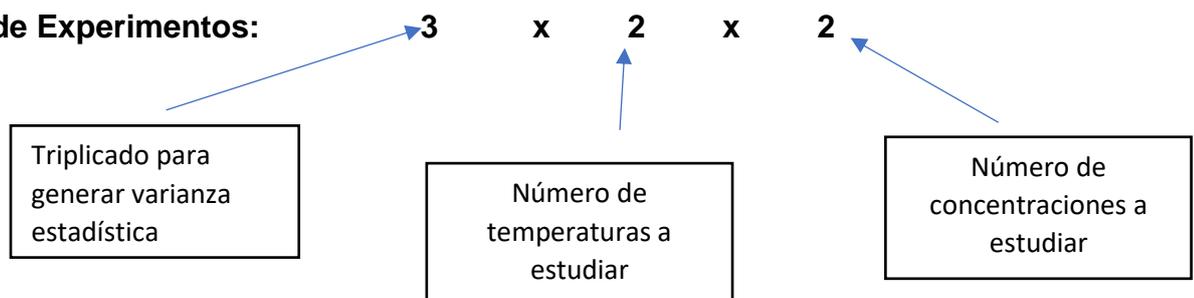
TABLA 3.2: VARIABLES EN EL DISEÑO DEL EXPERIMENTO

FACTORES	VARIABLES
Presión	1 atm
Temperaturas	80-120°C
Concentración	37%-68%

Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)

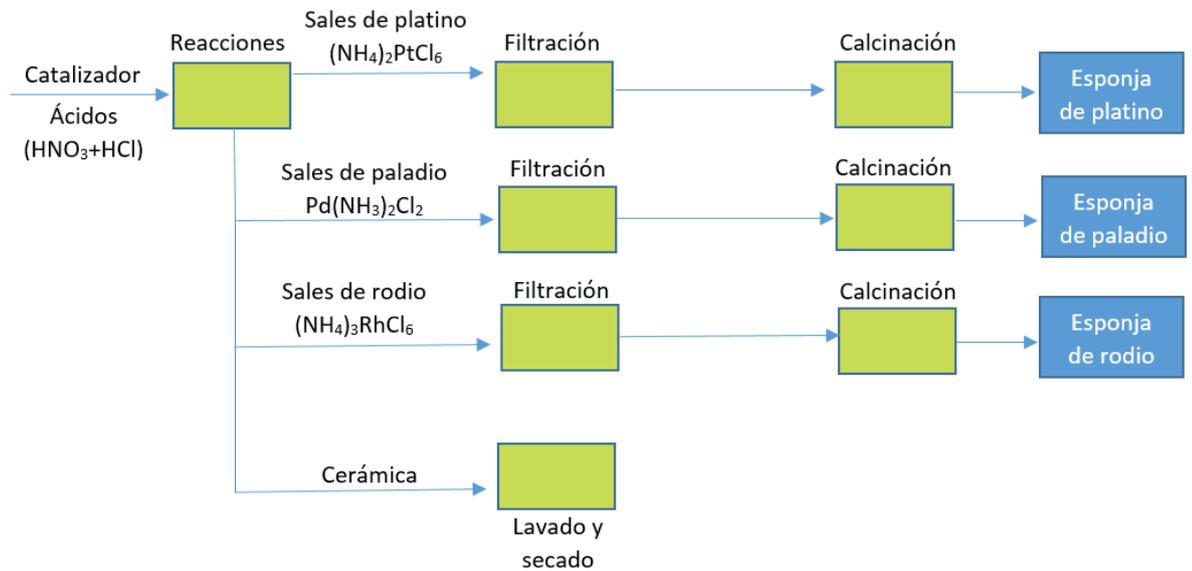
Calculo de numero de experimentos

de Experimentos:



de Experimentos: 12

GRÁFICO 3.2 DESCRIPCION DEL PROCESO PRINCIPAL PARA LA OBTENCION DE LAS DISTINTAS ESPONJAS



Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)

Balance de materia (con reacción química)

Muestra: 1000 gramos

Platino contenido: 1 gramo

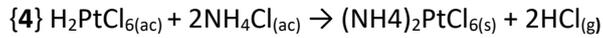
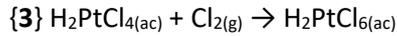
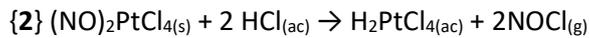
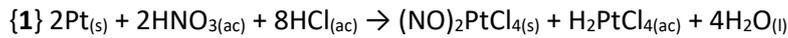
Cantidad de HCl 30%: 1.5 Litros

Cantidad de HNO₃ 68%: 0.5 Litros

Para preparar 1 litro de agua regia se usaron 4 partes de HCl al 30% y 1 parte de HNO₃ al 68%.

800 ml HCl al 30%

200 ml HNO₃ al 68%



$\text{PM}_{\text{HCl}} = 36.45 \text{ g/mol}$
g/cc

$\text{PM}_{\text{Pt}} = 195.08 \text{ g/mol}$

$\rho_{\text{HCl}(30\%)} = 1.149$

$\text{PM}_{\text{HNO}_3} = 61 \text{ g/mol}$
g/cc

$\text{PM}_{\text{NH}_4\text{Cl}} = 51.45 \text{ g/mol}$

$\rho_{\text{HNO}_3(68\%)} = 1.405$

Cantidad de platino en muestra de catalizador

$$3\text{g Pt} \times \frac{1 \text{ mol Pt}}{195.08 \text{ g Pt}} = 0.01537 \text{ moles Pt}$$

Cantidad de HCl estequiométricamente requerido:

$$0.01537 \text{ moles Pt} \times \frac{8 \text{ moles HCl}}{2 \text{ moles Pt}} = 0.061 \text{ moles HCl}$$

Según la ecuación {1}

Cantidad de HNO₃ estequiométricamente requerido:

$$0.01537 \text{ moles Pt} \times \frac{2 \text{ moles HNO}_3}{2 \text{ moles Pt}} = 0.01537 \text{ moles HNO}_3$$

Según la ecuación {1}

Cantidad a usar de HCl al 30%:

$$0.061 \text{ moles HCl} \times \frac{36.45 \text{ g HCl}}{1 \text{ mol HCl}} = 2.22 \text{ g HCl}$$

$$2.22 \text{ g HCl} \div 0.30 = 7.4 \text{ g HCl}$$

Concentración de HCl

48

Densidad del HCl al 30%

$$7.4 \text{ g HCl} \times 1.149 \frac{\text{g}}{\text{cc}} = 8.50 \text{ cc HCl}$$

Cantidad a usar de HNO₃ al 68%:

$$0.01537 \text{ moles HNO}_3 \times \frac{61 \text{ g HNO}_3}{1 \text{ mol HNO}_3} = 0.937 \text{ g HNO}_3$$

$$0.937 \text{ g HNO}_3 \div 0.68 = 1.3779 \text{ g HNO}_3$$

Concentración de HNO₃

$$1.3779 \text{ g HNO}_3 \times 1.405 \frac{\text{g}}{\text{cc}} = 1.9346 \text{ cc HNO}_3$$

Densidad del HNO₃ al 68%

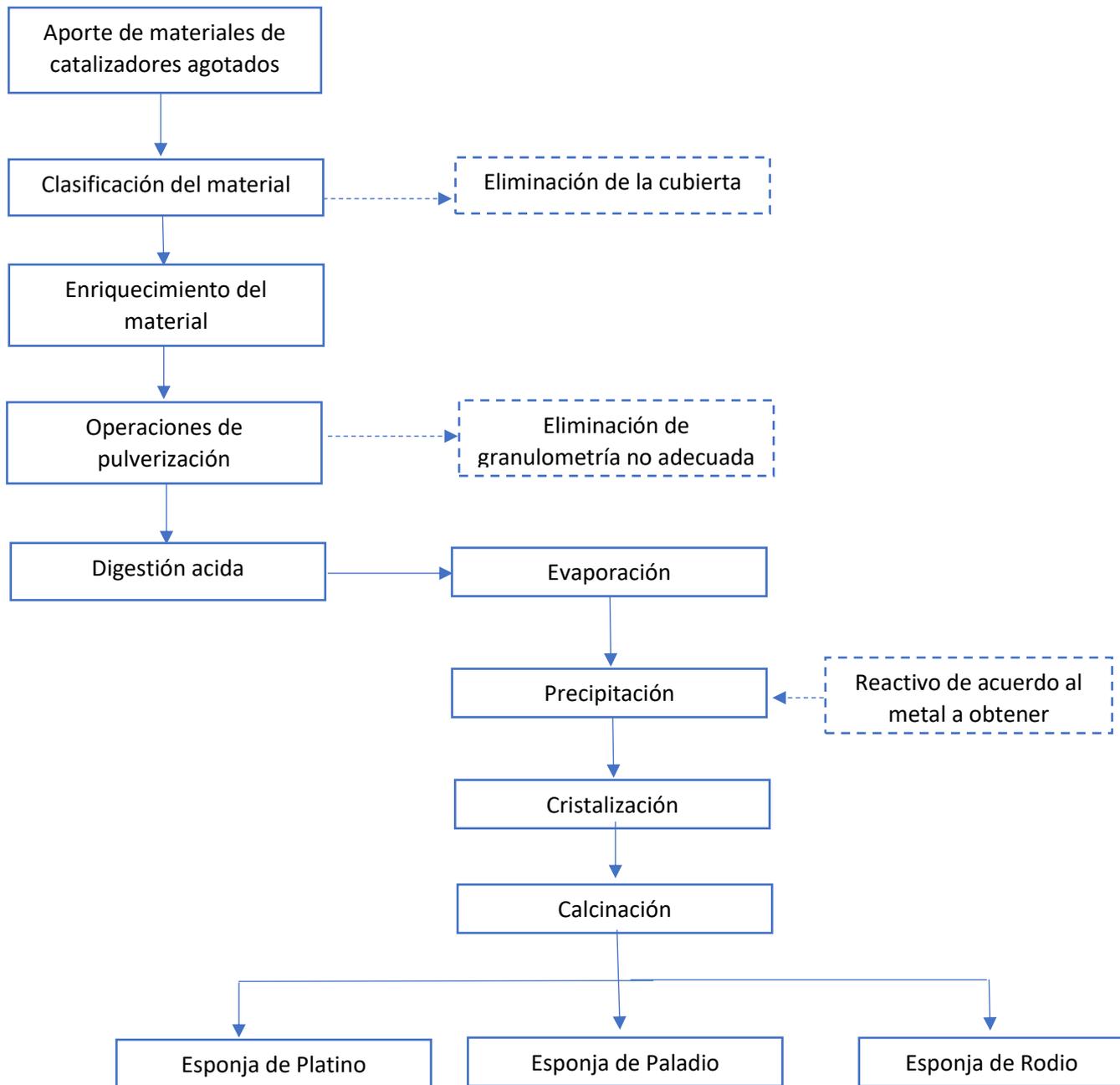
3.5.1 Planificación



Elaborado por: Boloña y Arteaga, 2017

3.5.2 Proceso de experimentación

GRAFICA 3.3: DESCRIPCIÓN GENERAL DEL PROCESO EXPERIMENTAL



Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)

3.5.2.1 Descripción del proceso

Aporte de materiales de catalizadores agotados: Esta primera parte del proceso consiste en la recolección o adquisición de los catalizadores agotados de automóviles de cualquier procedencia.

Clasificación del material: En esta etapa se elimina la cubierta metálica que cubre al catalizador ya que ésta cubierta no tiene uso en el proceso (ver figura 5 en anexo 1), luego se procede a clasificarlos de ser posibles por procedencia, esto es, por experiencia se conoce que los catalizadores de los autos de lujo son los que mayor cantidad de metales preciosos poseen. Después se encuentran los japoneses y luego los americanos.

Enriquecimiento del material: En esta etapa se procede a la acumulación de catalizador, eliminación de suciedad (hollín) o algún contaminante (azufre) que puedan intervenir de forma negativa en el proceso de recuperación de los metales preciosos.

Operaciones de pulverización: Se procede a disminuir el tamaño del catalizador a una granulometría adecuada para aumentar la superficie de contacto con los ácidos y realizar más eficientemente el proceso. Ya que una granulometría muy fina produce una acumulación de lodos. Para nuestro caso la granulometría adecuada esta entre los 0.8mm y 1mm.

Digestión acida: La lixiviación de los metales preciosos adheridos al panel cerámico del catalizador, estos quedan en la solución a manera de cloruros en forma de iones complejos $((\text{NH}_4)_2\text{PtCl}_6, \text{Pd}(\text{NH}_3)_2\text{Cl}_2, (\text{NH}_4)_3\text{RhCl}_6)$.

Evaporación: Se reduce el lixiviado en donde se encuentran los metales preciosos a una solución más concentrada evaporando el agua de dicha solución. Y cualquier otra sustancia que se haya formado que tenga una presión de vapor alta.

Precipitación: Se precipita las sales de los metales preciosos usando los precipitantes adecuados para cada metal; en caso del platino se usa el cloruro de amonio, en caso del paladio se usa Hidróxido de amonio y para el rodio se usa nitrito de amonio.

Cristalización: Se evapora mucha de la fase líquida de la solución para la formación de los cristales de hexacloruro de platino amonio, Di cloruro de paladio amoniaco y Hexacloruro de rodio y amonio.

Calcinación: Aplicación de calor fuerte en los cristales de hexacloruro de platino amonio, di cloruro de paladio amoniaco y hexacloruro de rodio amonio para obtener esponja de platino, paladio y rodio consecuentemente.

Esponja de Platino, Paladio, Rodio: Platino, paladio o rodio contenidos en una red esponjosa después de la eliminación del cloro en forma de gas molecular y el amonio como amoniaco.

3.5.2.2 RESULTADOS DE LAS ETAPAS DEL PROCESO

En las etapas 1 y 2 se trata de la recolección de la cerámica que contiene el catalizador para este caso, es el catalizador para un motor de 4600 cc con las dimensiones de los panales cerámicos de 8cm X 10cm X 15cm, 2 unidades; cuyo peso total fue de 1323 gramos.

En la etapa 3 el enriquecimiento por proceso de agitación se eliminó las impurezas generadas por la combustión, residuos metálicos por desgaste metálico interno del motor especificado (ver figura 6 en anexo 1).

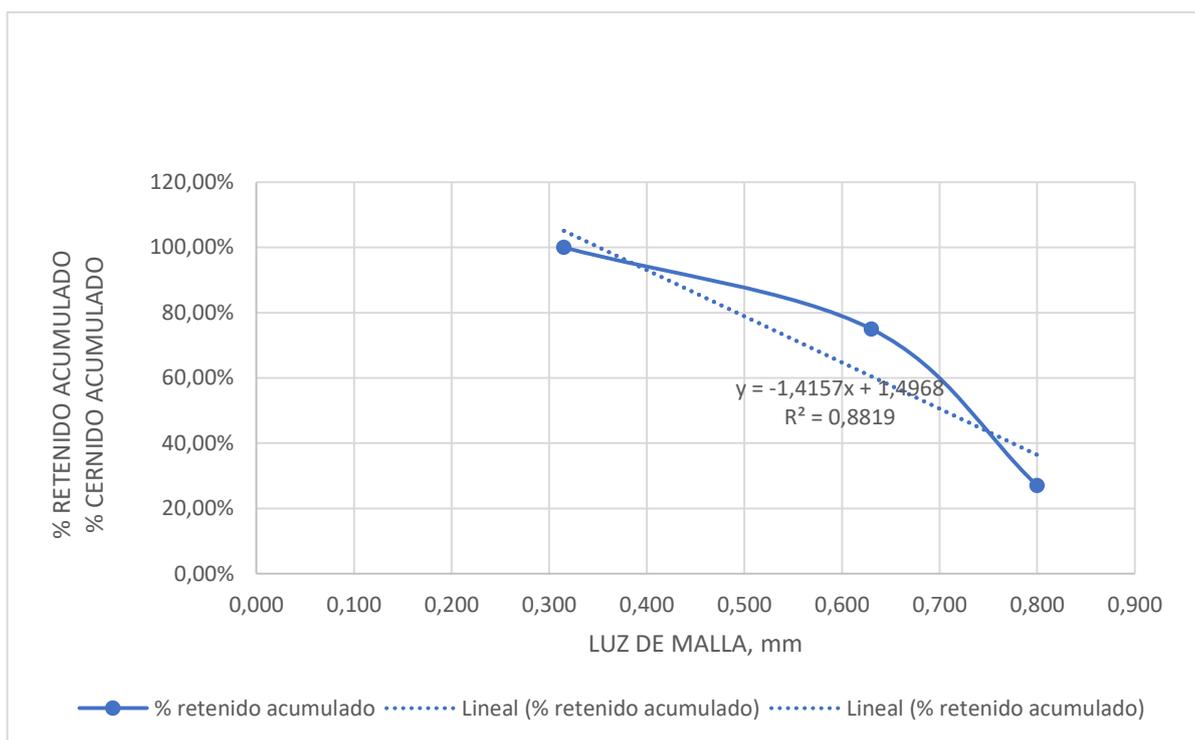
En la etapa 4 la molienda el objetivo se determinó la granulometría apropiada para el proceso, tratando de evitar las micro partículas para que estas no influyan en las reacciones posteriores a realizar. El método de obtención de la granulometría apropiada se la realizo con un molido de bolas con los siguientes resultados obtenidos (ver figura 7 y 8 en anexo 1).

TABLA 3.3: DATOS DE LA GRANULOMETRÍA

Tamiz	Tamaño de malla, mm	Peso retenido, g	% Peso retenido	% retenido acumulado	% cernido acumulado
1	4,000	0	0,00%	0,00%	100,00%
2	3,450	0	0,00%	0,00%	100,00%
3	2,500	0	0,00%	0,00%	100,00%
4	1,750	0	0,00%	0,00%	100,00%
5	1,250	0	0,00%	0,00%	100,00%
6	0,800	357,21	27,00%	27,00%	73,00%
7	0,630	635,04	48,00%	75,00%	25,00%
8	0,315	330,75	25,00%	100,00%	0,00%
		1323	100,00%		

Elaborado por: Arteaga y Boloña, 2017

GRÁFICO 3.4: ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO



Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)

La operación de molienda duro 30 minutos, obtuvimos 1111 gramos de catalizador molido (ver figura 9 en anexo 1), luego de esto se procedió al tamizado en el equipo de tamizado vibratorio de donde se obtuvo que el polvo resultante se distribuyó en 3 tamices con una luz de malla de 0.8 mm con

357.21 gramos retenidos, 0.630 mm con 635.04 gramos retenidos y 0.315 mm con 330.75 gramos retenidos (ver figura 10 en anexo 1).

Para el experimento realizado el tamaño óptimo para el proceso posterior fue 0.8 mm de luz de malla.

En la etapa 5 que trata sobre la digestión acida (ver figuras 11,12 y 13 del anexo 1) se realizó la toma de muestras para medir el pH en función del tiempo para ver si este cambia a lo largo del proceso. Se evidencio experimentalmente que la acidez (pH) en función del tiempo durante el proceso (3 horas) para determinar la reacción y los indicadores cuantitativos y cualitativos de la concentración de los metales preciosos hasta obtener la estequiometría proyectada. La gráfica a continuación nos indica que hay una variación del pH que implica la presencia de una reacción que indica la concentración de metales preciosos asumiendo que la estequiometria es la correcta.

Composición de agua regia:

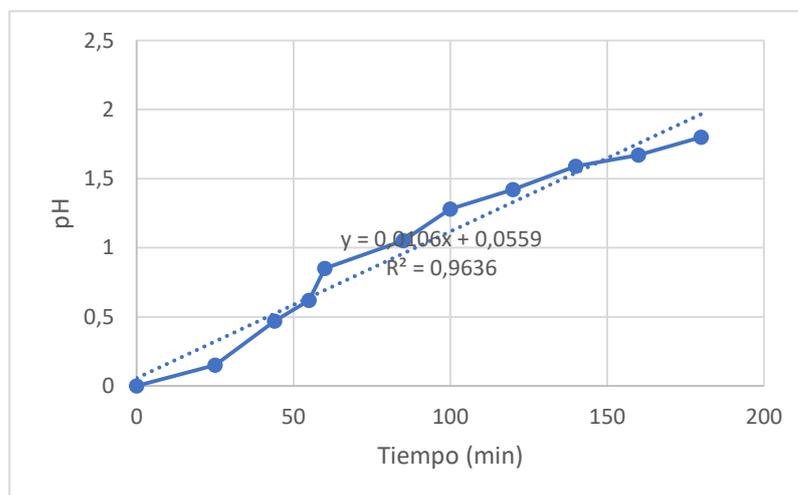
HCl (30%)	HNO3 (68%)
8 vol	2 vol
Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)	

TABLA 3.4: VARIACIÓN DEL pH EN FUNCIÓN DEL TIEMPO

Temperatura: 120°C	
Tiempo(min)	pH
0	0
25	0,15
44	0,47
55	0,62
60	0,85
85	1,05
100	1,28
120	1,42
140	1,59
160	1,67
180	1,8

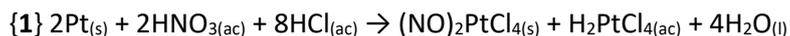
Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)

GRAFICA 3.5: VARIACIÓN DE pH VS TIEMPO DE REACCIÓN



Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)

En la gráfica: 3.5 se comprueba el proceso activo de las reacciones y su dependencia del pH lo cual reconfirma la hipótesis planteada, que la concentración de metales disueltos depende del pH, esto está ligado en proporción directa a la concentración de metales disueltos en la solución como se ve en la ecuación {1}:



Thermo Fisher Scientific
2 Radcliff Road
Tewksbury, MA 01876 USA

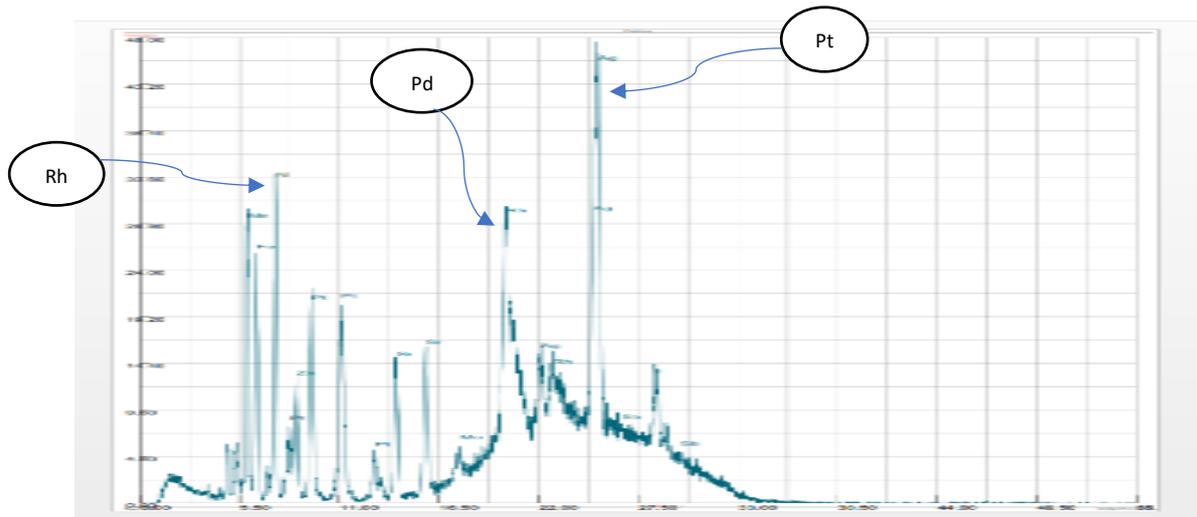
Certificate of Verification

XL2-94797

Reading No	2539
Mode	Precious Metals
Time	2017-05-04 12:39
Duration	30.00
Units	%
Sigma Value	2
Sequence	Final
Flags	AuDIT Disabled
Lot#	
Customer	
Bar#	
User Login	orion

	%	+/-	Error
ppm	1609.429	+/-	0.000
Karat	<LOD	:	0.050
Au	<LOD	:	0.207
Ag	0.449	+/-	0.091
Pt	11.146	+/-	0.294
Pd	0.444	+/-	0.063
Rh	2.292	+/-	0.081
Ru	0.084	+/-	0.026
Ir	<LOD	:	0.312
Cd	0.486	+/-	0.110
Ga	<LOD	:	0.356
Ge	<LOD	:	0.120
Ni	18.168	+/-	0.392
Co	<LOD	:	0.307
Fe	13.245	+/-	0.388
Cr	7.307	+/-	0.388
Zn	4.714	+/-	0.188
In	0.296	+/-	0.118
Sn	14.358	+/-	0.325
W	<LOD	:	0.660
Cu	0.931	+/-	0.133
Mn	22.653	+/-	0.515
Ti	2.928	+/-	0.510
Pb	0.098	+/-	0.046

Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)



Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)

Y el certificado de análisis mediante XRF valida nuestras suposiciones, validando el método de extracción, para mejor observación estos se encuentran en el anexo 3 archivo 2539

En la etapa 6 la evaporación se refiere a eliminar en cuanto sea posible la cantidad de agua que está presente en la disolución. Esta se puede realizar mediante manera natural o en su defecto de forma artificial usando un horno.

En la etapa 7 la precipitación consiste en formar una sal llamada hexacloruro de platino y amonio mediante la adición de cloruro de amonio.

En la etapa 8 una vez que se ha dejado reposar la solución por unas 8 horas se puede notar la presencia de cristales ligeramente amarillos en el fondo del balón. Como usamos cloruro de amonio para realizar la precipitación se espera que estos cristales sean la sal de platino y amonio en forma sólida. Luego de eso se procede a un filtrado al vacío para separar los sólidos de los líquidos.

En la etapa 9 que consiste en calcinar en una mufla a 500 °C, esto es para separar el cloro y el amonio de la molécula de la sal y dejar el metal precioso como “esponja”.

Y en la etapa 10 después de la precipitación selectiva y su respectiva filtración, junto con la calcinación se obtiene un polvo gris de carácter esponjoso que sería las respectivas “esponjas” de platino, paladio y rodio.

3.5.2.3 Manejo de los residuos sólidos y gaseosos

Los residuos sólidos (cerámicos) se pueden emplear para este caso como materia prima para elaborar equipos de alta temperatura, refractario de calidad media, esto es, para emplearlo en aplicaciones de hasta los 800°C, pero dejamos para posteriores trabajos una aplicación diferente.

En el caso de los gases que se producen a través del proceso se recolectaran para ser absorbidos en agua y regenerar parte del HCl y HNO₃, de esta forma se obtienen ácidos comerciales que pueden ser reutilizados en el proceso, pero dejamos para posteriores trabajos una aplicación diferente.

CAPÍTULO 4

4.1 CONCLUSIONES

Objetivos específicos	Conclusiones
Determinar las proporciones óptimas para el uso del ácido clorhídrico y nítrico de concentración comercial para su uso en el proceso.	En cuanto a las proporciones óptimas para el empleo de los ácidos de soluciones comerciales se encontró una notable reducción del tiempo con la concentración de 30% HCl y 68% HNO ₃ , pero en el análisis cualitativo que se realiza con cloruro de estaño (II) no mostro un cambio de color apreciable más bien fue el tiempo. Se redujo de 12 horas a 3 horas y esto es un significativo beneficio ya que se produciría 4 veces más. Ver figuras 15,16,17 y 18 en anexo 1
Establecer la granulometría optima de la molienda del catalizador crudo para el proceso.	Hay que recalcar que el estudio de la granulometría solo se realiza en el caso de la experimentación de laboratorio esto porque la cerámica del catalizador es muy grande para los recipientes que allí se usan, entonces es necesario molerla, pero se debe buscar el tamaño de partícula adecuado para que no forme lodos y con esto, puntos calientes en los balones los cuales provocan la ruptura del mismo para nuestro caso la adecuada fue 0.8mm. Ver figura 10 en el anexo 1
Obtener las “esponjas” de los metales preciosos a recuperar de los catalizadores.	Con el empleo de esta técnica se obtener el estado iónico molecular del platino (“esponja”) dando como resultado según los análisis un aumento de la concentración de platino

	considerable comparando la muestra inicial con la final.
Caracterización de la esponja de platino, paladio y rodio mediante análisis de XRF.	Si hacemos una comparación de los análisis realizados por el XRF en cuanto a concentraciones podemos ver que la variación del 0.9% al 11% indican que el procedimiento adoptado es el apropiado para las siguientes etapas que no se presentan en este trabajo, pero por recomendación de un técnico en minas y recuperación de metales se indicó que es más que suficiente como producto para exportarse. Los análisis se encuentran en el anexo 3 y estos demuestran el rendimiento del proceso.

4.2 RECOMENDACIONES

- El agua regia para manipular la digestión acida de metales en este proceso de investigación se determinó en la siguiente concentración.

Composición de agua regia:

HCl (30%)	HNO3 (68%)
8 vol	2 vol

Elaborado por: (Arteaga & Boloña, 2017)

- El manejo de gases y humos deben manipularse en campana o Sorbona.
- Las temperaturas del calor generado en la espuma deben manipularse con equipos de medición.

4.3 TEMAS DE DISCUSIÓN

El residuo que queda después de la digestión es una cerámica refractaria que puede ser utilizada como materia prima para la elaboración de ladrillos refractarios.

Los gases que resultan de la digestión y calcinación pueden ser recuperados por desplazamiento de agua en recipientes cerrados para elaborar otros productos. Por consiguiente, lo dicho anteriormente son temas abiertos para futuros trabajos de investigación.

ANEXOS

ANEXO 1: IMÁGENES DEL TRABAJO DE TITULACION DESARROLLADO



Figura 1: Catalizador agotado expuesto



Figura 2: Catalizador agotado fuera del tarro



Figura 3: Agua regia contenida en una probeta

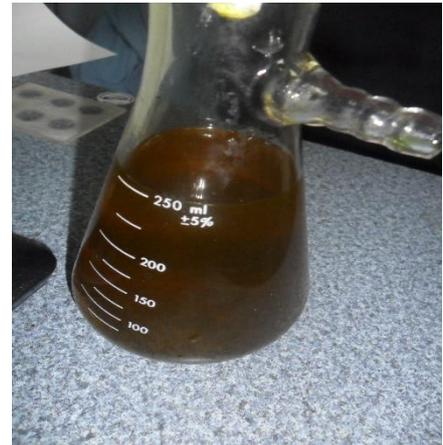


Figura 4: Filtrado de la disolución del catalizador en agua regia



Figura 5: Catalizador fuera del tarro



Figura 6: Hollín eliminado del catalizador por agitación



Figura 7: Molino de bolas con el catalizador antes del molido.



Figura 8: Catalizador después del molido.



Figura 9: Peso del catalizador molido



Figura 10: Granulometrías de 0.8mm, 0.63mm y 0.315mm de catalizador consecutivamente



Figura 11: Inicio de la digestión ácida del catalizador (tiempo: min 0)



Figura 12: Digestión ácida del catalizador (tiempo: 1 hora)

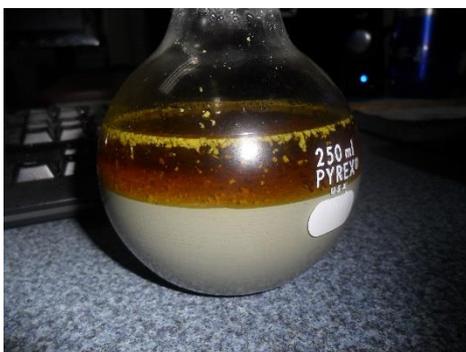


Figura 13: Final de la digestión ácida transcurridas 3 horas (lixiviado separado de la cerámica)



Figura 14: Analizador XRF marca Thermo Scientific modelo niton xl2

ANEXO 2: TABLAS DE PRODUCCION AUTOMOTRIZ

PAÍSES Y NÚMEROS DE AUTOS FABRICADOS

PUESTO	PAIS	NUMERO DE AUTOS FABRICADOS
1	China	16.664.502
2	Japón	7.859.320
3	Alemania	5.438.155
4	USA	4.540.985
5	Corea del Sur	4.160.596
6	India	3.212.988
7	Brasil	2.808.094
8	España	1.848.867
9	México	1.822.525
10	Rusia	1.801.014
11	Francia	1.488.100
12	UK	1.464.390
13	Tailandia	1.092.101
14	Republica Checa	1.020.835
15	Eslovaquia	1.001.071
16	Canadá	996,163
17	Indonesia	884 241

18	Irán	620.600
19	Turquía	606.783
20	Malasia	528.487
21	Argentina	521.866
22	Polonia	508.732
23	Rumania	448.759
24	Italia	444.848
25	Bélgica	324.700
26	Sudáfrica	286.487
27	Taiwán	282.189
28	Hungría	186.400

ANEXO 3: ANÁLISIS DE MUESTRAS USANDO XRF

ANÁLISIS DE MUESTRA INICIAL DE CATALIZADOR BRUTO

Thermo
SCIENTIFIC

Thermo Fisher Scientific
2 Radcliff Road
Tewksbury, MA 01876 USA

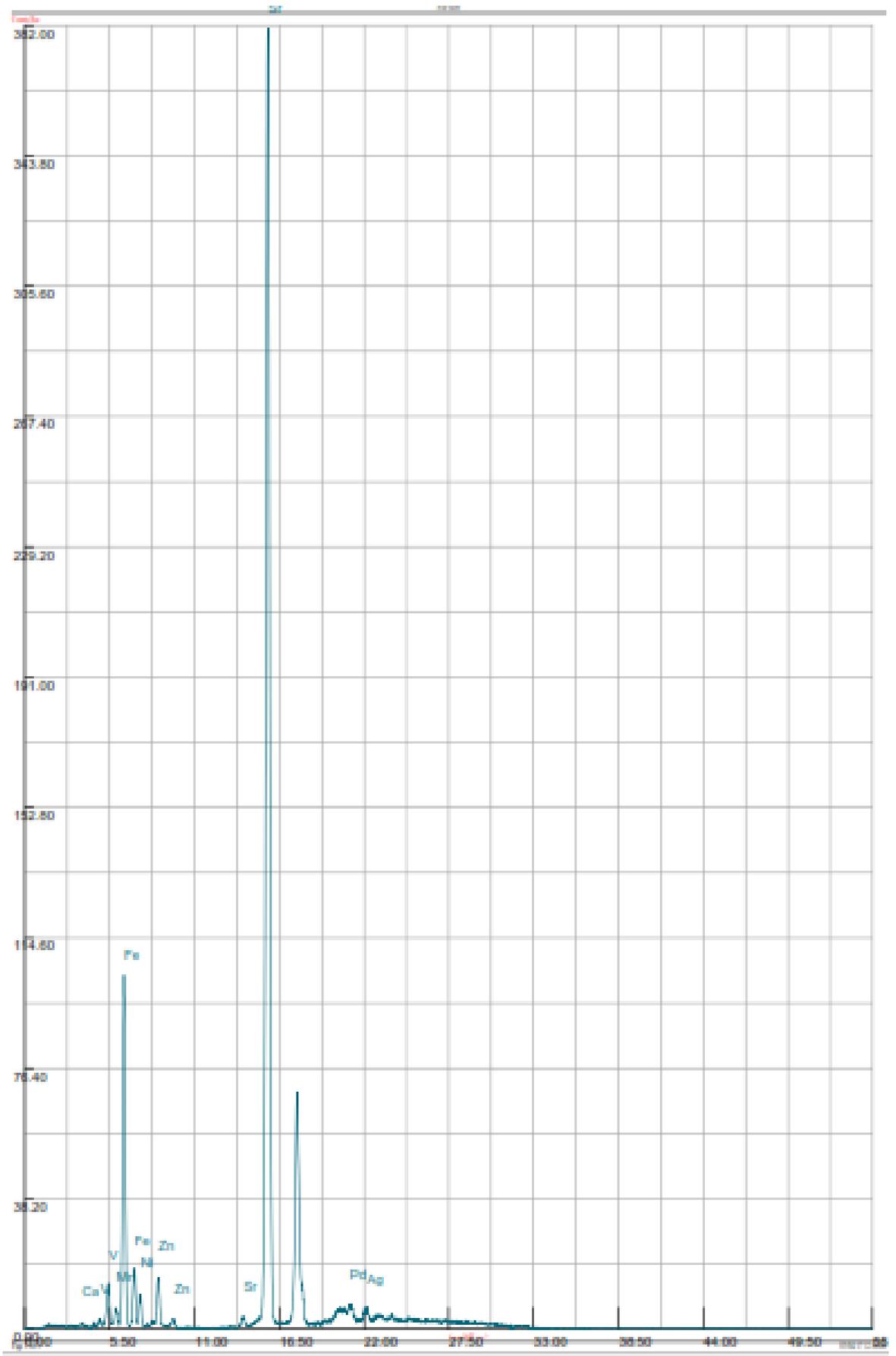
Certificate of Verification

XL2-94797

Reading No	2534
Mode	Precious Metals
Time	2017-05-04 11:40
Duration	30.00
Units	%
Sigma Value	2
Sequence	Final
Flags	AuDIT Disabled
Lot#	
Customer	
Bar#	
User Login	orion

	%	+/-	Error
ppm	1952.497	+/-	0.000
Karat	0.047	+/-	0.015
Au	0.195	+/-	0.064
Ag	0.302	+/-	0.064
Pt	0.188	+/-	0.084
Pd	0.670	+/-	0.056
Rh	0.200	+/-	0.045
Ru	0.050	+/-	0.021
Ir	0.309	+/-	0.128
Cd	<LOD	:	0.222
Ga	<LOD	:	0.193
Ge	<LOD	:	0.165
Ni	9.715	+/-	0.417
Co	0.699	+/-	0.255
Fe	62.278	+/-	0.590
Cr	9.292	+/-	0.284
Zn	9.154	+/-	0.346
In	<LOD	:	0.195
Sn	<LOD	:	0.263
W	<LOD	:	0.721
Cu	0.946	+/-	0.160
Mn	2.957	+/-	0.260
Ti	2.941	+/-	0.306
Pb	0.106	+/-	0.047

Supervised By:



ANÁLISIS DE MUESTRA DESPUES DEL PROCESO



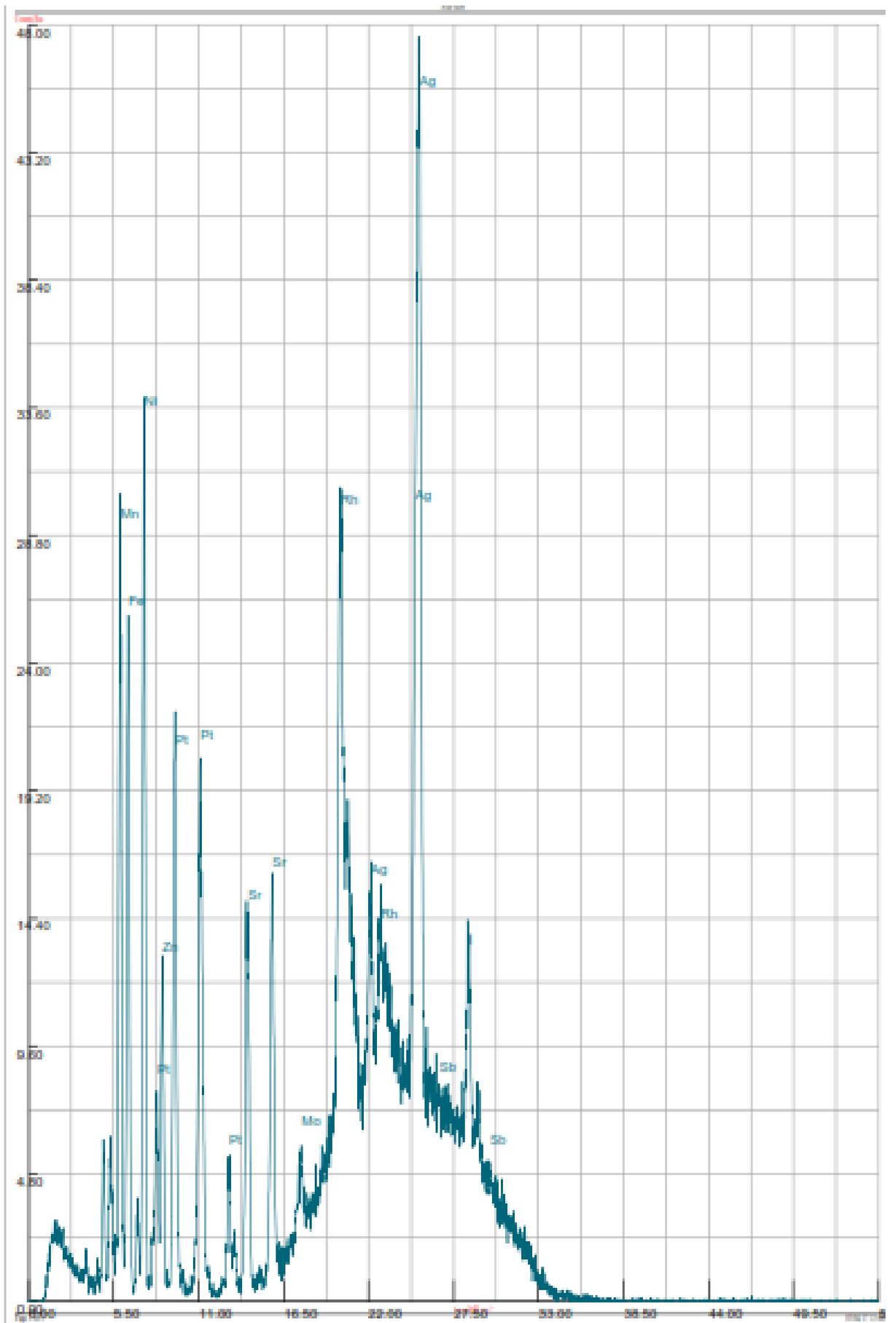
Thermo Fisher Scientific
2 Radcliff Road
Tewksbury, MA 01876 USA

Certificate of Verification

XL2-94797

Reading No	2539
Mode	Precious Metals
Time	2017-05-04 12:39
Duration	30.00
Units	%
Sigma Value	2
Sequence	Final
Flags	AuDIT Disabled
Lot#	
Customer	
Bar#	
User Login	orion

	%	+/-	Error
ppm	1609.429	+/-	0.000
Karat	<LOD	:	0.050
Au	<LOD	:	0.207
Ag	0.449	+/-	0.091
Pt	11.146	+/-	0.294
Pd	0.444	+/-	0.063
Rh	2.292	+/-	0.081
Ru	0.084	+/-	0.026
Ir	<LOD	:	0.312
Cd	0.486	+/-	0.110
Ga	<LOD	:	0.356
Ge	<LOD	:	0.120
Ni	18.168	+/-	0.392
Co	<LOD	:	0.307
Fe	13.245	+/-	0.388
Cr	7.307	+/-	0.388
Zn	4.714	+/-	0.188
In	0.296	+/-	0.118
Sn	14.358	+/-	0.325
W	<LOD	:	0.660
Cu	0.931	+/-	0.133
Mn	22.653	+/-	0.515
Tl	2.928	+/-	0.510
Pb	0.098	+/-	0.046



Bibliografía

- ANAC. (7 de Enero de 2016). *calameo*. (G. E. SA), Ed.) Recuperado el 6 de Febrero de 2017, de calameo.
- Arteaga, R. A., & Boloña, B. W. (18 de Enero de 2017). Guayaquil, Guayas, Ecuador.
- B. Gudiño-Guzman, N. C.-V.-C.-S. (4 de Junio de 2010). ELECTORRECUPERACIÓN DE METALES DEL GRUPO DEL PLATINO DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS AUTOMOTRICES. *ELECTORRECUPERACIÓN DE METALES DEL GRUPO DEL PLATINO DE CONVERTIDORES CATALÍTICOS AUTOMOTRICES*. Zacatecas, Mexico. Recuperado el 27 de Marzo de 2017
- BAENA, O. J. (Octubre de 2011). METODOLOGÍA PARA RECUPERAR METALES PRECIOSOS: ORO, PLATA Y GRUPO DEL PLATINO, PRESENTES EN DESECHOS ELECTRÓNICOS. *METODOLOGÍA PARA RECUPERAR METALES PRECIOSOS: ORO, PLATA Y GRUPO DEL PLATINO, PRESENTES EN DESECHOS ELECTRÓNICOS*. Medellin, Colombia: Universidad Nacional de Colombia. Recuperado el 24 de Marzo de 2017
- Castillo, E. H. (N/D de N/D de 2012). Agua Regia. *Agua Regia*. N/D, N/D, N/D: N/D. Recuperado el 27 de Marzo de 2017
- Codelco. (Febrero de 2012). Celdas electrolíticas. *Procesos de electrobtencion*.
- Chang, R. (2002). Química general. 853. Mc Graw-Hill Interamericana. Recuperado el 24 de Abril de 2017
- Ecomotor. (22 de Julio de 2015). *Ecomotor.es*. Obtenido de Revistas elEconomista.es.
- Franklin, D. (11 de Enero de 2017). *OroyFinanzas.com*. Obtenido de <https://www.oryofinanzas.com/platino/>
- Gordón, W. R. (Junio de 2009). Recuperacion del platino, paladio y rodio a partir de los convertidores cataliticos usados de los automoviles. *Recuperacion del platino, paladio y rodio a partir de los convertidores cataliticos usados de los automoviles*. Quito, Pichincha, Ecuador: Escuela Politecnica Nacional. Recuperado el 27 de Marzo de 2017
- I. I. (2000). NORMA TÉCNICA ECUATORIANA NTE INEN 2 266:2000. *TRANSPORTE, ALMACENAMIENTO Y MANEJO DE PRODUCTOS QUIMICOS PELIGROSOS*.

REQUISITOS, Primera edición , 6-. Quito, Pichincha, Ecuador. Recuperado el 16 de Febrero de 2017

INEN Instituto Ecuatoriano De Normalizacion. (2000). Servicio Ecuatoriano de Normalizacion. *NTE INEN 2288 (2000) (Spanish): Productos quimicos industriales. Etiquetado de precaucion. Requisitos, Primera Edicion*, 5. Quito, Pichinchi, Ecuador. Recuperado el 16 de Febrero de 2017, de INEN.

Instituto Geologico y Minero de España. (2015). *igme.es*. Obtenido de *igme.es*.

Kogan, E. (28 de Junio de 2015). *THE HUFFINGTON POST*.

MarketWatch. (N/D de N/D de 2015). Obtenido de N/D

OroyFinanzas.com. (1 de Agosto de 2016). *OroyFinanzas.com*. Obtenido de OroyFinanzas.com.

Quiroga, P. (Junio de 2012). Metalurgia. *Industrias y Procesos Quimicos*. España. Recuperado el 29 de Marzo de 2017

Schafer, J. A. (Agosto de 2013). METALÚRGIA EXTRACTIVA DEL COBRE (pirometalúrgia e hidrometalúrgia). *METALÚRGIA EXTRACTIVA DEL COBRE (pirometalúrgia e hidrometalúrgia)*. Recuperado el 24 de Marzo de 2017, de <http://biblio3.url.edu.gt/Libros/2013/cml/4.pdf>

Sputnik, M. (10 de Diciembre de 2014).