



---

---

**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE  
HIDALGO**

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA**

**ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y  
MATERIALES**

**“Recuperación de cobre de polvos de circuitos  
impresos. Estudio cinético en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ .”**

**T E S I S**

**Que para obtener el grado de:  
Doctora en Ciencias de los Materiales**

**PRESENTA**

**ICM. Mirna Alejandra Mesinas Romero**

**Directora: Dra. María Isabel Reyes  
Valderrama Co-Director: Dr. Eleazar Salinas  
Rodríguez**

**Abril, 2018**



Mineral de la Reforma, Hgo., a 13 de abril de 2018

Número de control: ICBI-D/333/2018  
Asunto: Solicitud de impresión de tesis.

**M. en A. JULIO CÉSAR LEINES MEDÉCIGO**  
DIRECTOR DE ADMINISTRACIÓN ESCOLAR

Por este conducto le comunico que el jurado asignado a la pasante del Doctorado en Ciencias de los Materiales, **C. Mirna Alejandra Mesinas Romero**, con número de cuenta 132370, quien presenta el trabajo de tesis titulado **“Recuperación de cobre de polvos de circuitos impresos. Estudio cinético en medio  $S_2O_3^{2-} - O_2$ ”**, después de revisar el trabajo en reunión de sinodales, ha decidido autorizar la impresión del mismo una vez realizadas las correcciones que fueron acordadas.

A continuación, se anotan las firmas de conformidad de los integrantes del jurado.

PRESIDENTE: Dr. Eleazar Salinas Rodríguez  
SECRETARIO: Dr. Juan Hernández Ávila  
VOCAL: Dra. María Isabel Reyes Valderrama  
SUPLENTE: Dr. Julio Cesar Juárez Tapia

Sin otro particular, reitero a Usted la seguridad de mi atenta consideración.

**ATENTAMENTE**  
“Amor, Orden y Progreso”

Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo  
Director del ICBI

ORS/IBO



Ciudad del Conocimiento  
Carretera Pachuca - Tulancingo km. 4.5  
Colonia Carboneras  
Mineral de la Reforma, Hidalgo, México, C.P. 42184  
Tel. +52 771 7172000 ext 2231, Fax 2109  
direccion\_icbi@uaeh.edu.mx

[www.uaeh.edu.mx](http://www.uaeh.edu.mx)

---

## RESUMEN

El presente trabajo de investigación trata sobre la recuperación de cobre a partir de los desechos triturados y molidos de los circuitos impresos de dispositivos eléctricos y electrónicos. En la primera fase, se ha caracterizado por DRX, MEB-EDS y EAA el material de estudio y los resultados revelan cantidades significativamente altas de cobre (744.42 mg/g), hierro (24.75 mg/g) y zinc (22.21 mg/g); metales que también fueron determinados. En la segunda fase del trabajo, se realizaron experimentos de lixiviación dinámica básica en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ , evaluando variables cinéticas tales como la temperatura, concentración del reactivo, velocidad de agitación, presión parcial de oxígeno y pH, a fin de verificar cual es el parámetro controlante del sistema y realizar el ajuste de los datos a un modelo cinético. Se llevó a cabo la precipitación del cobre contenido en el licor de lixiviación de los diversos experimentos cinéticos usando ditionito de sodio y finalmente se realizó el seguimiento del consumo del tiosulfato a través de la técnica de UV-Vis.

De los resultados obtenidos en los diversos ensayos experimentales se encontró que en el sistema de estudio ( $S_2O_3^{2-}-O_2$ ), los datos de la lixiviación de cobre, hierro y zinc, se ajustan preferentemente al modelo de partículas esféricas con núcleo decreciente controlado por el transporte de masa, lo que puede indicar que la reacción puede estar controlada por el transporte de oxígeno a la interfase sólido – líquido.

---

---

El consumo del tiosulfato ocurre de manera gradual con respecto al tiempo de reacción; ya sea por la formación del complejo con el metal evaluado o por efecto de la descomposición del tiosulfato en el medio lixivante.

---

---

## ABSTRACT

The present research work is related to the copper recovery from crushed and ground waste of printed circuits of electrical and electronic devices. In the first stage the material was characterized by XRD, SEM-EDS and AAS, and the results reveal significant amounts of copper (744.42 mg/g) iron (24.75 mg/g) and zinc (22.21 mg/g) that were also determined. In the second stage of the work, basic dynamic leaching experiments were carried out in  $S_2O_3^{2-} - O_2$  media; evaluating kinetic variables such as temperature, reagent concentration, stirring rate, partial pressure of oxygen and pH, in order to verify which of them are the controlling stage of the system and to perform the adjustment of the data to a kinetic model. The precipitation of the copper contained in the leached liquors from the various experiments, was carried out using sodium dithionite and finally, the thiosulfate consumption was monitored through the UV-Vis technique.

From the obtained results, it was found that in the studied system ( $S_2O_3^{2-} - O_2$ ), the data for the leaching of copper, iron and zinc, preferably are adjusted to the model of spherical particles with decreasing nuclei controlled by the mass transport, which may indicate that the reaction is controlled by the transport of oxygen to the solid interface.

Thiosulfate consumption occurs gradually with respect to the time of reaction either by the formation of the complex with the metal evaluated or by effect of the decomposition of thiosulfate in the leaching media.

---

---

## ÍNDICE

### RESUMEN

### ABSTRACT

ÍNDICE DE TABLAS..... i

ÍNDICE DE FIGURAS ..... v

JUSTIFICACIÓN..... x

OBJETIVO GENERAL..... xii

OBJETIVOS ESPECÍFICOS..... xii

CAPÍTULO 1 ..... 1

1.	Antecedentes .....	1
1.1.	Métodos de desensamble y procesamiento .....	7
1.2.	Recuperación de cobre .....	10
1.3.	Lixiviación de cobre.....	11
1.4.	Lixiviación con tiosulfato.....	15
1.5.	Estabilidad del tiosulfato.....	16
1.6.	Sistema tiosulfato-amoniaco-cobre .....	20
1.7.	Descomposición del tiosulfato.....	22
1.8.	Variables que afectan el proceso de lixiviación en medio tiosulfato.....	24
1.8.1.	<b>Efecto temperatura</b> .....	24
1.8.2.	<b>Efecto concentración</b> .....	26
1.8.3.	<b>Efecto pH</b> .....	27
1.8.4.	<b>Efecto del oxígeno</b> .....	28
1.8.5.	<b>Sistema tiosulfato-oxígeno</b> .....	29
1.9.	Consideraciones cinéticas.....	30
1.9.1.	<b>Reacciones heterogéneas</b> .....	30
1.9.2.	<b>Área, geometría y naturaleza de la interfase</b> .....	32
1.9.3.	<b>Energía de activación</b> .....	33
1.9.4.	<b>Efecto de la concentración</b> .....	34

---

---

1.9.5. Conversión X.....	34
<b>CAPÍTULO 2 .....</b>	<b>36</b>
2.1 Metodología experimental y materiales.....	36
2.2. Análisis granulométrico .....	37
2.3. Caracterización .....	37
2.4. Lixiviación en medio $S_2O_3^{2-}-O_2$ .....	38
2.5. Solución lixivante.....	40
2.6. Preparación de muestras para el análisis químico .....	40
2.7. Consumo de tiosulfato.....	41
<b>CAPÍTULO 3 .....</b>	<b>42</b>
3.1. Resultados y discusión.....	42
3.2. Caracterización .....	42
3.3. Análisis granulométrico .....	43
3.4. Microscopía Electrónica de Barrido en Conjunción con Espectrometría Dispersiva de Energías de Rayos-X (MEB-EDS) .....	44
3.5. Difracción de Rayos X (DRX).....	47
3.6. Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA).....	48
3.7. Estudio cinético de la lixiviación del cobre en el sistema $S_2O_3^{2-} - O_2$ .....	50
<b>3.7.1. Efecto de la temperatura</b> .....	50
<b>3.7.2. Efecto de la concentración del reactivo</b> .....	65
<b>3.7.3. Efecto de la velocidad de agitación</b> .....	76
<b>3.7.4. Efecto de la presión parcial de oxígeno</b> .....	90
3.7.5 Efecto del pH.....	97
3.8. Precipitación de cobre.....	109
3.9. Lixiviación del hierro y zinc en el sistema $S_2O_3^{2-}-O_2$ .....	112
<b>3.9.1. Efecto de la temperatura</b> .....	112
<b>3.9.2. Efecto de la concentración del reactivo</b> .....	116
<b>3.9.1. Efecto de la velocidad de agitación</b> .....	118

---

---

3.9.2. Efecto de la presión parcial de oxígeno .....	120
3.9.3. Efecto del pH.....	122
4. CONSUMO DE TIOSULFATO EN EL SISTEMA $S_2O_3^{2-} - O_2$ .....	125
5. CONCLUSIONES .....	130
6. REFERENCIAS .....	134

---



---

**ÍNDICE DE TABLAS**

<b>Tabla 1</b>	Descripción general de distintas definiciones para e-waste.	<b>2</b>
<b>Tabla 2</b>	Categorías de desechos electrónicos (e-waste) de acuerdo a la directiva (EU, 2002a).	<b>4</b>
<b>Tabla 3</b>	Distribución de tamaño de partícula de acuerdo a la serie de Tyler® del polvo de circuitos impresos.	<b>43</b>
<b>Tabla 4</b>	Microanálisis puntual correspondiente a la figura 6.	<b>46</b>
<b>Tabla 5</b>	Porcentajes de los principales metales encontrados en el material de estudio.	<b>49</b>
<b>Tabla 6</b>	Lixiviación de cobre <b>mg/g</b> . Sistema <b>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-O<sub>2</sub></b> . Efecto: <b>Temperatura</b> .	<b>52</b>
<b>Tabla 7</b>	Efecto temperatura <b>16 °C</b> .	<b>54</b>
<b>Tabla 8</b>	Efecto temperatura <b>25 °C</b> .	<b>55</b>
<b>Tabla 9</b>	Efecto temperatura <b>30 °C</b> .	<b>56</b>
<b>Tabla 10</b>	Efecto temperatura <b>35 °C</b> .	<b>57</b>
<b>Tabla 11</b>	Efecto temperatura <b>40 °C</b> .	<b>58</b>
<b>Tabla 12</b>	Efecto temperatura <b>45 °C</b> .	<b>59</b>
<b>Tabla 13</b>	Efecto temperatura <b>50 °C</b> .	<b>60</b>
<b>Tabla 14</b>	Efecto temperatura <b>60 °C</b> .	<b>61</b>
<b>Tabla 15</b>	Efecto temperatura <b>65 °C</b> .	<b>62</b>

---

---

<b>Tabla 16</b>	Velocidad de lixiviación del cobre en medio $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: <b>Temperatura.</b>	<b>64</b>
<b>Tabla 17</b>	Lixiviación de cobre <b>mg/g</b> . Sistema $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: <b>Concentración del reactivo.</b>	<b>66</b>
<b>Tabla 18</b>	Efecto concentración del reactivo <b>0.075.</b>	<b>68</b>
<b>Tabla 19</b>	Efecto concentración del reactivo <b>0.1.</b>	<b>69</b>
<b>Tabla 20</b>	Efecto concentración del reactivo <b>0.2.</b>	<b>70</b>
<b>Tabla 21</b>	Efecto concentración del reactivo <b>0.3.</b>	<b>71</b>
<b>Tabla 22</b>	Efecto concentración del reactivo <b>0.4</b>	<b>72</b>
<b>Tabla 23</b>	Efecto concentración del reactivo <b>0.5.</b>	<b>73</b>
<b>Tabla 24</b>	Velocidad de lixiviación del cobre en medio $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: <b>Concentración del reactivo.</b>	<b>74</b>
<b>Tabla 25</b>	Lixiviación del cobre en mg/g. Sistema $S_2O_3^{2-}-O_2$ Efecto: <b>Velocidad de agitación.</b>	<b>77</b>
<b>Tabla 26</b>	Efecto velocidad de agitación <b>350 min<sup>-1</sup>.</b>	<b>78</b>
<b>Tabla 27</b>	Efecto velocidad de agitación <b>450 min<sup>-1</sup>.</b>	<b>79</b>
<b>Tabla 28</b>	Efecto velocidad de agitación <b>550 min<sup>-1</sup>.</b>	<b>80</b>
<b>Tabla 29</b>	Efecto velocidad de agitación <b>650 min<sup>-1</sup>.</b>	<b>81</b>
<b>Tabla 30</b>	Efecto velocidad de agitación <b>750 min<sup>-1</sup>.</b>	<b>81</b>
<b>Tabla 31</b>	Efecto velocidad de agitación <b>900 min<sup>-1</sup>.</b>	<b>83</b>
<b>Tabla 32</b>	Velocidad de lixiviación del cobre en medio $S_2O_3^{2-}-O_2$ .	<b>84</b>

---

---

	Efecto: <b>Velocidad de agitación.</b>	
<b>Tabla 33</b>	Microanálisis correspondiente a los puntos evaluados de la figura 14.	<b>88</b>
<b>Tabla 34</b>	Lixiviación del cobre en <b>mg/g</b> . Sistema <b>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-O<sub>2</sub></b> . Efecto: <b>Presión parcial de oxígeno.</b>	<b>91</b>
<b>Tabla 35</b>	Efecto presión parcial de oxígeno <b>0.2 atm.</b>	<b>92</b>
<b>Tabla 36</b>	Efecto presión parcial de oxígeno <b>1 atm.</b>	<b>93</b>
<b>Tabla 37</b>	Velocidad de lixiviación del cobre en medio <b>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-O<sub>2</sub></b> . Efecto: <b>Presión parcial de oxígeno.</b>	<b>94</b>
<b>Tabla 38</b>	Lixiviación del cobre en <b>mg/g</b> . Sistema <b>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-O<sub>2</sub></b> . Efecto: <b>pH.</b>	<b>98</b>
<b>Tabla 39</b>	Efecto <b>pH 7.</b>	<b>101</b>
<b>Tabla 40</b>	Efecto <b>pH 8.</b>	<b>102</b>
<b>Tabla 41</b>	Efecto <b>pH 9.</b>	<b>103</b>
<b>Tabla 42</b>	Efecto <b>pH 10.</b>	<b>104</b>
<b>Tabla 43</b>	Efecto <b>pH 11.</b>	<b>105</b>
<b>Tabla 44</b>	Efecto <b>pH 12.</b>	<b>106</b>
<b>Tabla 45</b>	Velocidad de lixiviación del cobre en medio <b>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-O<sub>2</sub></b> . Efecto: <b>pH.</b>	<b>107</b>
<b>Tabla 46</b>	Concentración de cobre presente en el licor de lixiviación.	<b>110</b>
<b>Tabla 47</b>	Constante de equilibrio (Log K) para la complejación del cobre (I)/(II), hierro (III) y zinc (II).	<b>113</b>

---

---

<b>Tabla 48</b>	Consumo de tiosulfato respecto al tiempo. Efecto: <b>Temperatura.</b>	<b>126</b>
<b>Tabla 49</b>	Consumo de tiosulfato respecto al tiempo. Efecto: <b>Concentración del reactivo.</b>	<b>128</b>
<b>Tabla 50</b>	Consumo de tiosulfato respecto al tiempo. <b>Efecto: pH.</b>	<b>129</b>

---

## ÍNDICE DE FIGURAS

<b>Figura 1</b>	Estructura del ion tiosulfato.	<b>17</b>
<b>Figura 2</b>	Sistema utilizado en la lixiviante de circuitos impresos.	<b>39</b>
<b>Figura 3</b>	Imagen del polvo de cobre obtenido directamente de la empresa CVR S.A. de C.V.	<b>42</b>
<b>Figura 4</b>	Distribución del tamaño de partícula del concentrado metálico de cobre.	<b>44</b>
<b>Figura 5</b>	Micrografía general de la malla 50 (270 $\mu\text{m}$ ). MEB-EDS.	<b>45</b>
<b>Figura 6</b>	Análisis puntual y semicuantitativo del material de estudio.	<b>46</b>
<b>Figura 7</b>	Difractograma de rayos X del cobre.	<b>48</b>
<b>Figura 8</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura <b>16 °C</b> .	<b>54</b>
<b>Figura 9</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura <b>25 °C</b> .	<b>55</b>
<b>Figura 10</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura <b>30 °C</b> .	<b>56</b>
<b>Figura 11</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura <b>35 °C</b> .	<b>57</b>
<b>Figura 12</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura <b>40 °C</b> .	<b>58</b>
<b>Figura 13</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura <b>45 °C</b> .	<b>59</b>
<b>Figura 14</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura <b>50 °C</b> .	<b>60</b>

---

<b>Figura 15</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura <b>60 °C</b> .	<b>61</b>
<b>Figura 16</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura <b>65 °C</b> .	<b>62</b>
<b>Figura 17</b>	Representación de Arrhenius para la lixiviación del cobre en medio <b>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-O<sub>2</sub></b> .	<b>64</b>
<b>Figura 18</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Concentración del reactivo: <b>0.075 M</b> .	<b>68</b>
<b>Figura 19</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Concentración del reactivo: <b>0.1 M</b> .	<b>69</b>
<b>Figura 20</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Concentración del reactivo: <b>0.2 M</b> .	<b>70</b>
<b>Figura 21</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Concentración del reactivo: <b>0.3 M</b> .	<b>71</b>
<b>Figura 22</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Concentración del reactivo: <b>0.4 M</b> .	<b>72</b>
<b>Figura 23</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Concentración del reactivo: <b>0.5 M</b> .	<b>73</b>
<b>Figura 24</b>	Determinación del orden de reacción en la lixiviación del cobre en medio <b>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-O<sub>2</sub></b> . Representación gráfica de la dependencia del log [ <b>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup></b> ] vs. log $K_{exp}$ [ <b>min<sup>-1</sup></b> ]. Efecto: Concentración del reactivo. <b>n = -0.362</b> .	<b>75</b>
<b>Figura 25</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Velocidad de agitación <b>350 min<sup>-1</sup></b> .	<b>78</b>
<b>Figura 26</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Velocidad de agitación <b>450 min<sup>-1</sup></b> .	<b>79</b>

<b>Figura 27</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Velocidad de agitación <b>550 min<sup>-1</sup></b> .	<b>80</b>
<b>Figura 28</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Velocidad de agitación <b>650 min<sup>-1</sup></b> .	<b>81</b>
<b>Figura 29</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Velocidad de agitación <b>750 min<sup>-1</sup></b> .	<b>82</b>
<b>Figura 30</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Velocidad de agitación <b>900 min<sup>-1</sup></b> .	<b>83</b>
<b>Figura 31</b>	Lixiviación del cobre en medio <b>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-O<sub>2</sub></b> . Aparente orden de reacción = <b>0.004</b> . Efecto: <b>Velocidad de agitación</b> .	<b>85</b>
<b>Figura 32</b>	Microanálisis de la película formada en el sistema de lixiviación <b>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup> - O<sub>2</sub></b> .	<b>87</b>
<b>Figura 33 a, b, c y d</b>	Espectros EDS de los microanálisis obtenidos de la figura 19.	<b>89</b>
<b>Figura 34</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. <b>Presión parcial de oxígeno 0.2 atm</b> .	<b>93</b>
<b>Figura 35</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. <b>Presión parcial de oxígeno 1 atm</b> .	<b>94</b>
<b>Figura 36</b>	Lixiviación del cobre en medio <b>S<sub>2</sub>O<sub>3</sub><sup>2-</sup>-O<sub>2</sub></b> . Aparente orden de reacción = <b>3.969</b> . Efecto: <b>Presión parcial de oxígeno</b> .	<b>95</b>
<b>Figura 37</b>	Diagrama Eh-pH para el sistema metaestable S – H <sub>2</sub> O, {S} = 1.0 M.	<b>100</b>
<b>Figura 38</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. <b>pH 7</b> .	<b>101</b>
<b>Figura 39</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. <b>pH 8</b> .	<b>102</b>
<b>Figura 40</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. <b>pH 9</b> .	<b>103</b>

<b>Figura 41</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. <b>pH 10.</b>	<b>104</b>
<b>Figura 42</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. <b>pH 11.</b>	<b>105</b>
<b>Figura 43</b>	$f_1$ = modelo núcleo decreciente con control químico; $f_2$ = modelo núcleo decreciente con control difusivo. <b>pH 12</b>	<b>106</b>
<b>Figura 44</b>	Representación gráfica de la dependencia del <b>log <math>K_{exp}</math> [min<sup>-1</sup>] vs. log pH.</b> Efecto: <b>pH.</b> <b>Orden de reacción = 0.385.</b>	<b>108</b>
<b>Figura 45</b>	Curva de precipitación de cobre. Agente reductor <b>Hidrosulfito de Sodio (<math>Na_2S_2O_4</math>).</b>	<b>111</b>
<b>Figura 46</b>	Lixiviación del <b>hierro</b> en medio <b><math>S_2O_3^{2-}-O_2</math>.</b> Efecto: <b>Temperatura.</b>	<b>114</b>
<b>Figura 47</b>	Lixiviación de <b>zinc</b> en medio <b><math>S_2O_3^{2-}-O_2</math>.</b> Efecto: <b>Temperatura.</b>	<b>115</b>
<b>Figura 48</b>	Lixiviación del <b>hierro</b> en medio <b><math>S_2O_3^{2-}-O_2</math>.</b> Efecto: <b>Concentración del reactivo.</b>	<b>116</b>
<b>Figura 49</b>	Lixiviación del <b>zinc</b> en medio <b><math>S_2O_3^{2-}-O_2</math>.</b> Efecto: <b>Concentración del reactivo.</b>	<b>118</b>
<b>Figura 50</b>	Lixiviación de <b>hierro</b> en medio <b><math>S_2O_3^{2-}-O_2</math>.</b> Efecto: <b>Velocidad de agitación.</b>	<b>119</b>
<b>Figura 51</b>	Lixiviación de <b>zinc</b> en medio <b><math>S_2O_3^{2-}-O_2</math>.</b> Efecto: <b>Velocidad de agitación.</b>	<b>120</b>
<b>Figura 52</b>	Lixiviación de <b>hierro</b> en medio <b><math>S_2O_3^{2-}-O_2</math>.</b> Efecto: <b>Presión parcial de oxígeno.</b>	<b>121</b>
<b>Figura 53</b>	Lixiviación de <b>zinc</b> en medio <b><math>S_2O_3^{2-}-O_2</math>.</b> Efecto: <b>Presión parcial de oxígeno.</b>	<b>122</b>
<b>Figura 54</b>	Lixiviación de <b>hierro</b> en medio <b><math>S_2O_3^{2-}-O_2</math>.</b> Efecto: <b>pH.</b>	<b>123</b>
<b>Figura 55</b>	Lixiviación de <b>zinc</b> en medio <b><math>S_2O_3^{2-}-O_2</math>.</b> Efecto: <b>pH.</b>	<b>124</b>
<b>Figura 56</b>	Representación gráfica del consumo de tiosulfato respecto al tiempo. Efecto: <b>Temperatura.</b>	<b>126</b>



- 
- Figura 57** Representación gráfica del consumo de tiosulfato respecto al tiempo. Efecto: **Concentración del reactivo.** 127
- Figura 58** Representación gráfica del consumo de tiosulfato respecto al tiempo. Efecto: **pH.** 129

---

## JUSTIFICACIÓN

Los desechos eléctricos y electrónicos son considerados una de las fracciones de residuos municipales de más rápido crecimiento a nivel mundial y aunque existen diversas organizaciones que pretenden regular la disposición final de este tipo de desechos, hasta el día de hoy no ha sido del todo posible y es por ello que múltiples instituciones (públicas y privadas) alrededor del mundo, a través de sus áreas de investigación así como diversas industrias, han tratado de sobrellevar esta situación aportando su granito de arena al proponer el reciclaje de diversas partes de este tipo de desechos, por ejemplo la empresa mexicana Corporación de Valores Reciclados S.A de C.V., ofrece múltiples opciones de reciclaje para este tipo de desechos. Por otro lado, en cuanto a instituciones que se dedican a la investigación, éstas han propuesto diversos métodos para la recuperación de los metales presentes en este tipo de residuos en los cuales se tratan temas químicos, hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos, métodos mecánicos, manuales e incluso biolixiviación con el fin de poder erradicar el alto impacto ambiental que este tipo de desechos genera al entorno social y económico; debido a que muchos de los metales presentes de interés comercial contenidos en este tipo de residuos, no se recuperan sino que se pierden como consecuencia de la naturaleza intrínseca y compleja de la mayoría de estos desechos. De igual forma, es importante el manejo final que se le dé a la fracción tóxica presente en tales residuos, que incluye partes plásticas y de metales pesados ya que incinerarlos no es una buena opción, debido a las grandes emisiones tóxicas que se generan a cielo abierto y mantenerlos en tiraderos municipales a la intemperie tampoco es viable, ya que los metales tóxicos se lixivian por efecto de la naturaleza y penetran al subsuelo contaminando los mantos acuíferos, lo que conlleva a la contaminación de

---

agua, plantas, animales y seres humanos afectando así a toda la cadena alimenticia.

Es por ello que en el presente trabajo se propone caracterizar y recuperar en solución algunos metales base contenidos en los desechos de circuitos impresos de computadoras tales como el cobre, hierro y zinc, lo cual será efectuado a través de un sistema de lixiviación dinámica básica en medio tiosulfato-oxígeno ( $S_2O_3^{2-}-O_2$ ); llevándose a cabo el estudio cinético para cada uno de los metales lixiviados, con la finalidad de precisar la influencia de las principales variables que afectan la velocidad de lixiviación.

En este trabajo se propone el uso del sistema lixivante descrito como una alternativa menos tóxica y medioambientalmente más amigable, comparada con la típica lixiviación ácida y con el potencialmente tóxico cianuro, el cual es regularmente utilizado para la lixiviación de metales preciosos de minerales que contienen elementos como el cobre, hierro y zinc.

---

## OBJETIVO GENERAL

Recuperar en solución los metales base, Cobre (Cu), Hierro (Fe) y Zinc (Zn) presentes en circuitos impresos, por vía hidrometalúrgica.

## OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Solicitar los circuitos impresos triturados y molidos a la empresa mexicana Corporación de Valores Recicladados S.A de C.V.
- Efectuar la caracterización por Microscopia Electrónica de Barrido (MEB) en conjunción con Espectrometría Dispersiva de Energías de Rayos-X (EDS), Difracción de Rayos-X (DRX) y Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), para determinar la composición y contenido de metales presentes en el polvo metálico de circuitos impresos.
- Llevar a cabo, la cinética de lixiviación del polvo metálico en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Lo que implica evaluar variables tales como la temperatura, concentración, agitación, presión parcial de oxígeno y pH que pueden afectar a la velocidad de lixiviación y analizar así un modelo cinético para dilucidar el tipo de control del sistema de reacción. Finalmente, caracterizar los productos obtenidos una vez concluida la etapa de lixiviación.

- 
- Precipitar el cobre por vía química mediante el uso de ditionito de sodio.
  - Evaluar el seguimiento del consumo del tiosulfato vía Ultravioleta Visible (UV-Vis).

---

## CAPÍTULO 1

### 1. Antecedentes

El exponencial desarrollo tecnológico de las últimas décadas, tiene como contraparte la acumulación de basura electrónica, la cual es un tipo de residuo con mayor crecimiento a escala mundial [1].

La disminución en los precios en los dispositivos tanto eléctricos como electrónicos, la innovación de las nuevas tecnologías y la adición de nuevas características, están generando la sustitución de productos eléctricos y electrónicos a un ritmo muy acelerado estimándose así un tiempo de vida útil de estos dispositivos de 2 a 3 años. Esta brecha tecnológica tan corta, es el resultado de una sociedad altamente consumista, que desea satisfacer aspiraciones propias o bien incorporarse a un nuevo estilo de vida [2,3].

Una vez que este tipo de tecnología es obsoleta o rechazada, el propietario nunca se detiene a pensar que sucede con estos desechos; ya que además de los beneficios positivos existen efectos negativos [4] y cuando este material, que recibe el nombre de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE), o en inglés Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) no es procesado de forma adecuada, resulta contaminante para el medio ambiente y nocivo para la salud convirtiéndose así en un grave problema emergente del siglo XXI [1-6].

El término “e-waste” (electronic waste), es una expresión corta que engloba varias formas de desechos de equipo eléctrico y electrónico que han dejado de ser valiosos para sus propietarios y hasta hoy no existe una definición estandarizada para este tipo de residuos [7,8]. En la tabla 1 se listan algunas definiciones seleccionadas [7].

**Tabla 1.** Descripción general de distintas definiciones para e-waste, [7].

Referencia	Definición
<b>EU WEEE Directive</b>	Equipos eléctricos o electrónicos que sean desechos incluyen: todos los componentes, subconjuntos y consumibles que formen parte del producto en el momento de su eliminación "Directiva 75/442/EEC, artículo 1(a), define “residuo” como cualquier sustancia u objeto que el poseedor disponga de conformidad con el mandato de la legislación nacional vigente.
<b>Basel Action Network</b>	e-waste abarca una gama amplia y creciente de dispositivos electrónicos que van desde grandes componentes domésticos como refrigeradores, acondicionadores de aire, teléfonos celulares, estéreos personales y electrónica de consumo para computadoras, que han sido descartados por sus usuarios.
<b>OECD</b>	Cualquier aparato que utilice una fuente de energía eléctrica y que haya alcanzado el fin de su vida útil.
<b>SINHA</b>	Electrodoméstico que ya no satisface al propietario actual para su propósito original.
<b>StEP</b>	Los residuos electrónicos se refieren a: la cadena de suministro inversa que recoge productos que ya no son deseados por un determinado consumidor y que son enmendados para otro usuario, reciclados o de lo contrario, desechados.

---

La estimación actual muestra que casi 45 millones de toneladas de desechos electrónicos se generan globalmente al año y el número está creciendo a una tasa exponencial [9], comparado con cualquier otro desecho sólido municipal [10].

Este problema creciente como lo describe el Programa de las Naciones Unidas para el Medio Ambiente (PNUMA), estima que el volumen de desechos electrónicos generados para el 2017 ascendió a 65.4 millones de toneladas, aumentando en un 33% con respecto a las cifras de 2012 [4].

A diferencia de los residuos municipales, los e-waste contienen recursos tanto tóxicos como valiosos, tal como es el caso de los metales que se pierden cuando el e-waste es desechado, y con la finalidad de dar solución a este desperdicio de material, se demanda un sistema de manejo tecnológico robusto y sostenible que sea capaz de encargarse del volumen y de la naturaleza intrínseca de estos desechos [11].

Los desechos electrónicos constan de diez categorías que se enlistan en la tabla 2, de las cuales las primeras cuatro comprenden casi el 95% de los desechos de aparatos eléctricos y electrónicos generados. Dentro de la categoría 1, correspondiente a electrodomésticos; se pueden encontrar refrigeradores y cocinas con un alto contenido metálico, mientras que en la categoría 2, se tiene a los aparatos de entretenimiento eléctricos tales como los reproductores de música, pantallas, TVs, radios, etc., por lo que respecta a los desechos de la industria de la tecnología y equipos de telecomunicaciones, se



encuentran principalmente las PCs, laptops, teléfonos celulares, calculadoras, etc. [7].

**Tabla 2.** Categorías de desechos electrónicos (e-waste) de acuerdo a la directiva [7].

No.	Categoría	Etiquetado
1	Electrodomésticos grandes	Large HH
2	Electrodomésticos pequeños	Small HH
3	Equipo informático y de telecomunicaciones	ICT
4	Equipo de consumo	CE
5	Equipos de iluminación	Lighting
6	Herramientas eléctricas y electrónicas (excepción: htas estacionarias industriales de gran escala)	E & E tools
7	Juguetes, equipo de ocio y deporte	Toys
8	Dispositivos médicos (excepción: productos implantados e infectados)	Medical equipment
9	Instrumentos de vigilancia y control.	M & C
10	Dispensadores automáticos.	Dispensers

La composición relativa de los RAEE corresponde a un 38% de metales ferrosos, 28% no ferrosos, 19% plásticos, 4% vidrio; 1% madera y 10% otros [12]. Por tal motivo, existe una necesidad urgente de recuperar la máxima cantidad de material reciclable de estos desechos [13]; no obstante, este tema es demasiado complejo ya que estos residuos son difíciles de desechar y su reciclaje es complejo y caro [14].

Los circuitos impresos o CI son cruciales para la manufactura y venta de alrededor de 1 trillón de productos electrónicos cada año, estos se encuentran en casi todos los dispositivos electrónicos e incluso están presentes en varios de los sistemas de armas y hardware aeroespacial [15].

Los circuitos impresos (CI) son considerados la base de la industria eléctrica y electrónica; es decir, son la plataforma sobre la cual componentes tales como semiconductores, chips y capacitores son montados, proveyendo una interconexión entre ellos [15]. Los CI representan sólo el 6% del total en peso de los RAEE y aún así son una proporción importante del valor contenido en este tipo de desechos [16,17].

Los CI han atraído especial interés debido a los materiales nocivos y valiosos presentes en su estructura [18], los cuales pueden estar constituidos por más de 60 elementos y generalmente son clasificados en tres grupos: metales, no metales y materiales orgánicos. Su composición en general varía dependiendo del tipo de circuito impreso (eléctrico o electrónico), tipo de dispositivo, año de manufactura, fabricante y otros factores [19].

En general, los circuitos impresos contienen alrededor de 30% de metales; en cuanto a la fracción no metálica que incluye plásticos, resinas epoxy y vidrio, es de >70%. Los metales típicos encontrados consisten de: 20% Cu, 8% Fe, 4% Sn, 2% Ni, 2% Pb, 1% Zn, 0.2% Ag, 0.1% Au y 0.005% Pd, adicionalmente la proporción no metálica del CI como ya se mencionó, es a base de resinas y materiales reforzados que

---

pueden reusarse como rellenos en materiales compuestos lo cual se propone como parte de una economía circular cuyo objetivo es el total reciclaje y reutilización de los materiales contenidos en los desechos de circuitos impresos [12,14,20-24].

Debe señalarse que generalmente la mayoría de los metales contenidos en los CI no son nocivos en forma sólida, pero cuando entran en contacto con diferentes líquidos/aguas residuales se genera una solución peligrosa que se infiltra en el suelo dando como resultado la contaminación del agua, las plantas, así como daños a los órganos humanos que causan trastornos hormonales, genéticos y si se ingieren a través de estas aguas o plantas contaminadas pueden ser cancerígenos [2,25].

De acuerdo con lo antes mencionado y con la finalidad de evitar el agotamiento de recursos; el reciclaje de estos residuos y la recuperación de los metales valiosos es un tema de gran interés [3], debido a que las fuentes naturales (minerales), de la mayoría de los metales presentes son extremadamente limitadas y la recuperación es crucial para tener suficiente materia prima a fin de disminuir el impacto ambiental [25]. Además, se ha determinado que el grado de pureza de los metales contenidos en este tipo de residuos es hasta 10 veces más alta que la contenida en los minerales, por lo que este tipo de desechos han sido considerados como un “recurso mineral urbano” [21,26].

Desde la década de los 90’s el precio de las computadoras ha disminuido considerablemente, la mayoría de las personas cuentan con una PC o laptop en casa o en el trabajo y aunque la vida útil de estos equipos se estima para diez años al cabo de unos 3 o 4 años, ya han

---

quedado obsoletos, debido a los requerimientos de los nuevos programas y las nuevas versiones de los sistemas operativos [5,2].

Es importante destacar que dentro de las primeras generaciones de computadoras de escritorio se tenían hasta 4 g de oro por equipo; sin embargo, esta cantidad ha disminuido a 1 g o menos, a la fecha [7]; mientras que el valor de los metales comunes contenidos en los residuos electrónicos es muy elevado, por ejemplo, 1 tonelada de residuos electrónicos contiene hasta 0.2 toneladas de cobre, que se puede vender por unos US\$ 5824.00 [27], claramente se observa la relevancia económica y ambiental de este tema ya que no sólo contiene Cu, sino Zn, Ni, Au entre otros [7].

Como se puede advertir en los párrafos anteriores, los RAEE son estructuras diversas y complejas en términos de materiales y componentes, constituyendo una mezcla heterogénea de materiales orgánicos, metales, fibra de vidrio y algunas sustancias tóxicas, siendo esta característica la principal barrera a vencer dentro del proceso de recuperación de metales a partir de estos desechos, y es por lo que la caracterización en términos de tipo, estructura y composición es importante, al establecer una ruta y procesamiento para el reciclaje de estos desechos tecnológicos [9,25,28].

### **1.1. Métodos de desensamble y procesamiento**

La recuperación de metales contenidos en los e-waste inicio en países desarrollados a finales de los años sesenta y cuyo principio radica en la lixiviación ácida o básica [28].

---

Hace menos de una década se reportaban como principales opciones para el tratamiento de residuos electrónicos el reuso, la remanufactura y el reciclaje, así como la incineración y el vertido o disposición final [29].

Sin embargo, atendiendo al aumento en la generación de este tipo de desechos que se incrementan de manera sustancial cada año y que de no ser aprovechados los recursos intrínsecos de este sector y tratados de manera adecuada con el objeto de evitar el impacto ambiental y de salud que estos generan, se han propuesto diferentes planes de reciclaje que incorporan algunos de los procesos más importantes incluyendo la separación mecánica, separación por gravedad específica, separación magnética y electrostática, seguidos por alguna tecnología; ya sea pirometalúrgica o hidrometalúrgica, que son los principales procesos a escala industrial para la recuperación de metales contenidos en los e-waste [17,30-31].

Usualmente el reciclaje de e-waste comienza con una fase de pretratamiento, que incluye el desmantelamiento de las partes reusables y tóxicas, los elementos metálicos contenidos comúnmente se encuentran encapsulados por un material polimérico o cerámico [25], que genera pérdidas que equivalen entre un 10 y un 35% debido a una liberación insuficiente, por lo que un proceso de trituración/separación a partir de molinos de cuchillas, de martillos y/o molino de bolas y un reciclaje físico sería necesario [30].

El proceso pirometalúrgico consiste en la fusión del residuo sólido, lo que resulta en una escoria fundida en la que los metales preciosos se disuelven y se acumulan, en este proceso los circuitos impresos se

someten a temperaturas de aproximadamente 200 °C en presencia de oxígeno [18]. A través de este proceso sólo se obtiene una separación parcial de los metales, por lo que este método es el menos deseable debido a su baja selectividad, además las condiciones de operación son peligrosas y los gases emitidos son altamente tóxicos (dioxinas, retardantes de flama brominados) y no se diga de los vapores metálicos emitidos por el Hg, Pb y Cd [17], otro punto negativo está relacionado con su alto requerimiento energético [18].

Por otro lado, los procesos hidrometalúrgicos implican la disolución de metales en medio alcalino o ácido que dependiendo de la composición de la materia prima a tratar son más predecibles y más fáciles de controlar. Los principales pasos en procesamientos hidrometalúrgicos consisten en una serie de lixiviaciones ácidas o básicas del material sólido [17].

La hidrometalurgia, es una técnica que se basa en la disolución de los contenidos metálicos en soluciones de lixiviación tales como ácidos o álcalis; posteriormente las soluciones obtenidas son sometidas a procedimientos de separación y purificación, tales como la precipitación de impurezas, extracción con solventes, adsorción e intercambio iónico para separar y concentrar los metales de interés. Después las soluciones son tratadas por procesos de electro-refinación o reducción química para la recuperación del metal [29]. Esta técnica tiene la ventaja de ser flexible y requerir un menor consumo de energía; así, comparada con la pirometalurgia requiere de menos capital y menores costos operativos [31].

En hidrometalurgia, generalmente se utilizan soluciones de ácido sulfúrico, clorhídrico y nítrico como agentes lixiviantes en el tratamiento de desechos de e-waste; sin embargo, en estos casos el proceso de separación tiende a ser complicado debido a la baja selectividad del metal de interés durante la lixiviación [32,33,34].

## **1.2. Recuperación de cobre**

Aparte del caso especial de los metales preciosos contenidos en e-waste, está el tema del cobre, el cual se encuentra casi omnipresente en los circuitos impresos y económicamente es el metal más interesante para su recuperación y uso como materia prima secundaria debido a su contenido relativamente alto en comparación con el contenido correspondiente en minerales explotables, siendo su recuperación primordialmente de importancia ecológica y económica.

Generalmente el cobre se encuentra presente dentro de los e-waste en forma elemental o como aleación [9,27]; entre sus propiedades físicas y químicas cabe destacar su buena ductilidad, alta conductividad térmica, resistencia a la corrosión y buena conductividad eléctrica [28].

A escala industrial, el ácido sulfúrico es el reactivo común para lixiviar al cobre de los desechos materiales debido a su bajo costo y a su fácil regeneración. Sin embargo, en este caso el proceso de separación se complica debido a la baja selectividad de los ácidos inorgánicos como agentes lixiviantes [9].

### 1.3. Lixiviación de cobre

Oh *et al.*, 2003 [35], reportan un estudio de lixiviación de cobre a base de ácido sulfúrico con una porción no magnética del 58% obtenida después de una separación magnética de masa metálica conductora de los circuitos impresos de computadoras previamente trituradas. La lixiviación se llevó a cabo con una solución 2M de  $H_2SO_4$ , 0.2M  $H_2O_2$  a  $85^\circ C$  durante 12 horas, logrando extracciones de más del 95% de cobre con algún contenido de otros metales base tales como Fe, Zn, Ni y Al.

Yang, *et al.*, 2011 [18], lixiviaron cobre a partir de partículas trituradas de desechos de circuitos impresos en una solución de 100 ml de ácido sulfúrico al 15%, 100 ml de peróxido de hidrógeno como agente oxidante, 10 g de desechos de circuitos impresos, relación sólido-líquido de 1/10, una concentración inicial de iones cobre de 10 g/L, temperatura ambiente y un tiempo de lixiviación de 3 horas, alcanzando recuperaciones del 96% para 5 ciclos evaluados.

Reyes, *et al.*, 2012 [36], realizaron un estudio cinético de lixiviación dinámica de cobre, zinc y níquel, cuya disolución permite la separación física del sustrato de oro, respecto a la capa polimérica; posteriormente se calcularon los órdenes de reacción frente a la concentración de ácido sulfúrico, así como la  $E_a$  del sistema encontrando valores de  $n=0.265$ ,  $n=0.247$  y  $n=0.245$  para el Cu, Zn y Ni, respectivamente, mientras que la energía de activación calculada fue de,  $E_a = 86.3$ ,  $E_a = 95.3$  y  $E_a = 11.2$  kJ/mol para el Cu, Zn y Ni, respectivamente.



Wang., *et al.*, 2016 [37], lixiviaron cobre de polvo metálico obtenido de desechos de placas de circuitos impresos en medio cloro usando peróxido de hidrógeno como oxidante. La disolución de cobre en este medio lixivante fue factible. La concentración de iones  $H^+$  es un parámetro importante y tiene un efecto positivo en la disolución del cobre de WPCB encontrando que la extracción también aumenta con el incremento en la concentración de iones  $Cl^-$ . Los iones  $Cl^-$  y el  $H_2O_2$  son generadores de iones  $Cu^{2+}$  lo que acelera la disolución de cobre de estos desechos, la cual incrementa con el aumento en la concentración de  $HCl$  y  $H_2O_2$ , velocidad de agitación, relación sólido/líquido y temperatura.

Jiang-guang Yang., *et al.*, 2012 [38]; llevaron a cabo una lixiviación amoniacal y extracción con solventes para recuperar cobre de componentes metálicos de residuos de circuitos impresos. Alcanzando una eficiencia en la recuperación de cobre del 96.7 % la cual se obtuvo a una temperatura de  $35^{\circ}C$  en un tiempo de lixiviación de 2 h usando una concentración de 2 mol/L de sulfato de amonio y 2 mol/L de amoníaco, con una velocidad de flujo volumétrico de aire de  $12 m^3/h$  y una relación sólido-líquido de 1:10. Por otro lado, a través del proceso de extracción con solvente LIX 84 con keroseno se lograron recuperaciones del 99.3% de cobre de la solución lixivante.

Ghosh., *et al.*, 2015 [9], reportan el uso de ácido nítrico para extraer y depositar simultáneamente cobre contenido en circuitos impresos de desechos que contienen ~95% de Cu. Las condiciones óptimas para la etapa de tratamiento con ácido fueron: 120 mg de residuos de circuitos impresos/ml concentración de  $HNO_3$  y tiempo de contacto de 4 h. Se concluyó que el tratamiento con ácido nítrico de circuitos impresos

triturados muestra una mejor recuperación de Cu que en agua regia. Sin embargo, el extracto ácido no se pudo utilizar directamente para la electro-deposición de Cu debido al alto contenido de ácido y fue por ello, necesario diluir. La deposición electroquímica alcanzó una eficiencia de recuperación del 98% a una corriente de 3 A y un consumo de energía de 14.25 kWh/kg de Cu.

Xu., *et al.*, 2016 [29], realizaron la recolección de información referente a la lixiviación de cobre por vía hidrometalúrgica evaluando la lixiviación ácida, lixiviación amoniacal y lixiviación con cloruros, encontrando que a excepción de la lixiviación ácida, la lixiviación amoniacal y la lixiviación con cloruros a través de sus propias reacciones redox enriquecen al cobre con elementos que existen dentro de la materia prima de estudio, consideran que el reciclaje de cobre de circuitos impresos siguiendo la ruta hidrometalúrgica es conveniente en cuanto a costos y temas medioambientales, ya que la tendencia en las investigaciones se enfocan en el uso de reactivos amigables con el entorno natural, seleccionando soluciones lixiviantes apropiadas a cierta temperatura y presión para optimizar así el subsecuente proceso de separación.

Otra alternativa propuesta por diversos investigadores para la recuperación de metales de interés contenidos en los e-waste, consiste en la utilización de los principales agentes lixiviantes de minerales para la recuperación de metales preciosos que incluyen al cianuro, haluros, tiourea y tiosulfato [25,30].

Aunque el cianuro ( $\text{CN}^-$ ) es un producto muy eficiente y ha sido usado en la industria minera por más de un siglo para lixiviar el oro de minerales, es muy tóxico causando una gran contaminación en ríos y mantos acuíferos, lo que conlleva a severos daños en las personas y en el ambiente, por lo que su uso está siendo gradualmente reemplazado por otros reactivos químicos menos dañinos [16,25,29].

El uso de sistemas haluro (flúor, cloro, bromo, yodo y astatina) para la disolución de oro, también ha sido reportado en trabajos previos indicando su uso como sistemas menos tóxicos y mucho más seguros que el cianuro [38]; sin embargo, los haluros han mostrado ser reactivos con otros minerales y demasiado costosos para su aplicación [39].

La lixiviación usando tiourea ( $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$ ) como agente lixivante de oro y plata presente en los minerales, ha sido estudiada y propuesta por varios investigadores como otra alternativa al cianuro. En condiciones ácidas, la tiourea disuelve al oro formando un complejo catiónico; la reacción es rápida y la extracción de oro alcanza hasta el 99% [16,29].

Así mismo, el tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) es un reactivo propuesto como un buen candidato para la lixiviación de metales preciosos mencionándolo como una alternativa a la cianuración, ya que su uso ha mostrado velocidades de lixiviación comparables a las obtenidas con el cianuro; además, del hecho de que el tiosulfato es más barato que el cianuro e impacta en menor grado sobre el ambiente [16,25], el proceso usando tiosulfato no es completamente claro y el mecanismo de lixiviación no es del todo conocido principalmente porque el tiosulfato se oxida fácilmente y forma otras especies de azufre incluyendo el sulfito, sulfato y

---

politionatos en función del pH y Eh; al mismo tiempo, el consumo de tiosulfato durante el proceso de extracción se ha reportado como alto.

Idealmente, el lixiviante debe ser barato o reciclable, selectivo, no tóxico y compatible con el proceso de recuperación de aguas. En la práctica, estos criterios son difíciles de alcanzar [40].

#### **1.4. Lixiviación con tiosulfato**

El sistema tiosulfato ha sido estudiado ampliamente en los últimos años, como un sistema eficiente y económico para la lixiviación de oro y plata.

Debido a su capacidad para producir fuertes complejos con estos metales y para lixiviarlos fácilmente a partir de sus menas, cuando el sistema es catalizado por iones cúpricos [41].

Entre los usos industriales del tiosulfato, se incluyen la remoción del exceso de cloro y blanqueamiento de papel y textiles, en la preparación de cerillos, en la conservación de jabón y como reactivo químico. Además, puede ser usado como antídoto al envenenamiento por cianuro y arsénico lo cual se ha reportado por los Estado Unidos de América desde 1930 [41-42].

Ambientalmente el sistema tiosulfato, tiene una clara ventaja sobre el cianuro debido a su baja toxicidad y naturaleza benéfica como fertilizante, además de que es más barato que el cianuro [43-44].

El tiosulfato es un producto intermedio de la oxidación de los sulfuros de hierro. El sistema tiosulfato-oxígeno, en presencia de amoníaco ha sido reconocido como una alternativa de lixiviación con respecto al cianuro. Numerosos autores han estudiado y propuesto diversos sustitutos para la extracción de oro y plata, siendo el tiosulfato el más aceptado [45], ya que se han alcanzado velocidades aceptables durante el proceso de lixiviación de oro usando el sistema tiosulfato en presencia de amoníaco con iones cúpricos que actúan como agente oxidante.

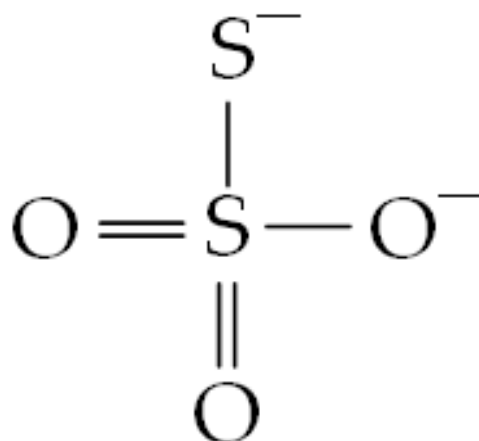
El mayor problema con este sistema es que para soluciones que contienen cobre (II), amoníaco y tiosulfato, la solución química es compleja y continuamente cambia debido a la reacción homogénea entre el cobre (II) y el tiosulfato, además se ha encontrado que la lixiviación del oro disminuye debido a la reacción entre el Cu(II) y el tiosulfato [46].

### **1.5. Estabilidad del tiosulfato**

El tiosulfato es un anión metaestable que tiende a experimentar fácilmente descomposición química en soluciones acuosas. Los factores que influyen en la estabilidad del tiosulfato son la concentración y el pH en el rango de estudio que va de 6-14 en las soluciones, la presencia de ciertos metales, la presencia de bacterias que metabolizan el azufre y la exposición a la luz ultravioleta [47].

De igual modo, el tiosulfato es una alternativa para lixiviar al oro contenido en minerales y ha recibido una amplia atención en los últimos años debido al creciente interés público y ambiental sobre el uso del cianuro [47-48].

Por otro lado, los tiosulfato son compuestos que contienen al grupo  $S_2O_3^{2-}$ , el cual es un análogo estructural del sulfato con un átomo de oxígeno reemplazado por un átomo de azufre. Los dos átomos de azufre presentes en la molécula no son equivalentes (Fig.1).



**Figura 1.** Estructura del ion tiosulfato.

La química del ion tiosulfato  $S_2O_3^{2-}$  ó  $SSO_3^{2-}$  está dominada por el átomo de azufre tipo sulfuro, el cual es responsable de las propiedades reductoras y capacidades complejantes del compuesto. Las propiedades químicas del tiosulfato incluyen:

- Tendencia a ser oxidados por el  $O_2$ ,  $Cu^{2+}$ , etc.
- Tendencia a ser hidrolizado a  $pH < 5.5$  a  $S^0$  y  $HSO_3^{2-}$  a  $pH$  ligeramente ácido.
- Moderadamente buena estabilidad hidrolítica en solución básica.
- Capacidad para formar complejos con una variedad de metales, ej., Au, Ag, Cu ( $Cu^+$  y  $Cu^{2+}$ ), hierro ( $Fe^{3+}$ ), etc. Las estabilidades de estos complejos dependen de las condiciones de la solución.

- Formación de sulfuros metálicos, ej., con el cobre, plata y mercurio [41].

La lixiviación con tiosulfato puede ser considerada como un proceso no tóxico y las velocidades de disolución del oro pueden ser tan altas como las obtenidas por cianuro, debido a la disminución en la interferencia de cationes extraños, resultando en altas recuperaciones de oro de la lixiviación de minerales complejos y carbonáceos [44].

A partir de los años 70's la oxidación de oro por soluciones de tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ) ha atraído interés al área hidrometalúrgica, electroquímica y de soluciones químicas. Esto debido a algunas ventajas que se presentan en comparación con la cianuración como:

- Cinéticas rápidas de lixiviación.
- Posibilidad de separación, concentración y/o recuperación de oro disuelto usando extracción con solventes, resinas de intercambio iónico o desplazamiento de metales.
- Aplicabilidad a minerales de oro que no pueden ser tratados por procesos convencionales de cianuración debido al alto consumo de reactivos y bajas recuperaciones de oro.

Sin embargo, también hay problemas que necesitan ser direccionados e impedidos

- El efecto de minerales y su rol en el consumo del tiosulfato.
- El rol benéfico o perjudicial de metales tales como cobre, plata, zinc y plomo dentro de la lixiviación y recuperación de oro.

- El efecto de la calidad del agua en la lixiviación y recuperación de oro.
- El uso de sistemas alternativos redox que eviten el uso del tóxico amoníaco y minimicen la degradación de tiosulfato manteniendo altas velocidades de lixiviación [49].

Uno de los mayores problemas en la lixiviación con tiosulfato es el alto consumo de este reactivo durante la lixiviación con oro, lo cual es principalmente causado por su descomposición en solución, con pérdidas por arriba del 50% de tiosulfato en soluciones de tiosulfato amoniacal conteniendo cobre [45, 65].

Además, dependiendo de la concentración del reactivo, concentración de oxígeno disuelto, pH, Eh y temperatura, un número de especies de azufre, tales como sulfito ( $\text{SO}_3^{2-}$ ), tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ), politionatos ( $\text{SnO}_6^{2-}$ ,  $2 < n < 6$ ) y polisulfuros ( $\text{S}_n^{2-}$ ) se pueden encontrar. Cabe señalar que en presencia de oxígeno una oxidación directa de tiosulfato a sulfato y tritionato puede presentarse. Comparativamente, la oxidación del cianuro por oxígeno es despreciable [40].

La oxidación del tiosulfato por Cu(II) y/u oxígeno durante la lixiviación producen los iones tetracionato ( $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$ ), tritionato ( $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$ ) y sulfato ( $\text{SO}_4^{2-}$ ) como subproductos e incrementa el consumo de tiosulfato bajo ciertas condiciones. El  $\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$  (tetracionato) y el  $\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$  (tritionato) pueden descomponerse y producir  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_3^{2-}$ ,  $\text{SO}_4^{2-}$  y  $\text{S}^{2-}$  [50]. Por lo que se deben usar soluciones alcalinas para prevenir la descomposición del tiosulfato a bajos pH y por tanto recubrimientos de azufre como resultado de la descomposición de tiosulfato sobre la superficie de la partícula [49].



Se sabe que la lixiviación de minerales de oro se debe llevar a cabo como casos específicos ya que depende básicamente de su composición mineralógica [51] o dicho en otras palabras, la velocidad y el alcance de la lixiviación así como el consumo de reactivos es determinado por la mineralogía del mineral de estudio, dado que varios reactivos de fondo pueden causar efectos benéficos o perjudiciales dependiendo de su capacidad para interactuar con el Cu(II) y el tiosulfato [49], análogamente, se debe tener especial atención en la composición de los e-waste con los que se desee trabajar.

### **1.6. Sistema tiosulfato-amoniaco-cobre**

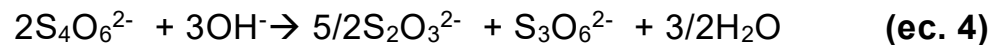
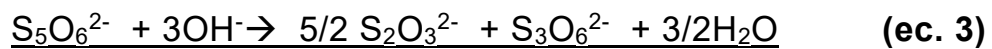
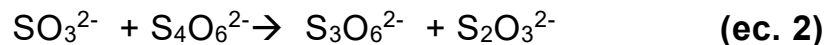
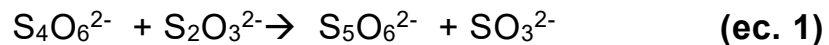
El método a base de tiosulfato-amoniaco-cobre se ha estudiado formalmente por diversos grupos de investigación desde 1980. En este proceso los iones cúpricos oxidan al metal mientras que el tiosulfato forma complejos con ellos, se agrega el amoniaco para estabilizar los iones cúpricos en solución alcalina evitando su precipitación como hidróxidos de cobre. La presencia de iones cúpricos permite disoluciones cinéticas de oro de alrededor de 18 a 20 veces, es decir, de 85 a 95 % de recuperación de oro dentro de tiempos razonables (6 a 25 horas), obviamente dependiendo del tipo de mineral, tamaño de partícula y condiciones de lixiviación específica [48,89].

Entre los puntos que son consistentes con la cinética de lixiviación del tiosulfato se encuentra que:

1. El ion cobre cataliza la reacción en la disolución de oro.

2. La precipitación de azufre elemental y sulfuro de cobre sucede durante el proceso de lixiviación del oro.
3. Se sabe que el tiosulfato es inestable a un pH ácido (<5) y que se descompone en: azufre, sulfuro de hidrógeno, sulfito de hidrógeno y politionatos ácidos [51].
4. La adición de sulfito puede inhibir la precipitación de S°, CuS o Cu<sub>2</sub>S.

También se ha encontrado que bajo condiciones no oxidantes algo de tiosulfato (~62.5%) puede ser regenerado lentamente desde la descomposición de tetratiónato a politionatos a un pH entre 8 y 10. La reacción es altamente catalizada por la presencia de iones tiosulfato de acuerdo a la siguiente reacción mostrada en la ecuación 4.



Además, se sabe que el Cu(II) y el tiosulfato reaccionan homogéneamente de acuerdo a la ecuación 5.



Y que los productos formados por la reacción entre el cobre(II) y el tiosulfato perjudican la oxidación del oro, proporcionando una disminución en la velocidad de lixiviación [47,52-53].

## 1.7. Descomposición del tiosulfato

Uno de los mayores problemas reportados en la lixiviación de metales preciosos con tiosulfato, es la reacción entre los iones Cu(II) y el tiosulfato, ya que puede conducir a una menor concentración residual de Cu(II) y a la disminución en la velocidad de lixiviación del oro. Además, la formación de tetrionato y la producción de iones politionatos/sulfuros pueden ser perjudiciales en la lixiviación y en el consumo de reactivos. Por ejemplo, los productos de descomposición del  $S_4O_6^{2-}$  (tetrionato) pueden causar la formación de azufre elemental y sulfuros de cobre, los cuales pueden pasivar la superficie del oro [49].

Pero no siempre los iones tetrionato son el producto final en la oxidación del tiosulfato, también pueden ser los iones sulfato y el azufre elemental [52]. Las especies de azufre derivan de la descomposición del tiosulfato que pueden formar un recubrimiento que consiste de azufre, sulfuro de cobre, etc., sobre la superficie del oro lo que promueve la pasivación y perjudica la disolución del oro [54].

En el caso de una lixiviación no amoniacal de oro por tiosulfato oxigenado, se espera que la concentración de tiosulfato y oxígeno controle la cinética de lixiviación [43]. Entre los principales factores que afectan al proceso de disolución del oro están la temperatura, la concentración de tiosulfato y la cantidad de oxígeno disuelto en el sistema [38].

Por consiguiente, las concentraciones de iones Cu (II) presentes en la solución lixivante son un factor importante dentro de la estabilidad y

manejo de reactivos. La reducción de Cu (II) por iones tiosulfato es extremadamente rápida en una solución acuosa pura, pero en presencia de amoníaco la reacción de reducción es tan lenta que depende de la concentración de amoníaco [43-44].

Trabajos previos reportan la pasivación de sulfuros de cobre y el ascenso en la oxidación de tiosulfato a tritionato. Claramente la formación de CuS y capas de azufre sobre las partículas de oro, dificultan su disolución. Y tanto el azufre elemental como los sulfuros de azufre pueden ser formados por la descomposición del tiosulfato en solución alcalina [43].

Macías., *et al.*, 2016 [42], realizaron un mapeo a los residuos sólidos encontrando la presencia de Ag, Cu, S y O. La presencia de estos tres elementos puede estar relacionada con la formación de sulfuros de cobre u óxidos de cobre sobre la superficie de la partícula de plata, estos elementos forman una capa porosa sobre la partícula; concluyendo que un exceso en la concentración de iones cúpricos dentro de la solución lixiviante, tiene la desventaja de promover la degradación del tiosulfato en politionatos y que la ausencia de amoníaco causa una disminución en la cinética de lixiviación, debido a la acumulación de capas de azufre como resultado de la degradación del tiosulfato.

Así mismo, con soluciones alcalinas en ausencia de amoníaco se ha encontrado que el Cu(II) forma hidrocomplejos tales como  $\text{Cu}(\text{OH})^+$ ,  $\text{Cu}(\text{OH})^{2+}$  y  $\text{Cu}(\text{OH})_3^-$ . El cobre II oxida rápidamente al tiosulfato en iones en ausencia de amoníaco, por lo que se puede concluir que el rol del amoníaco es el de estabilizar al Cu(II) [46,55].

Generalmente los iones Cu(II) se utilizan como una parte esencial para promover la disolución de oro dentro de la solución de tiosulfato, el Cu(II) puede mantenerse a altas concentraciones comparado con el oxígeno disuelto a temperatura ambiente y así es un mejor oxidante que el oxígeno en medio tiosulfato [49].

En ausencia de Cu(II), el tiosulfato se reduce a ion sulfuro, resultando en la precipitación de Cu<sub>2</sub>S; a mayor concentración de reactivo, mayor es la descomposición de los mismos [39]. Abruzzese afirma que el CuS se forma por la reacción entre el Cu(II) y el tiosulfato. Claramente el mecanismo y la ruta de descomposición del tiosulfato a especies tetrionato son complejas, no son claramente entendidas y dependen del pH y del Eh [56].

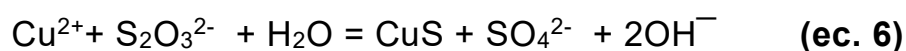
## **1.8. Variables que afectan el proceso de lixiviación en medio tiosulfato**

### **1.8.1. Efecto temperatura**

El efecto de la temperatura sobre la cinética de la lixiviación del oro y plata, ha sido reportado ampliamente en la literatura, encontrándose que un incremento en la temperatura afecta la recuperación del oro debido a la pasivación de las partículas de oro por el sulfuro de cobre. Esta pasivación es presumiblemente causada por excesivas pérdidas de amoníaco a altas temperaturas. En contraste, también se ha encontrado que la velocidad inicial de extracción de oro y plata es mejorada con un incremento en la temperatura, la cual cae drásticamente después de un tiempo de procesamiento de una hora [41].

Abbruzzese y col., 1995 [56], encontraron que, con el incremento del tiempo bajo sus condiciones de estudio, la recuperación incrementa de 68.22 a 80% a 25°C, pero también observaron que la temperatura tiene un efecto negativo sobre la disolución.

Esta disminución en la recuperación del oro puede ser descrita como el resultado de la pasivación debido al sulfuro cúprico, formado por una reacción térmica entre los iones Cu(II) y el tiosulfato, como se muestra en la siguiente ecuación [42].



A 60°C, la cinética de formación de la película del sulfuro cúprico es muy rápida, perjudicando la disolución del oro. Además, el incremento en la temperatura de 25 a 60°C facilita la pérdida de tiosulfato debido a la descomposición de compuestos de azufre: bajo estas condiciones sólo una pequeña fracción del remanente tiosulfato queda disponible para la complejación del oro [56].

De igual manera, Aylmore y Muir, 2001 [43], reportan que el incremento en la temperatura disminuye la recuperación de oro un 20%. Debido a la pasivación del oro por sulfuros cúpricos, formados por una reacción térmica entre los iones Cu(II) y el tiosulfato.

El tiosulfato en presencia de oxígeno en solución, puede lixiviar al oro, sin embargo, en ausencia de amoníaco, la pasivación de oro se produce a través de la descomposición de tiosulfato para formar recubrimientos de sulfuros de cobre sobre las partículas [43].

El efecto perjudicial de la temperatura en la lixiviación con tiosulfato está relacionado con la pasivación causada por la reacción entre el Cu(II) y el tiosulfato, propiciando la formación de sulfuros de cobre [57].

### 1.8.2. Efecto concentración

Altas concentraciones de tiosulfato son requeridas para alcanzar velocidades equivalentes de lixiviación; sin embargo, concentraciones altas de tiosulfato requieren altos consumos de reactivo lo cual queda al menos parcialmente compensado por el coste significativamente más bajo del tiosulfato, que podría ser tan poco como una quinta parte del costo del cianuro [53].

Vinh Hung Ha., *et al.*, 2010 [46], reportan que, de acuerdo a la teoría cinética de la reacción química, una disminución en la concentración de reactantes, por ejemplo: el tiosulfato, puede disminuir la velocidad del proceso, pero un incremento en la concentración por arriba de 0.15M del reactivo antes mencionado, promueve una disminución en la medida del potencial redox, lo que conlleva a la formación de complejos de amoníaco y por tanto, a una baja recuperación de plata.

Adicionalmente, altas concentraciones de tiosulfato incrementan el consumo del mismo, lo que causa un incremento en la degradación de los productos de tiosulfato tales como, sulfato, tritionato y tetracionato [46], pero también se ha sugerido que con un bajo consumo de tiosulfato se pueden alcanzar aceptables velocidades de lixiviación a bajas concentraciones del reactivo sobre un período de tiempo extendido [58].

Comparativamente también se ha demostrado que la lixiviación de oro aumenta con el incremento en la concentración de tiosulfato y después de alcanzar la lixiviación máxima, disminuye con un aumento adicional en la concentración del reactivo [46]. Por ejemplo, de acuerdo con Abbruzese, et al., 1995 [56], a concentraciones de reactivo de 2M de  $S_2O_3^{2-}$  la velocidad de extracción de oro es alta, mientras que a bajas concentraciones, esta disminuye considerablemente.

Es muy importante que el ataque lixivante se lleve a cabo con una concentración apropiada de tiosulfato, de manera que la disolución avance rápidamente y se alcance la máxima recuperación [42].

### 1.8.3. Efecto pH

González Lara., et al., 2009 [59], han reportado que en los rangos de pH entre 6 y 10 con una temperatura de 40°C, es posible observar la formación de un precipitado que contiene casi todo el tiosulfato y el  $Cu^{2+}$  sin producirse transformación de tiosulfato.

Por lo que, valores altos de pH contribuyen a mantener al tiosulfato, de tal manera que para evitar un consumo excesivo de tiosulfato es necesario mantener el contenido de cobre en valores mínimos y mantener pH's altos, ya que los iones  $OH^-$  de la solución originan una reconversión parcial del tetrionato a tiosulfato [58].



#### 1.8.4. Efecto del oxígeno

El oxígeno es uno de los oxidantes requeridos para convertir Cu(I) a Cu(II), a fin de favorecer la lixiviación del oro; dependiendo de la cantidad de oxígeno disuelto dentro de la solución, ocurre una rápida oxidación de Cu(I) a Cu(II) con algo de oxidación de tiosulfato para producir sulfato y tritionato.

Un exceso de oxígeno es perjudicial para la extracción de oro, pero benéfico para la oxidación de tiosulfato; el principal rol del exceso de oxígeno es el de degradar al tiosulfato, posiblemente vía ion disulfito ( $S_2O_5^{2-}$ ) [60].

La rápida velocidad de reducción del cobre(II) por tiosulfato comparado con la lenta oxidación del Cu(I) por oxígeno permite la determinación de la velocidad de oxidación de tiosulfato usando una cinética de pseudo estado estacionario [49,57].

Se ha encontrado que la precipitación de sulfuros de cobre, está relacionada con la disponibilidad de oxígeno disuelto dentro del sistema. La limitada solubilidad del oxígeno en soluciones y la lenta reducción de la superficie del oro, hace que el uso del oxígeno sin la reacción catalítica del cobre sea muy lenta, resultando en bajas disoluciones de oro, por lo que, la reacción del cobre(II) con el tiosulfato es acelerada por el oxígeno disuelto, pero retardada por el amoníaco [44]. Los politionatos son formados a partir de la reacción entre el cobre(II), el oxígeno y el tiosulfato [44,47].

Aunque se espera que el rol del oxígeno sea la re-oxidación del Cu (I) a Cu(II), la velocidad de oxidación del tiosulfato por cobre(II) amoniacal es mejorada por el oxígeno [44].

### 1.8.5. Sistema tiosulfato-oxígeno

Rivera *et al.*, 2015 [61], realizaron la cinética de lixiviación de plata metálica en el sistema  $S_2O_3^{2-}-O_2$ , cuya disolución se llevó a cabo sin formación de capas pasivantes sobre la superficie de la placa de plata usada. El estudio cinético realizado indica que el proceso es afectado por la velocidad de agitación entre 8.3 y 15  $s^{-1}$ , el orden de reacción respecto a la presión parcial de oxígeno fue de 1, mientras que para la concentración de tiosulfato se obtuvo un orden de reacción  $n=0.41$  entre 25 y 200  $mol\ m^{-3}$  y cuando la concentración de tiosulfato varía entre 200-600  $mol\ m^{-3}$ , el orden de la reacción fue de  $n = 0$ .

La aparente energía de activación fue de 4.5 kJ/mol encontrando que la cinética es controlada por una transferencia de masa de oxígeno en la interfaz sólido – líquido.

Se encontró también que, en presencia de oxígeno y cobre, la velocidad de reacción incrementa aproximadamente en un 30% con respecto a procesos donde el cobre no es usado. No obstante, algo de tiosulfato se descompone propiciando la formación de azufre elemental y por tanto de una película porosa de sulfuro de plata [61]

Salinas *et al.*, 2016 [62], trabajaron en la lixiviación de plata contenida en desechos de minas; realizando un estudio cinético usando tiosulfato

de sodio, dicho estudio indica que el proceso es ligeramente afectado por la velocidad de agitación en el rango estudiado. El orden de la reacción con respecto a la concentración de tiosulfato fue  $n=0.074$ , lo que indica un ligero efecto sobre la velocidad de lixiviación de la plata. Lo cual podría ser atribuido a la previa inyección de oxígeno antes de cada experimento. De acuerdo a los resultados obtenidos el oxígeno tiene mayor acción como oxidante que el ion cúprico. La aparente energía de activación en el rango de estudio de 288 a 328 K fue de 1.912 kJ/mol.

El orden de la reacción con respecto a la presión parcial de oxígeno fue de 1, siendo la cinética controlada por la transferencia de masa de oxígeno a la superficie sólido – líquido. El orden de reacción con respecto al pH fue de 0.455. El orden de reacción con respecto a los iones cúpricos fue de  $n=0.26$ , lo cual muestra un incremento en la velocidad de lixiviación de la plata. Alcanzando una recuperación máxima de plata del 96% [62].

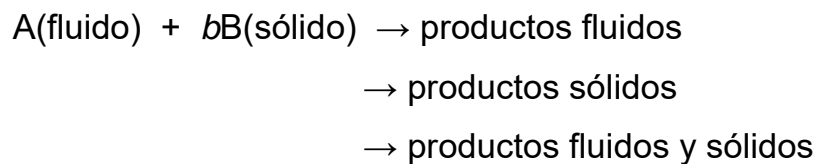
## **1.9. Consideraciones cinéticas**

### **1.9.1. Reacciones heterogéneas**

La cinética estudia los sistemas lejos del equilibrio y en la coordenada tiempo, por lo cual no sólo es útil en diseño sino también en la investigación de mecanismos de reacción. Si se conocen las etapas a través de las cuales se verifica una reacción, se tienen las condiciones para favorecerla o inhibirla [63].

En cinética, se distingue entre reacciones homogéneas y reacciones heterogéneas. El primer término se refiere a las reacciones que suceden dentro de una sola fase, por ejemplo, entre moléculas de un gas o de una disolución. Una reacción se denomina heterogénea si hay más de una fase. Muchas reacciones que aparentemente son homogéneas, en realidad, son heterogéneas puesto que éstas ocurren en las paredes del reactor o en la superficie de alguna otra fase [64].

Las reacciones heterogéneas, en las que un gas o un líquido se ponen en contacto con un sólido, reaccionan con él y lo transforma en producto. Pueden representarse de la siguiente forma [65].



Las etapas generales que conforman este sistema son:

1. Transporte de A a la superficie del sólido B.
2. Transporte de A a través de la capa de productos sólidos Q.
3. Adsorción de A en la interfase.
4. Reacción química en la interfase.
5. Desorción de los productos de reacción.
6. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la capa Q de productos sólidos.
7. Transporte de productos fluidos de reacción a través de la película fluida

Por lo general, la constante cinética para una de las etapas mencionadas es significativamente menor que para las otras y esta etapa será la que

controle la cinética global, en tanto que las demás etapas estarán cerca del equilibrio.

Si las etapas propiamente químicas del proceso son rápidas (etapas 3,4 y 5), la velocidad de reacción depende esencialmente de la velocidad de transporte. En este caso se tiene un control por transporte y por tanto las variables hidrodinámicas, como velocidad del fluido, viscosidad, etc., afectan a la velocidad de reacción. Por otro lado, si la velocidad de las etapas químicas es lenta comparada con la velocidad de transporte se tiene un control químico. En este caso, las variables hidrodinámicas no afectan a la velocidad de reacción, siendo en tal caso muy sensible a la temperatura [62,64].

### **1.9.2. Área, geometría y naturaleza de la interfase**

El área de la interfase, afecta proporcionalmente a la velocidad de reacción ya que un aumento de dicha área conlleva a un aumento proporcional del número de puntos activos. Por ello, en las reacciones en las que intervienen sólidos, una disminución del tamaño de partícula aumenta la velocidad de reacción.

La geometría de la interfase es también muy importante en tales reacciones, ya que condicionará la evolución del área durante la reacción. Las partículas con geometría laminar reaccionarán rápidamente en contraste con las formas isométricas.

La naturaleza de la interfase afecta a las etapas químicas de la reacción y es especialmente importante en las reacciones en las que intervienen sólidos.

### 1.9.3. Energía de activación

La forma más práctica de evaluar el efecto de la temperatura es a través del cálculo de la energía de activación del sistema de reacción. Las constantes de velocidad aumentan al incrementarse la temperatura. El químico sueco Svante Arrhenius [65], encontró que dicho aumento podía describirse del modo siguiente:

$$K = A \exp\left(-\frac{E_a}{RT}\right) \quad (\text{ec. 7})$$

donde:  $A$  es el factor de frecuencia,  $E_a$  es la energía de activación de la reacción,  $R$  la constante de los gases, y  $T$  la temperatura. En forma logarítmica la ecuación 7, resulta:

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (\text{ec. 8})$$

Al representar los valores de  $\ln k$  frente  $1/T \times 1000$ , se obtiene una línea recta de pendiente negativa cuyo valor es  $(-E_a/R)$ . Esto permite determinar la energía de activación del proceso si se conocen previamente las constantes de velocidad a diferentes temperaturas.

#### 1.9.4. Efecto de la concentración

El efecto de la concentración en las reacciones heterogéneas se ve acentuado en condiciones extremas; es decir, a concentraciones muy bajas se tiene una difusión lenta y se dice que el proceso está controlado por la difusión. En el otro extremo, a concentraciones muy elevadas, la difusión se verifica más rápidamente y la reacción química es la etapa controlante del proceso.

#### 1.9.5. Conversión X

Existen una serie de expresiones de velocidad para diferentes tipos de control. Estas expresiones resultan conceptuales, pero no informan directamente de cómo evolucionará la reacción en una partícula sólida en función de las variables cinéticas.

La variable más útil para describir la evolución de un sólido es la conversión X, que es un número adimensional y que se identifica con la fracción de sustancia reaccionada:

$$X = \frac{\textit{masa reaccionada}}{\textit{masa inicial}} = \frac{\textit{volumen reaccionado}}{\textit{volumen inicial}}$$

La conversión es cero a tiempo cero y es la unidad para un tiempo ( $\tau$ ), al cual ha tenido lugar la reacción completa del sólido. Un modelo cinético es en realidad una hipótesis de cómo funcionará una reacción, lo cual permite una formulación matemática basada en dicha hipótesis. En los sistemas sólido – fluido, en general, el modelo cinético se describe por la conversión:

---

$$X = f(\text{variables cinéticas})$$

A cada modelo le corresponde una representación matemática. Las condiciones que en la práctica debe cumplir un modelo son: que sea una representación próxima a la realidad y que pueda ser utilizado sin excesiva complicación. Resulta inútil seleccionar un modelo muy próximo a la realidad pero que sea tan complejo que resulte inaplicable [62].



---

## CAPÍTULO 2

### 2.1 Metodología experimental y materiales

Para la obtención del polvo de cobre de circuitos impresos se contactó a la empresa mexicana Corporación de Valores Recicladados S.A de C.V., la cual se dedica al reciclaje de dispositivos tecnológicos y que proporcionó el producto solicitado con el que fue desarrollada la parte experimental de este proyecto de tesis doctoral y que comprende el estudio de la recuperación de metales base tales como cobre, zinc y hierro contenidos en los circuitos impresos previamente triturados y molidos, llevándose a cabo a través de una lixiviación en medio tiosulfato-oxígeno,  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-} - \text{O}_2$ .

Para esto, se ha planteado la siguiente serie de pasos a efectuar durante el desarrollo de este proyecto.

- a) Adquisición del polvo de circuitos impresos.
  
- b) Caracterización de la materia prima de estudio, utilizando técnicas instrumentales como:
  - MEB-EDS
  - DRX
  - EAA

Esto con la finalidad de determinar los metales base y el contenido presente en este tipo de desechos electrónicos.

c) Lixiviación de Cu, Fe y Zn en el sistema  $S_2O_3^{2-}-O_2$  evaluando parámetros cinéticos y caracterizando el producto final (alícuota y sólido). Las variables evaluadas fueron las siguientes:

- Temperatura
- Concentración de tiosulfato
- Velocidad de agitación
- Presión parcial de oxígeno
- pH

d) Precipitación del cobre por vía química.

e) Seguimiento del consumo del tiosulfato por UV-Vis.

## 2.2. Análisis granulométrico

Se realizó el análisis de la distribución del tamaño de partícula al polvo de los circuitos impresos, utilizando la serie de tamices Tyler® con las mallas 30, 40, 50, 70 y 100 que corresponden a los diámetros 595, 400, 297, 210 y 149  $\mu m$  respectivamente.

## 2.3. Caracterización

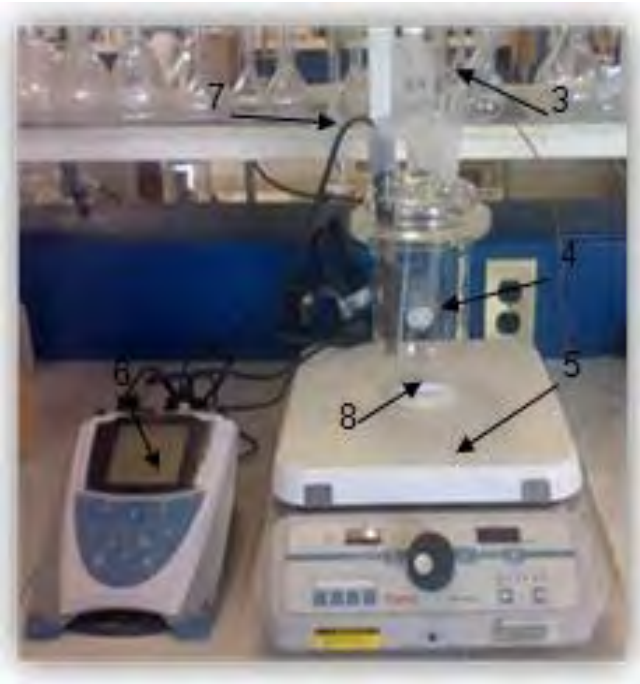
El polvo de los circuitos impresos fue caracterizado con un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo JSM-6300, equipado con un detector de estado sólido, lo que permite realizar microanálisis semicuantitativos por dispersión de energías (EDS), de igual manera, se

caracterizó con un equipo de Difracción de Rayos X marca Equinox 2000, mientras que los difractogramas obtenidos fueron indexados con el programa MATCH versión 1.1 al cual están acopladas las tarjetas PDF, el análisis químico cuantitativo elemental se ejecutó mediante un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer Precisely modelo Aanalyst 200.

#### 2.4. Lixiviación en medio $S_2O_3^{2-}-O_2$

Todos los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio pyrex de 500 mL, utilizando agua destilada y 5g de muestra previamente tamizada y acotada a la malla 50 (270 $\mu$ m) de acuerdo a la serie Tyler®. El reactor se colocó sobre una parrilla de calentamiento con control automático de temperatura y agitación magnética marca *Thermo Scientific*. Se utilizó un agitador magnético de acero recubierto con teflón de 6 cm de largo. El seguimiento del pH de la solución se realizó con un medidor de mesa *Dual Star PH/ISE* con electrodo y sonda *ATC* marca *Thermo Orion* apto para operar en condiciones extremas de acidez y basicidad (rango de pH de 0-14). El control y ajuste de pH se realizó adicionando una solución acuosa de hidróxido de sodio 2 M directamente al reactor.

En la figura 2, se muestra la imagen del equipo utilizado para los experimentos de lixiviación el cual está equipado con el siguiente material.



- 3. Manguera y punta difusora de oxígeno
- 4. Reactor de vidrio
- 5. Parrilla de calentamiento y agitación magnética
- 6. pH-metro
- 7. Electrodo de pH y sonda ATC
- 8. Agitador magnético



- 1. Tanque de oxígeno
- 2. Manómetro

**Figura 2.** Sistema utilizado en la lixiviación de circuitos impresos.

---

## 2.5. Solución lixiviante

La solución lixiviante utilizada en cada experimento se preparó a partir de tiosulfato de sodio pentahidratado  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  marca J. T. Baker, este reactivo se disolvió en agua destilada en una relación adecuada para obtener la concentración requerida en cada experimento; como parte del sistema también se inyectó 1 atm de presión de oxígeno, el cual se mantuvo constante durante el tiempo de permanencia de cada experimento, el pH de la solución se mantuvo constante agregando al reactor una solución 2M de NaOH. Las alícuotas obtenidas se tomaron a intervalos de tiempo previamente seleccionados.

## 2.6. Preparación de muestras para el análisis químico

Con la finalidad de determinar el contenido presente de cobre, zinc y hierro en la muestra, fue necesario disolver 0.1 g de la materia prima en un vaso de precipitado aplicando agitación magnética y 30 °C; utilizando  $\text{HNO}_3$  concentrado, así la solución obtenida se decantó y se aforó a 200 mL con agua destilada; las diluciones y los estándares se prepararon con matrices idénticas y fueron analizadas en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer Precisely modelo Analyst 200.

De este modo, las alícuotas tomadas de cada experimento realizado, fueron filtradas y diluidas adecuadamente para ser analizadas por EAA y así poder determinar la concentración de los metales de estudio; cobre, hierro y zinc, presentes a cada tiempo (t).

---

## 2.7. Consumo de tiosulfato

El estudio del consumo de tiosulfato se llevó a cabo con un equipo de Ultravioleta-Visible UV500 UV-VisibleSpectrometer, las alícuotas tomadas de cada experimento fueron diluidas con agua destilada y colocadas dentro de una celda de cuarzo con un tamaño de paso de 0.5mm. Inicialmente se analizó la muestra desde una longitud de onda de 190 nm a 800 nm, encontrando que únicamente se detecta la formación de un pico a longitudes de 210 a 214 nm, por lo que las alícuotas fueron evaluadas hasta rangos máximos de 260 nm.

---

## CAPÍTULO 3

### 3.1. Resultados y discusión

En el siguiente capítulo, se muestran los resultados del estudio cinético de lixiviación en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ .

### 3.2. Caracterización

En la figura 3, se presenta la imagen general del polvo obtenido de la molienda de circuitos impresos, que muestra el material de partida tal y como fue adquirido de la empresa CVR S.A de C.V, puede notarse la presencia de pequeñas fracciones presentes en colores, las cuales corresponden a la parte plástica del circuito impreso mientras que el resto de la fracción corresponde a la parte metálica y se encuentra presente con la coloración típica del cobre, además se aprecia la irregularidad de las partículas trituradas y molidas necesarias para realizar los subsecuentes experimentos, previo al análisis granulométrico.



**Figura 3.** Imagen del polvo de cobre obtenido directamente de la empresa CVR S.A. de C.V.

### 3.3. Análisis granulométrico

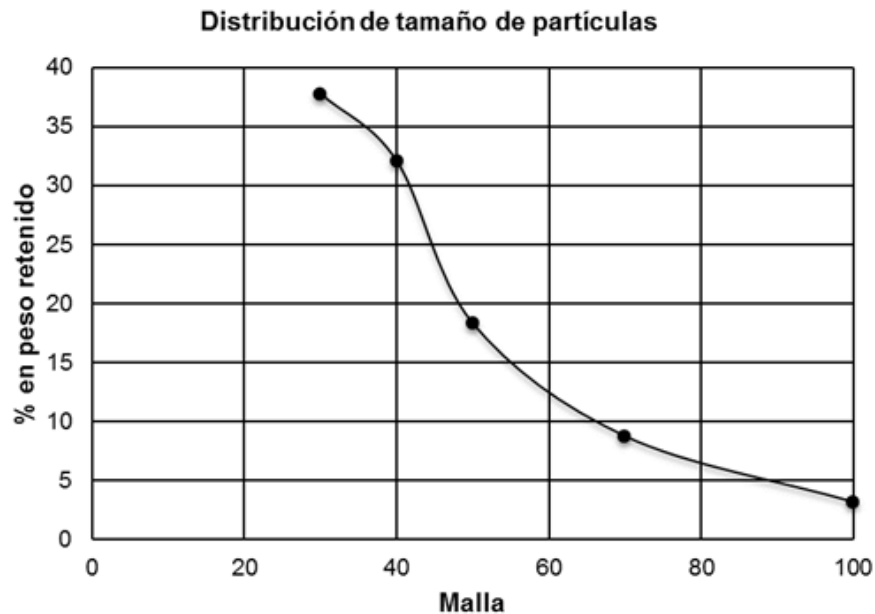
Inicialmente se realizó la determinación del tamaño de partícula del material de partida, con el fin de poder caracterizar y evaluar el material retenido en cada tamiz.

Los resultados obtenidos muestran que el diámetro que predomina corresponde a la malla 30 con un porcentaje en peso retenido de 37.73%, como puede observarse en la tabla 3 y cuya representación se muestra en la figura 3, en la cual se ve claramente la disminución del porcentaje en peso retenido con el aumento de la malla, es decir a medida que la abertura es más pequeña, el porcentaje en peso retenido en la malla disminuye.

**Tabla 3.** Distribución de tamaño de partícula de acuerdo a la serie de Tyler® del polvo de circuitos impresos.

<b>malla</b>	<b>peso (g)</b>	<b>% en peso retenido</b>
30	346	37.73
40	294	32.06
50	168	18.32
70	80	8.72
100	29	3.16
		100 %





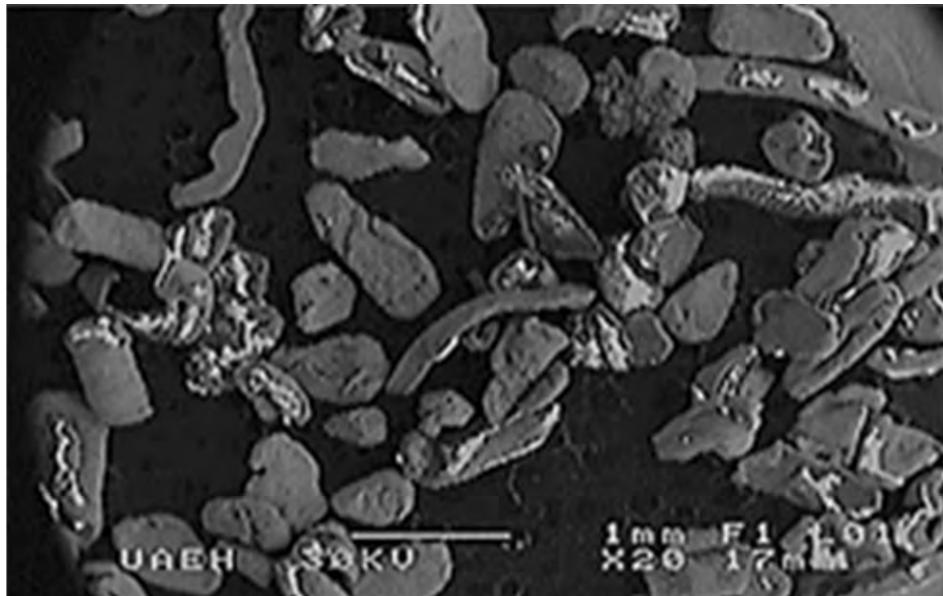
**Figura 4.** Distribución del tamaño de partícula del concentrado metálico de cobre.

### **3.4. Microscopía Electrónica de Barrido en Conjunción con Espectrometría Dispersiva de Energías de Rayos-X (MEB-EDS)**

En la figura 5, se muestra una micrografía del polvo de circuitos impresos en la que se puede ver la morfología del material de partida, la imagen mostrada corresponde a la fracción recuperada de la malla 50 ( $270 \mu\text{m}$ ), en general se puede asumir que la morfología del resto de las mallas es similar; la diferencia es el tamaño retenido en cada una de las mallas utilizadas en el análisis granulométrico.

Es importante señalar que la malla 50 fue la fracción seleccionada para desarrollar todos los experimentos de lixiviación dinámica básica, debido al

hecho de que esta retuvo la mayor cantidad de partículas con una morfología regularmente constante.



**Figura 5.** Micrografía general de la malla 50 (270  $\mu\text{m}$ ). MEB-EDS.

En la figura 6, se presenta el espectro EDS obtenido de la fracción de polvo de circuitos impresos correspondiente a la malla 50 (270  $\mu\text{m}$ ), en el que se observa que los picos más representativos corresponden al cobre; dentro de este espectro también se puede notar la presencia de otros metales base como el hierro (Fe), el níquel (Ni) y el aluminio (Al) así como la presencia de elementos no metálicos como el calcio y el silicio los cuales son parte de la composición correspondiente a la fibra de vidrio de los circuitos impresos [2].

En la tabla 4, se muestran los porcentajes correspondientes a la figura 5, del espectro EDS, en el que se presenta el microanálisis de los elementos

de la muestra de estudio y en el que visiblemente el cobre se encuentra presente en cantidades mayoritarias.

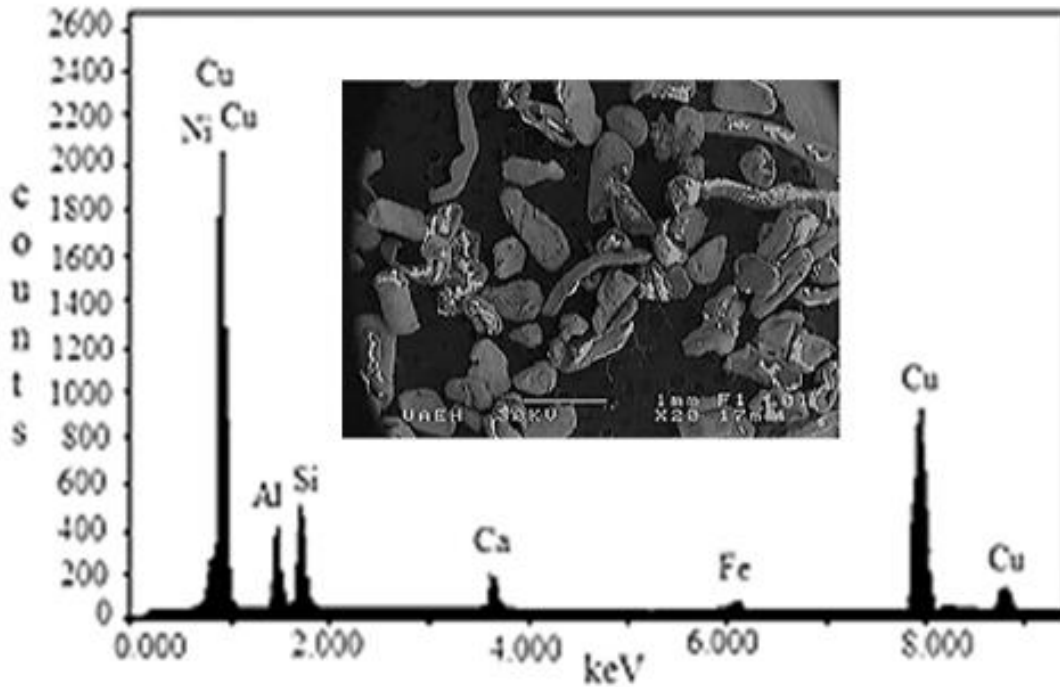


Figura 6. Análisis puntual y semicuantitativo del material de estudio.

Tabla 4. Microanálisis puntual correspondiente a la figura 6.

Proza Correction Acc. Volt.+AD0-30 kV Take-off					
Angle = 42.73 deg Number of Iterations = 5					
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt%	Wt%Err. (1-Sigma)
Cu-K	0.6018	1.065	45.99	64.74	1.02
Ni-K	0.0006	0.993	0.1	0.34	0.18
Fe-K	0.0052	0.879	0.38	0.47	0.15
Al-K	0.0346	4.020	23.19	14.26	0.29
Si-K	0.0499	3.280	26.05	16.35	0.43
Ca-K	0.032	1.193	4.29	3.84	0.23
<b>Total</b>			100.00	100.00	

---

### 3.5. Difracción de Rayos X (DRX)

Los sólidos previamente caracterizados por MEB-EDS también fueron analizados por difracción de rayos X (DRX) y en la figura 7, se muestra el espectro de difracción resultante de dicha caracterización. En el espectro se pueden apreciar 3 picos bien definidos y que al indexarlos con el programa Match 1.1 se ajustan satisfactoriamente con la ficha PDF [00-003-1005] correspondiente al cobre.

Con los resultados obtenidos de estas técnicas complementarias de caracterización, se puede concluir que el cobre es el elemento presente en cantidades mayoritarias comparadas con el resto de elementos en la muestra del material; este resultado se debe al hecho de que se está trabajando únicamente con el circuito impreso triturado y molido y se sabe que los circuitos impresos utilizados en la industria eléctrica y electrónica, aparte de su composición a base de resinas epóxicas, resinas fenólicas, fibra de vidrio o papel de celulosa, están recubiertas con una capa de cobre [66], de ahí que la mayor proporción metálica le corresponda al cobre.

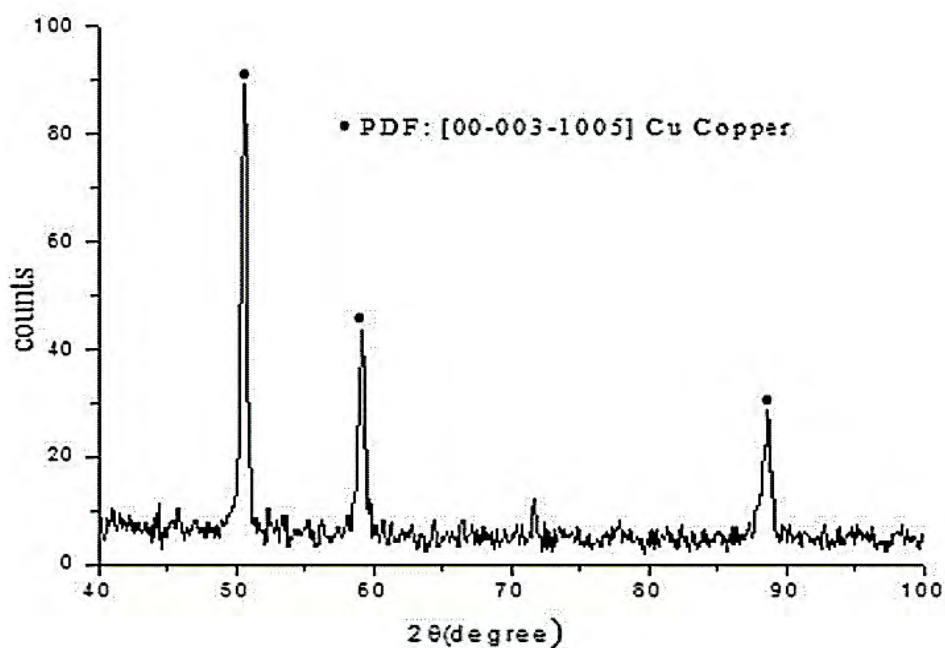


Figura 7. Difractograma de rayos X del cobre.

### 3.6. Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA)

Como se describió en las técnicas de caracterización anteriores, el cobre se encuentra en cantidades mayoritarias comparado con el resto de la fracción metálica presente, sin embargo, es necesario conocer que cantidades de los principales metales están presentes para desarrollar la parte experimental de lixiviación de este proyecto de investigación, para lo cual es necesario la caracterización química de los elementos presentes y que a su vez permita la cuantificación de los elementos en la muestra inicial de estudio.

Por ello, fue necesario realizar la digestión de una muestra en ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) concentrado a fin de poder disolver los metales presentes en la misma y posteriormente caracterizarlos por espectrofotometría de absorción atómica.

Los resultados obtenidos se muestran en la tabla 5, en la que se tiene que el cobre, el hierro y el zinc son los elementos encontrados en cantidades significativas, siendo estos los metales a evaluar en los subsecuentes experimentos de lixiviación dinámica básica, mientras que el 20.88 % restante corresponde a la parte no metálica y a otros elementos tal como se describió en la figura 6.

**Tabla 5.** Porcentajes de los principales metales encontrados en el material de estudio.

<b>Elemento</b>	<b>mg/g</b>	<b>%</b>
<b>Cobre (Cu)</b>	744.2	74.42
<b>Hierro (Fe)</b>	24.75	2.475
<b>Zinc (Zn)</b>	22.21	2.22

### 3.7. Estudio cinético de la lixiviación del cobre en el sistema $S_2O_3^{2-} - O_2$

#### 3.7.1. Efecto de la temperatura

Dentro del estudio cinético desarrollado para la lixiviación del cobre en el sistema tiosulfato – oxígeno, se evaluó la temperatura como primer efecto, con las siguientes condiciones experimentales:

#### Parámetro variable

**Temperatura**      16 °C, 25 °C, 30 °C, 35 °C, 40 °C, 45 °C, 50 °C ,60 °C y 65 °C

#### Parámetros constantes

Concentración del reactivo [ $S_2O_3^{2-}$ ]	<b>0.5 M</b>
Volumen de solución	<b>500 mL</b>
Velocidad de agitación	<b>750 min<sup>-1</sup></b>
Presión parcial de oxígeno	<b>1 atm</b>
pH	<b>10</b>
Masa de la muestra	<b>5 g</b>

Cabe destacar que para toda la serie de experimentos realizados en este trabajo de tesis, se utilizó el sistema descrito en el capítulo 2, el cual se ajustó a las condiciones descritas para cada efecto evaluado.

Con la finalidad de elegir un modelo cinético que describa nuestro sistema y para la adecuada determinación de la etapa controlante; los datos

se ajustaron al modelo cinético de núcleo decreciente para partículas esféricas. En el cual, si la reacción química es lenta comparada con la velocidad de transporte de materia (modelo de 1/3), la ecuación cinética será la siguiente [62]:

$$f_1 = 1 - (1 - X)^{1/3} = K_{exp}t \quad (\text{ec. 9})$$

Pero, si la difusión a través de la capa de cenizas es lenta (modelo de 2/3), la ecuación cinética que describirá al proceso será la siguiente:

$$f_2 = 1 - 3(1 - X)^{2/3} + 2(1 - X) = K_{exp}t \quad (\text{ec. 10})$$

Donde:

**X** = fracción de cobre presente en el sistema

**K<sub>exp</sub>** = Constante experimental

**t** = tiempo

Los resultados obtenidos de las distintas temperaturas estimadas se muestran en la tabla 6, en la que se precisa el tiempo en que se tomaron las alícuotas y la concentración de cobre presente en la solución lixivante en mg/g. A partir de la tabla 6, puede notarse que la temperatura de 45°C es la más eficiente para nuestro sistema de estudio bajo las condiciones preestablecidas, dado que es observable que a temperaturas más elevadas, la concentración de cobre en la solución no incrementa con el aumento de la temperatura.



Este efecto se debe al hecho de que la solubilidad de un gas en un líquido disminuye al aumentar la temperatura, cuyo efecto puede apreciarse en los puntos ensayados de las temperaturas 50°C a 65°C.

Además, se sabe que el incremento de la temperatura también facilita la pérdida de tiosulfato debido a la descomposición del reactivo en subproductos propios del tiosulfato, que disminuyen la concentración del reactivo [42] y que por tanto limitaran la formación del complejo de tiosulfato de cobre.

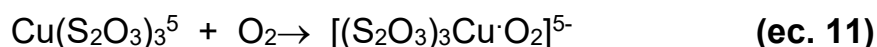
**Tabla 6.** Lixiviación de cobre mg/g. Sistema  $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: **Temperatura.**

<b>tiempo (min)</b>	<b>16°C</b> mg/g	<b>25°C</b> mg/g	<b>30°C</b> mg/g	<b>35°C</b> mg/g	<b>40°C</b> mg/g	<b>45°C</b> mg/g	<b>50°C</b> mg/g	<b>60°C</b> mg/g	<b>65°C</b> mg/g
<b>0</b>	0	0	0	0	0	0	0	0	0
<b>20</b>	32.83	46.7	39.6	71.4	70.4	79.7	81.1	94.3	90.3
<b>40</b>	58.08	93.7	97.7	110.6	152.8	158.2	147.6	120.4	183.8
<b>60</b>	94.42	143.3	144.8	134.8	176.0	217.0	239.3	150.2	209.3
<b>90</b>	151.9	248.8	185.7	255.8	232.9	292.7	286.5	246.9	296.9
<b>120</b>	183.96	258.7	216.7	308.9	299.4	344.9	350.5	270.1	304.2
<b>150</b>	205.57	297.1	260.0	382.9	327.7	394.0	370.4	318.8	339.2
<b>180</b>	210.3	348.4	282.2	392.8	341.6	412.7	405.2	409.6	373.5
<b>240</b>	233.52	352.9	322.4	418.4	349.3	430.2	411.8	421.9	414.5

De la tabla 6, también puede apreciarse que en algunos casos la concentración del cobre en solución presenta un comportamiento oscilante [48], lo cual es atribuido a la constante oxidación del tiosulfato por el cobre y a la constante agitación de la solución dentro del reactor.

El efecto oscilante ha sido reportado por Rábai y Epstein (1992), quienes reportan que este comportamiento es debido a la interacción entre el Cu (II) y los iones tiosulfato [67].

En cuanto al oxígeno presente dentro de nuestro sistema, se sabe que este propicia la posible formación de un compuesto intermedio formado por el complejo tiosulfato cuproso y oxígeno, de acuerdo a la ecuación 11, y que se reporta como estable con respecto a la reoxidación del Cu(II) por O<sub>2</sub>, [68,69].



En las figuras **7-16** se muestra el resultado de evaluar la fracción de cobre contra el tiempo en que fueron estudiadas las alícuotas del efecto temperatura; puede observarse como en la mayoría de los casos de estudio de este efecto, los datos se ajustan preferentemente al modelo de núcleo decreciente con control químico (ec. 9), al tenerse valores de R<sup>2</sup> con un mayor ajuste en la linealidad de los puntos evaluados comparado con el modelo de núcleo decreciente con control difusivo (ec. 10).

Mientras que en las tablas **7-15**, se muestran en negritas los tiempos que se han considerado para el ajuste de los datos cinéticos, así como la fracción en peso de cobre y el resultado del ajuste de la fracción a cada uno de los modelos descritos en las ecuaciones 9 y 10.

Tabla 7. Efecto temperatura 16 °C.

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.141	0.040	0.005
40	0.249	0.096	0.026
60	0.421	0.151	0.061
90	0.650	0.217	0.121
120	0.788	0.261	0.169
150	0.880	0.279	0.190
180	0.900	0.338	0.266
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.965$	$R^2 = 0.988$
$K_{exp} = 0.001$	$K_{exp} = 0.001$

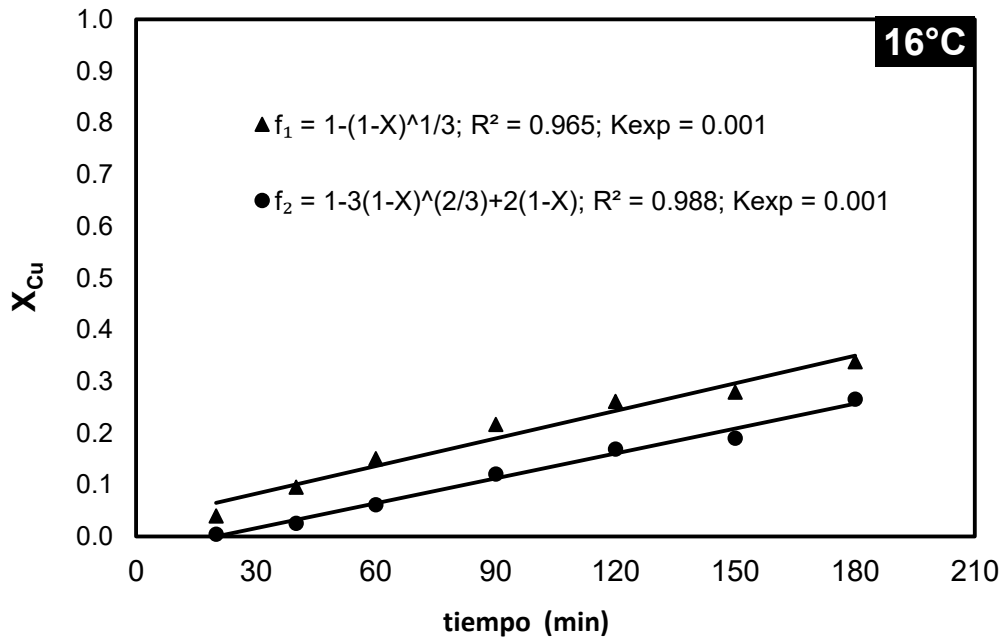


Figura 8.  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  
 $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura 16 °C.

Tabla 8. Efecto temperatura 25 °C.

tiempo (min)	Fración peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.132	0.046	0.006
40	0.266	0.098	0.027
60	0.406	0.159	0.068
90	0.705	0.334	0.261
120	0.733	0.356	0.290
150	0.842	0.459	0.439
180	0.939	0.605	0.656
240	1.000	1.000	1.000
		$R^2 = 0.957$	$R^2 = 0.979$
		$K_{exp} = 0.004$	$K_{exp} = 0.003$

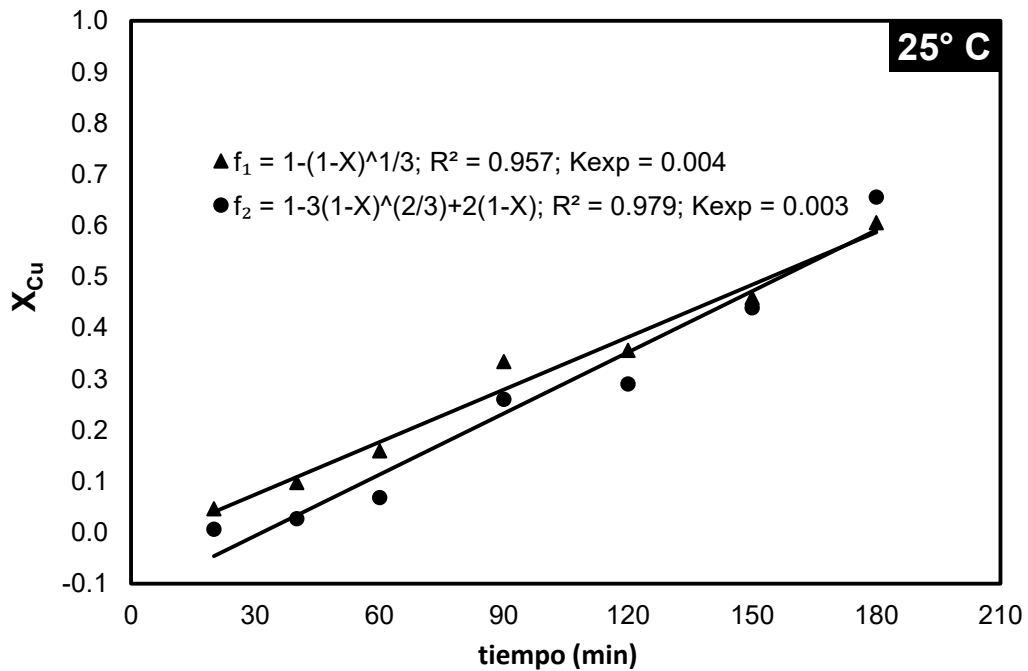


Figura 9.  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  
 $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura 25 °C.

Tabla 9. Efecto temperatura 30 °C.

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.123	0.043	0.005
40	0.303	0.113	0.036
60	0.449	0.180	0.086
90	0.576	0.249	0.155
120	0.672	0.311	0.229
150	0.807	0.422	0.384
180	0.875	0.500	0.500
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.994$	$R^2 = 0.969$
$K_{exp} = 0.002$	$K_{exp} = 0.003$

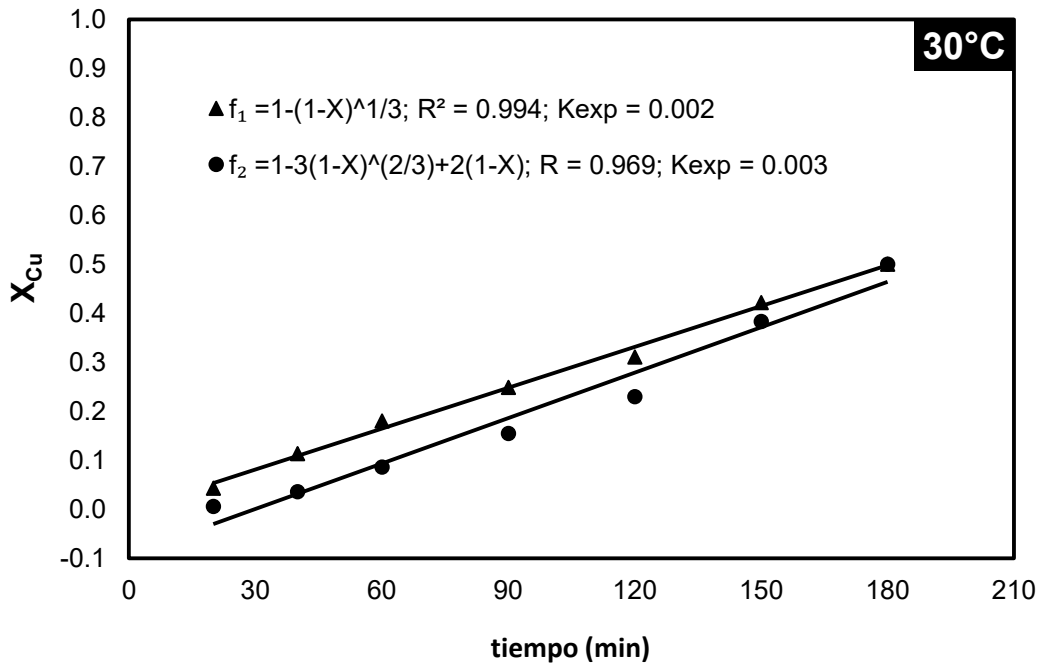


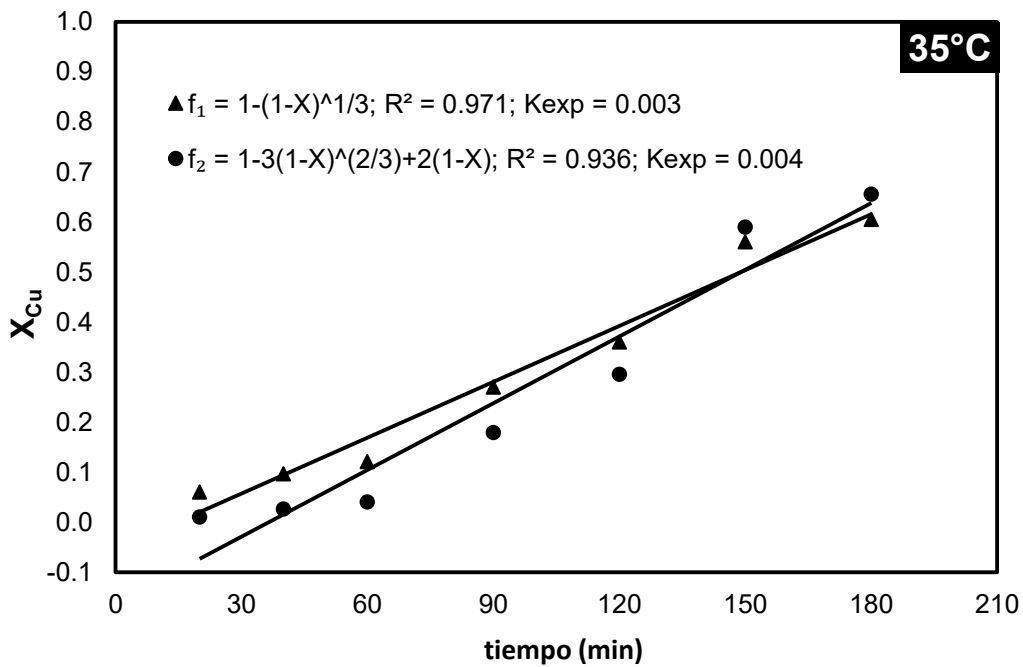
Figura 10.  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  
 $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura 30 °C.

**Tabla 10.** Efecto temperatura 35 °C.

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.171	0.061	0.011
40	0.264	0.097	0.027
60	0.322	0.122	0.041
90	0.611	0.270	0.180
120	0.738	0.360	0.296
150	0.915	0.561	0.590
180	0.939	0.606	0.656
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.971$	$R^2 = 0.936$
$K_{exp} = 0.003$	$K_{exp} = 0.004$



**Figura 11.**  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura 35 °C.

Tabla 11. Efecto temperatura 40 °C.

tiempo (min)	Fración peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.201	0.072	0.015
40	0.438	0.175	0.081
60	0.504	0.208	0.112
90	0.667	0.307	0.225
120	0.857	0.477	0.466
150	0.938	0.605	0.655
180	0.978	0.720	0.809
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.990$	$R^2 = 0.971$
$K_{exp} = 0.004$	$K_{exp} = 0.005$

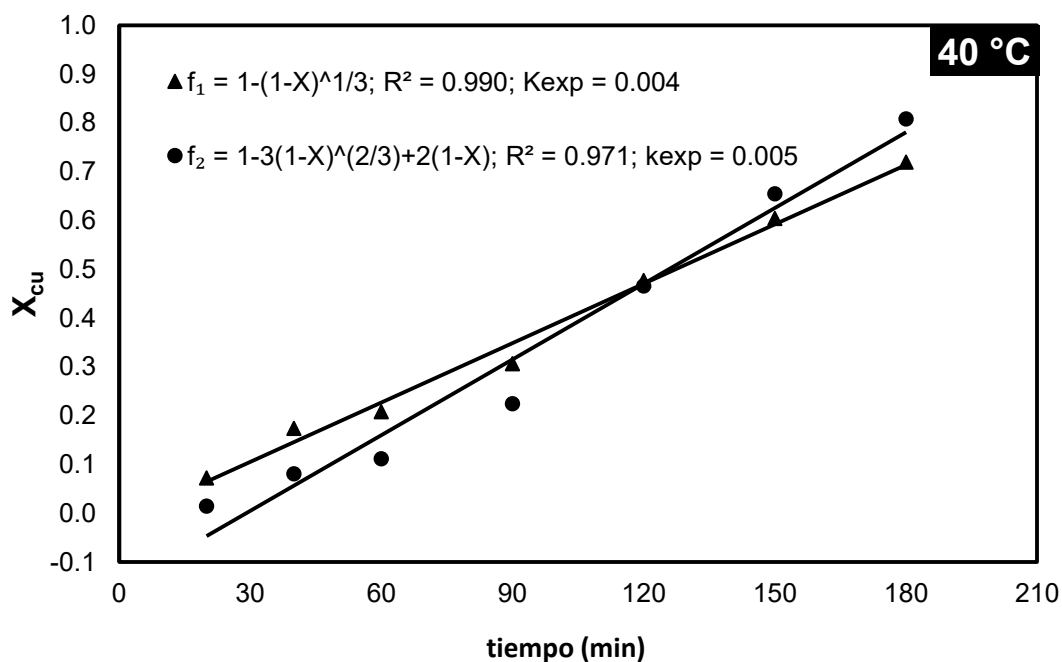


Figura 12.  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  
 $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura 40 °C

Tabla 12. Efecto temperatura 45 °C.

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.185	0.066	0.012
40	0.368	0.142	0.055
60	0.505	0.209	0.113
90	0.680	0.316	0.237
120	0.802	0.417	0.376
150	0.916	0.562	0.592
180	0.959	0.656	0.727
240	0.000	0.000	0.000

$R^2 = 0.997$	$R^2 = 0.978$
$K_{exp} = 0.003$	$K_{exp} = 0.004$

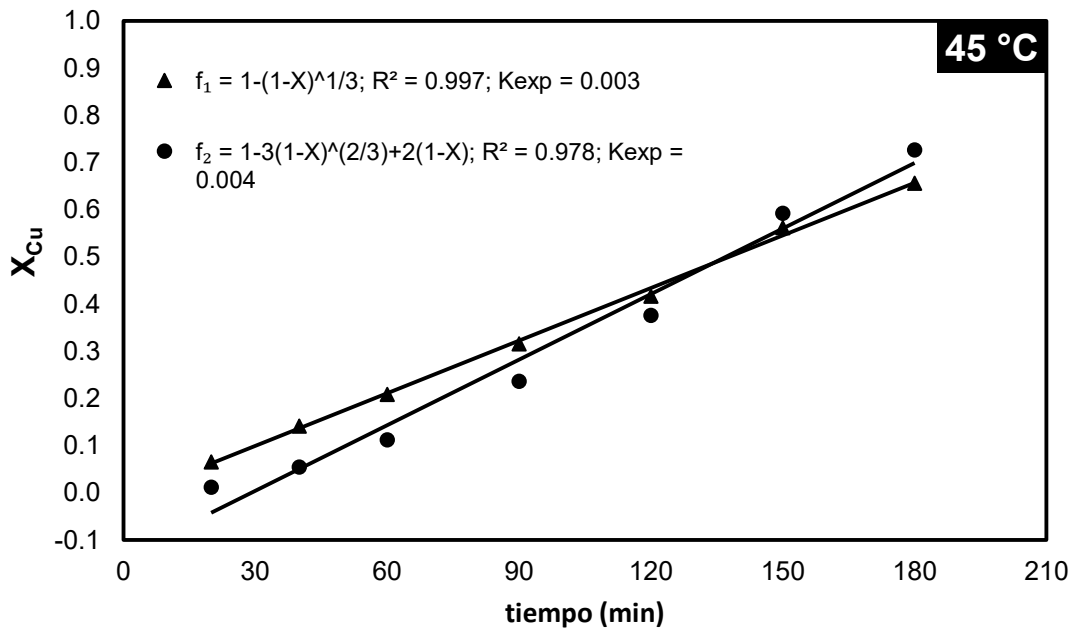


Figura 13.  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura 45 °C.



Tabla 13. Efecto temperatura 50 °C.

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.197	0.071	0.014
40	0.358	0.137	0.052
60	0.581	0.252	0.158
90	0.696	0.327	0.251
120	0.851	0.470	0.455
150	0.900	0.535	0.553
180	0.984	0.749	0.842
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.983$	$R^2 = 0.969$
$K_{exp} = 0.004$	$K_{exp} = 0.005$

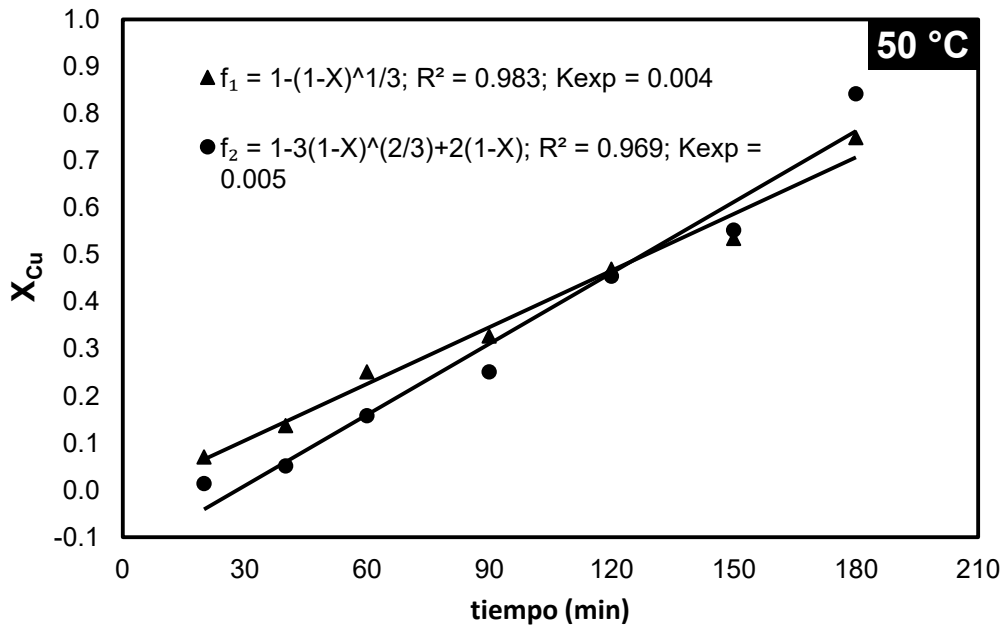


Figura 14.  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  
 $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura 50 °C.

Tabla 14. Efecto temperatura 60 °C.

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.223	0.081	0.019
40	0.285	0.106	0.031
60	0.356	0.136	0.051
90	0.585	0.254	0.161
120	0.640	0.289	0.202
150	0.756	0.375	0.316
180	0.971	0.692	0.774
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.977$	$R^2 = 0.957$
$K_{exp} = 0.002$	$K_{exp} = 0.002$

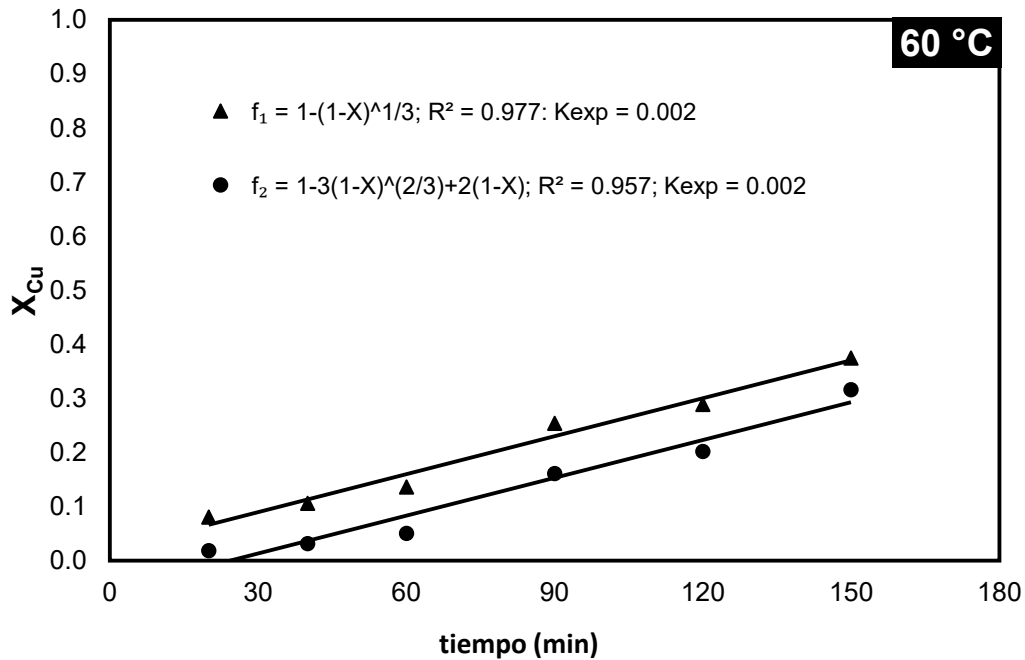


Figura 15.  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  
 $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura 60 °C.

Tabla 15. Efecto temperatura 65 °C.

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.218	0.079	0.018
40	0.443	0.177	0.083
60	0.505	0.209	0.113
90	0.716	0.343	0.272
120	0.734	0.357	0.291
150	0.818	0.433	0.401
180	0.901	0.537	0.556
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.973$	$R^2 = 0.972$
$K_{exp} = 0.002$	$K_{exp} = 0.003$

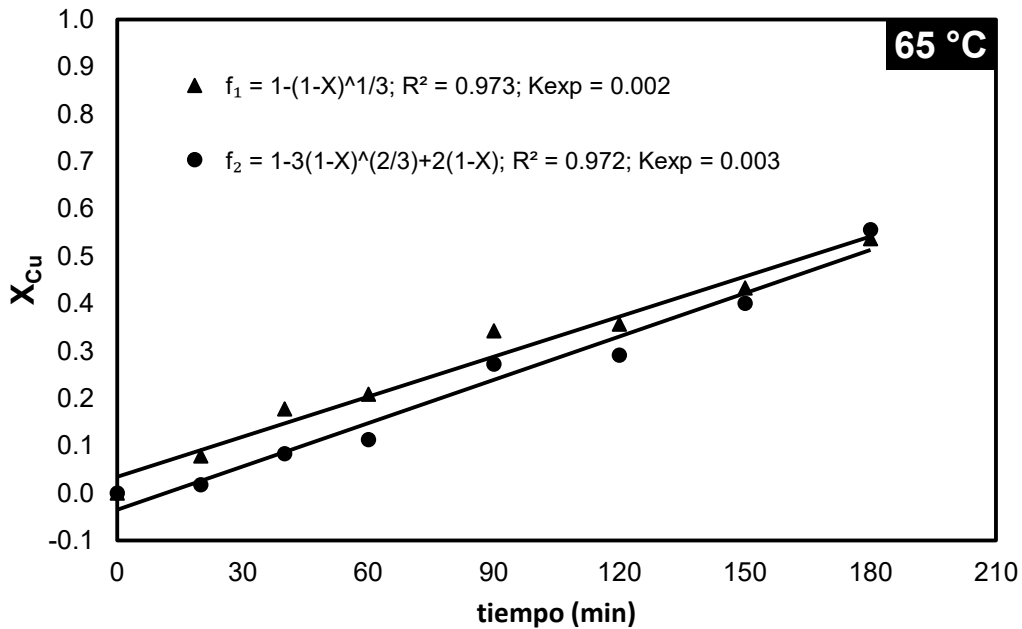


Figura 16.  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  
 $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Temperatura 65 °C.

En la tabla 16, se presenta el resumen de los datos mostrados de las figuras 8-16. Mientras que en la figura 17, se muestra la representación gráfica de las constantes experimentales de la tabla 16 contra el inverso de la temperatura obteniéndose una línea recta de pendiente negativa, a través de la cual se ha determinado la energía de activación ( $E_a$ ) del sistema y cuyo resultado obtenido fue de 5.48 kJ/mol, el cual es indicativo de un control por transporte, aún cuando los datos se hayan ajustado preferentemente al modelo de núcleo decreciente con control químico.

Se debe tener en cuenta que el valor de la  $E_a$  es especialmente importante para dilucidar el tipo de control de una reacción heterogénea. En procesos sólido – fluido controlado por la reacción química, la energía de activación es superior a 40 kJ/mol ( $> 10$  kcal/mol) mientras que en control por transporte se obtienen valores inferiores a 20 kJ/mol ( $< 5$  kcal/mol).

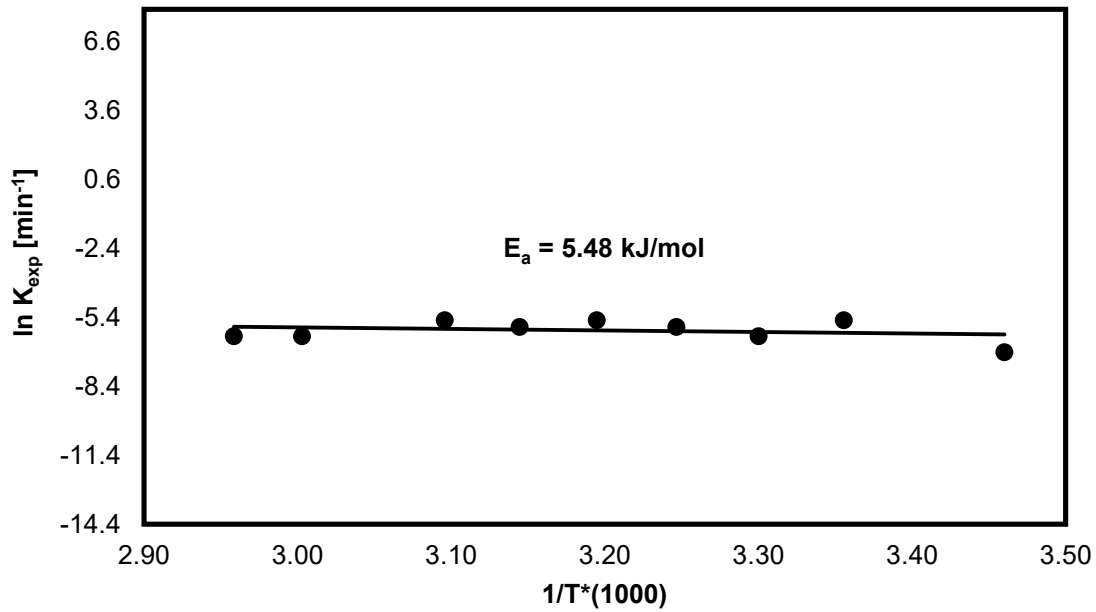
Energías de activación comprendidas entre 20 y 40 kJ/mol indican regímenes de control mixto.

Al observar la tabla 16, vemos que los valores obtenidos para las distintas  $K_{exp}$  resultantes son muy bajos, es decir, no se observa una dependencia importante de la velocidad de lixiviación con la temperatura, lo cual es atribuido al tipo de control que rige en nuestro sistema, lo que indica que la limitante es el transporte de materia a la interfase sólido-líquido y no tanto la reacción química.

**Tabla 16.** Velocidad de lixiviación del cobre en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ .

Efecto: **Temperatura.**

T °C	T(K)	1/T*(1000)	$K_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	ln $k_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )
16	<b>289</b>	3.46	0.001	-6.91
25	<b>298</b>	3.36	0.004	-5.52
30	<b>303</b>	3.30	0.002	-6.21
35	<b>308</b>	3.25	0.003	-5.81
40	<b>313</b>	3.19	0.004	-5.52
45	<b>318</b>	3.14	0.003	-5.81
50	<b>323</b>	3.10	0.004	-5.52
60	<b>333</b>	3.00	0.002	-6.21
65	<b>338</b>	2.96	0.002	-6.21



**Figura 17.** Representación de Arrhenius para la lixiviación del cobre en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ .  $E_a = 5.48$  kJ/mol.

### 3.7.2. Efecto de la concentración del reactivo

Otro efecto evaluado en el estudio cinético de lixiviación de cobre fue el de la concentración de tiosulfato con las siguientes condiciones de trabajo:

#### Parámetro variable

Concentración del reactivo  $[S_2O_3^{2-}]$  0.025M, 0.05M, 0.75M, 0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.4M y 0.5M

#### Parámetros constantes

Temperatura	45 °C
Volumen de solución	500 mL
Velocidad de agitación	750 min <sup>-1</sup>
Presión parcial de oxígeno	1 atm
pH	10
Masa de la muestra	5 g

En la tabla 17, se muestran los resultados obtenidos de evaluar el efecto del reactivo en la que se detalla el tiempo en que fueron tomadas las alícuotas y las diferentes concentraciones de cobre en mg/g; en tal tabla puede observarse, que a concentraciones de reactivo entre 0.025 M – 0.1 M, se alcanza un punto máximo en la lixiviación de cobre y a continuación disminuye con el incremento en el tiempo; lo que indica que el efecto de la concentración del reactivo respecto a la concentración de cobre en solución es menor.

Caso contrario ocurre a concentraciones de 0.2 M, 0.3 M y 0.4 M en las que se observa que dichas cantidades del reactivo son adecuadas dentro del sistema de estudio ya que en este rango se tienen concentraciones

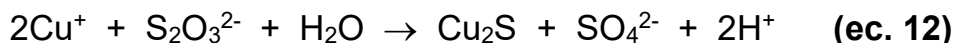
similares al término de los experimentos correspondientes. Por otro lado, a concentraciones de 0.5 M, el resultado mostrado no es del todo favorable; lo que sugiere una mayor descomposición del tiosulfato dentro del sistema como consecuencia del exceso del reactivo y de nuestras propias condiciones experimentales, que promueven la inestabilidad del sistema y por lo tanto la posible precipitación de subproductos de reacción.

**Tabla 17.** Lixiviación de cobre mg/g. Sistema  $S_2O_3^{2-}-O_2$ .

Efecto: **Concentración del reactivo.**

Tiempo (min)	[0.025 M] mg/g	[0.05 M] mg/g	[0.075 M] mg/g	[0.1 M] mg/g	[0.2 M] mg/g	[0.3 M] mg/g	[0.4 M] mg/g	[0.5 M] mg/g
0	0	0	0	0	0	0	0	0
20	65.27	36.26	63.70	45.57	99.86	67.91	68.31	73.30
40	56.06	71.71	104.64	85.15	146.11	114.43	83.81	97.15
60	47.19	75.39	127.46	111.77	178.60	198.34	142.60	171.64
90	27.23	80.96	171.67	156.58	227.79	275.17	166.89	227.33
120	10.17	92.07	206.46	185.76	271.89	337.50	270.81	248.94
150	23.32	53.59	186.56	187.26	340.82	340.74	298.85	296.38
180	20.55	48.85	145.77	188.51	376.25	375.56	380.38	319.32
240	1.60	20.83	41.08	106.09	409.67	396.98	410.68	340.96

Se sabe que, cuando se tiene un exceso de tiosulfato o un exceso de cobre (II), la rápida reacción redox, es seguida por reacciones secundarias más lentas que resultan en la formación de cobre elemental, sulfuro de cobre y sulfato [66]. Cabe resaltar que en nuestro sistema de estudio tenemos ambas variables.



Diversos autores han mencionado que las especies de azufre derivan de la descomposición del tiosulfato y pueden formar un recubrimiento que consiste de azufre, sulfuro de cobre, etc., sobre la superficie del

metal de interés lo que promueve la pasivación y perjudica su disolución [54].

Al igual que en el efecto anterior, los datos obtenidos se ajustaron a un modelo cinético, el procedimiento para elegir dicho modelo fue idéntico al descrito en el efecto de la temperatura.

En las tablas **18-23**, se muestran en negritas los tiempos que se han considerado para el ajuste de los datos cinéticos, así como la fracción en peso de cobre y el resultado de ajustar la fracción a cada uno de los modelos descritos en las ecuaciones 9 y 10.

Mientras que en las figuras **18-23**, se muestra la representación gráfica de cada una de las temperaturas evaluadas.

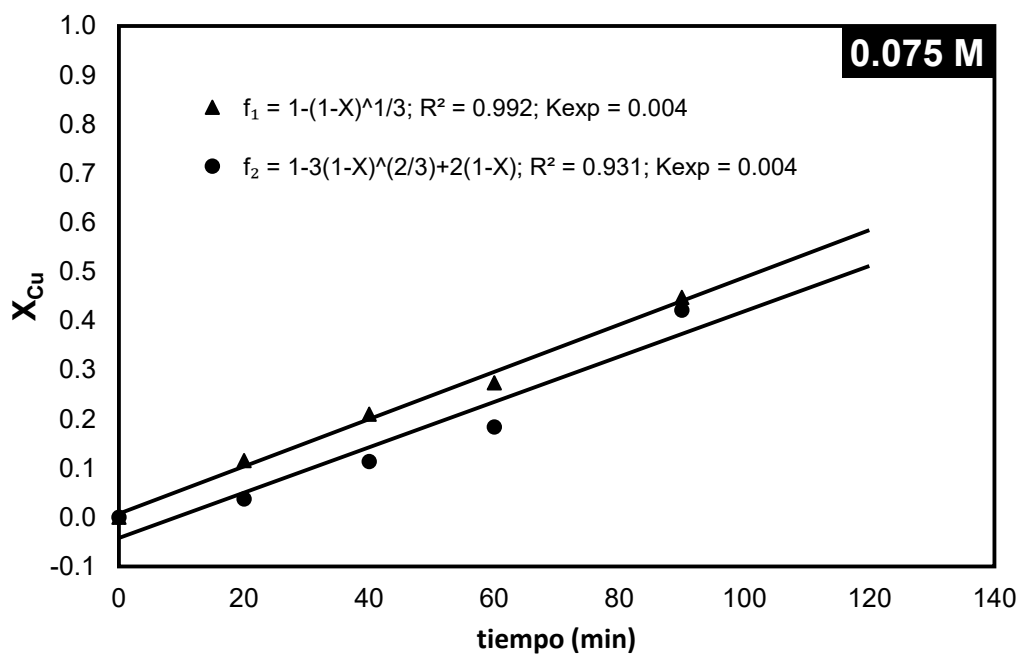
Al igual que en el efecto de la temperatura, los datos experimentales, se han ajustado de forma satisfactoria al modelo de núcleo decreciente con control químico con valores de  $R^2$  mayores que para el caso del modelo con control difusivo, sin embargo, será necesario realizar la representación gráfica de los logaritmos de las constantes de la velocidad de reacción o  $K_{exp}$  obtenidas contra el inverso del logaritmo de las concentraciones a fin de discernir claramente cuál es el tipo de control que rige a nuestro sistema.

Es preciso mencionar que las concentraciones de tiosulfato en el rango de [0.025 M - 0.05 M] no han sido consideradas para la evaluación del modelo cinético debido a la falta de linealidad en los datos.



**Tabla 18.** Efecto concentración del reactivo **0.075 M.**

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.309	0.116	0.037
40	0.507	0.210	0.114
60	0.617	0.274	0.184
90	0.832	0.448	0.422
120	1.000	1.000	1.000
		$R^2 = 0.992$	$R^2 = 0.931$
		$K_{exp} = 0.004$	$K_{exp} = 0.004$



**Figura 18.**  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  
 $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo.  
 Concentración del reactivo = 0.075 M.

Tabla 19. Efecto concentración del reactivo 0.1 M.

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.242	0.088	0.022
40	0.452	0.182	0.087
60	0.593	0.259	0.166
90	0.831	0.447	0.420
120	0.985	0.756	0.850
150	0.993	0.812	0.907
180	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.962$	$R^2 = 0.950$
$K_{exp} = 0.006$	$K_{exp} = 0.007$

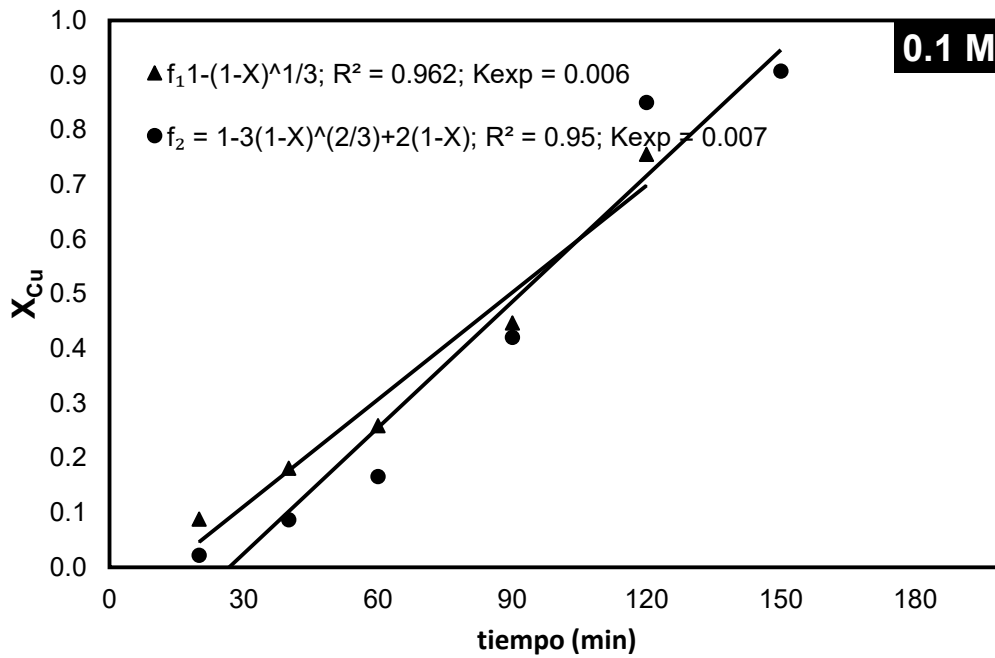


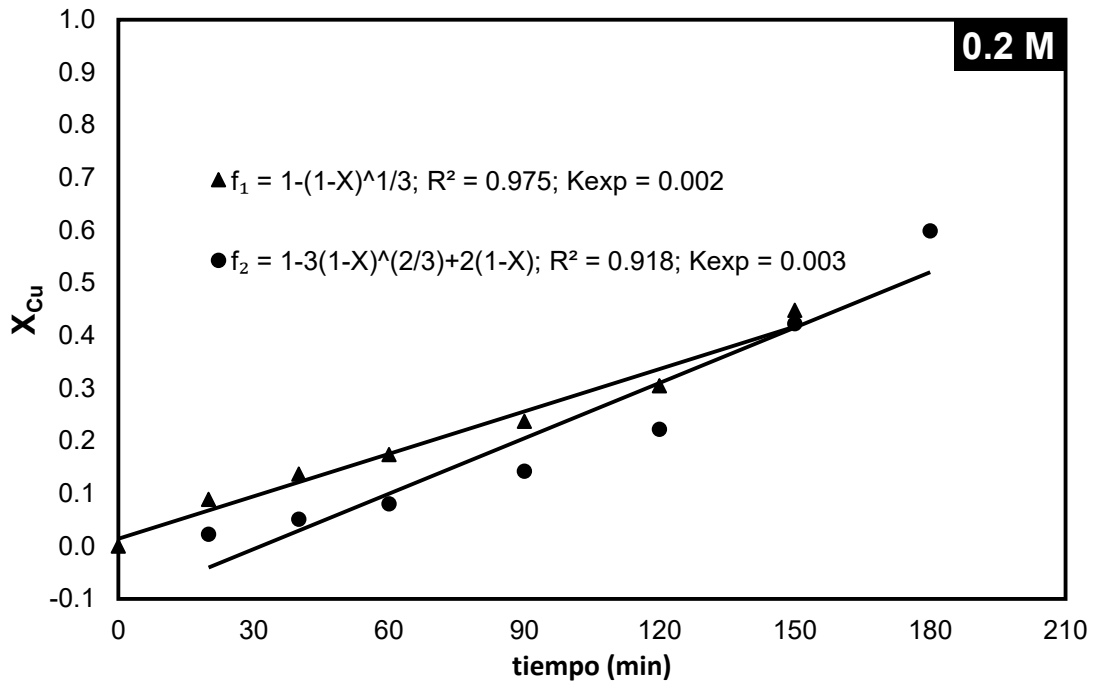
Figura 19.  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. **Concentración del reactivo.**

**Tabla 20.** Efecto concentración del reactivo **0.2 M**.

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.244	0.089	0.022
40	0.357	0.137	0.051
60	0.436	0.174	0.080
90	0.556	0.237	0.142
120	0.664	0.305	0.222
150	0.832	0.448	0.423
180	0.918	0.566	0.599
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.975$	$R^2 = 0.918$
$K_{exp} = 0.002$	$K_{exp} = 0.003$



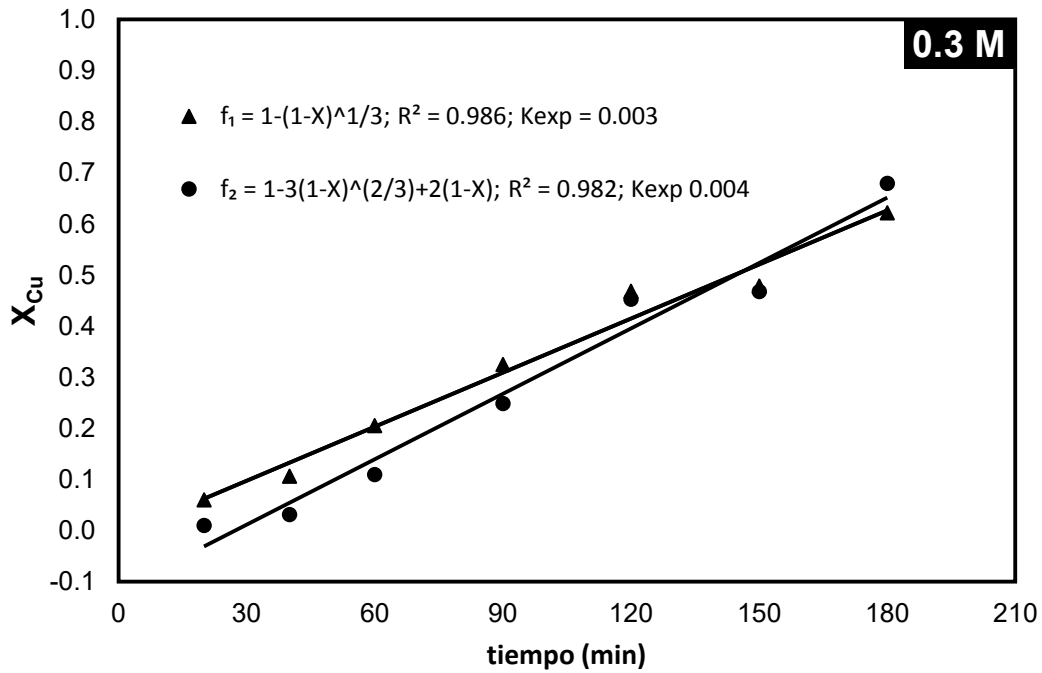
**Figura 20.**  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  
 $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. **Concentración del reactivo.**

**Tabla 21.** Efecto concentración del reactivo **0.3 M.**

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	<b>0.171</b>	<b>0.061</b>	<b>0.011</b>
40	<b>0.288</b>	<b>0.107</b>	<b>0.032</b>
60	<b>0.500</b>	<b>0.206</b>	<b>0.110</b>
90	<b>0.693</b>	<b>0.326</b>	<b>0.249</b>
120	<b>0.850</b>	<b>0.469</b>	<b>0.453</b>
150	<b>0.858</b>	<b>0.479</b>	<b>0.468</b>
180	<b>0.946</b>	<b>0.622</b>	<b>0.680</b>
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.986$	$R^2 = 0.982$
$K_{exp} = 0.003$	$K_{exp} = 0.004$



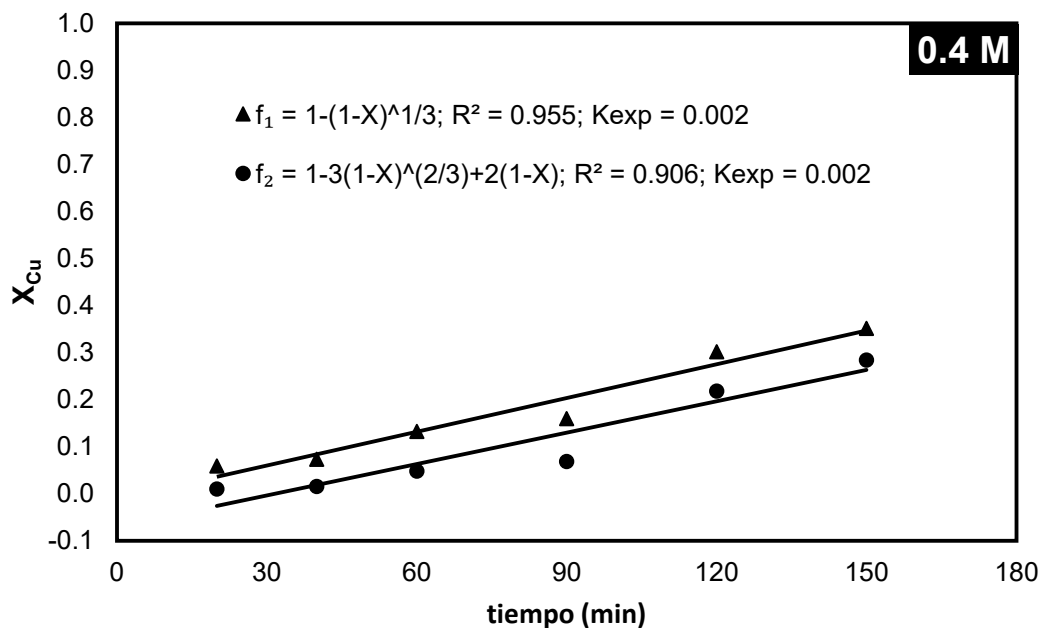
**Figura 21.**  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. **Concentración del reactivo.**

**Tabla 22.** Efecto concentración del reactivo **0.4 M.**

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	<b>0.166</b>	<b>0.059</b>	<b>0.010</b>
40	<b>0.204</b>	<b>0.073</b>	<b>0.015</b>
60	<b>0.347</b>	<b>0.133</b>	<b>0.048</b>
90	<b>0.406</b>	<b>0.160</b>	<b>0.068</b>
120	<b>0.659</b>	<b>0.302</b>	<b>0.218</b>
150	<b>0.728</b>	<b>0.352</b>	<b>0.284</b>
180	0.926	0.581	0.620
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.955$	$R^2 = 0.906$
$K_{exp} = 0.002$	$K_{exp} = 0.002$



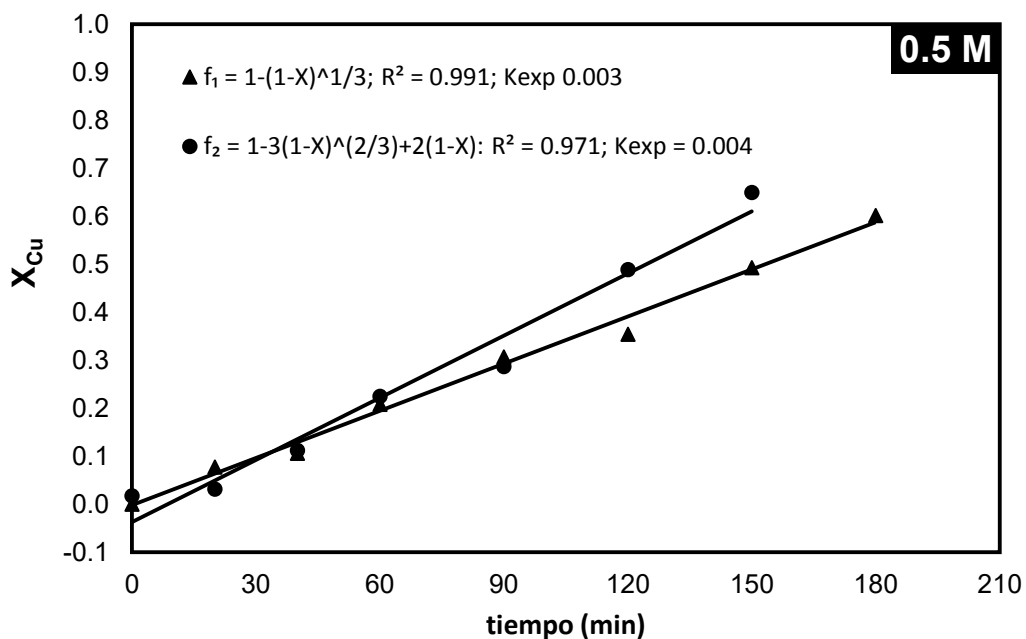
**Figura 22.**  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. **Concentración del reactivo.**

**Tabla 23.** Efecto concentración del reactivo **0.5 M**.

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.215	0.078	0.017
40	0.285	0.106	0.031
60	0.503	0.208	0.112
90	0.667	0.307	0.224
120	0.730	0.354	0.287
150	0.869	0.492	0.489
180	0.937	0.601	0.650
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.991$	$R^2 = 0.971$
$K_{exp} = 0.003$	$K_{exp} = 0.004$



**Figura 23.**  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. **Concentración del reactivo.**

En la tabla 24, se muestran los valores de las velocidades de reacción en la que se observan  $K_{exp}$  muy bajas, sin embargo, nótese que a bajas concentraciones es decir 0.075 M y 0.1 M las velocidades de reacción son más rápidas comparadas con el resto de las velocidades de reacción las cuales se mantienen en intervalos de valores muy cercanos; este efecto ya ha sido estudiado por Puente-Siller (2013) [48], quien ha reportado que en sistemas con 0.2 y 0.3 M de tiosulfato éste se descompone más que en sistemas con 0.1 M, lo que no implica que no exista descomposición a 0.1 M, sino que la descomposición es menor.

**Tabla 24.** Velocidad de lixiviación del cobre en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ .

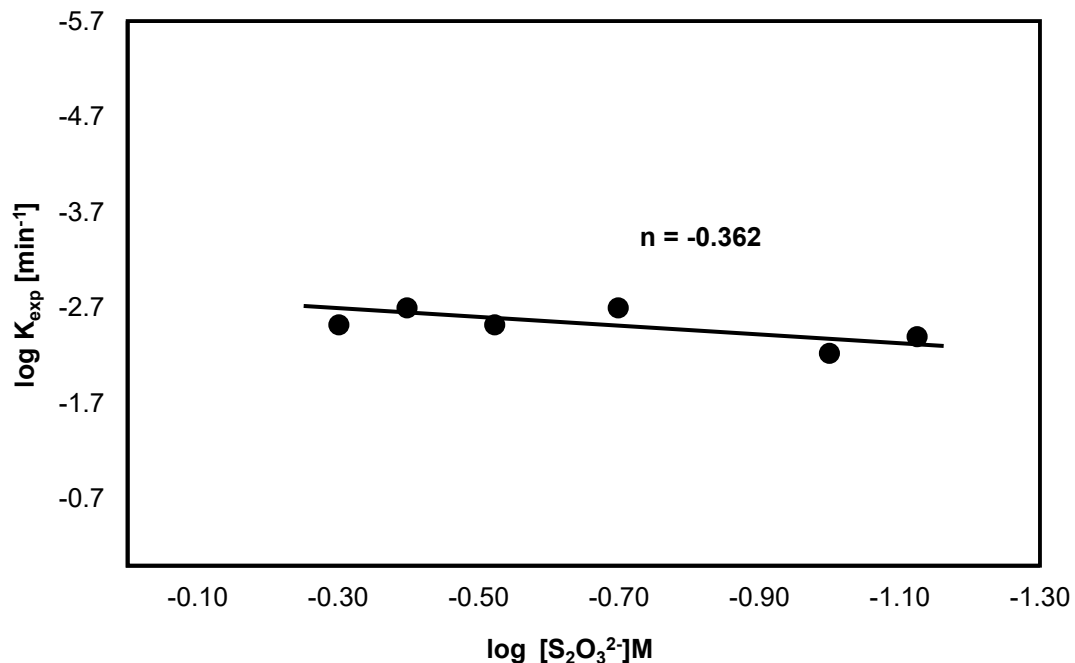
Efecto: **Concentración del reactivo.**

$[S_2O_3^{2-}]$	$K_{exp}(min^{-1})$	$\log [S_2O_3^{2-}]$	$\log K_{exp}(min^{-1})$
0.075	0.004	<b>-1.12</b>	<b>-2.32</b>
0.1	0.006	<b>-1.00</b>	<b>-2.21</b>
0.2	0.002	<b>-0.70</b>	<b>-2.57</b>
0.3	0.003	<b>-0.52</b>	<b>-2.44</b>
0.4	0.002	<b>-0.40</b>	<b>-2.64</b>
0.5	0.003	<b>-0.30</b>	<b>-2.48</b>

En la figura 24, se muestra la representación gráfica de evaluar el logaritmo de la concentración del reactivo contra el logaritmo de las constantes experimentales, obsérvese que se obtuvo un orden de reacción negativo, lo que indica que a mayor concentración de tiosulfato, la reacción transcurre más despacio, es decir, una reacción con un orden negativo actúa más bien como inhibidor de la reacción.

Entonces, al obtener un valor menor que cero para el efecto de la concentración del reactivo, se estaría suponiendo que la cinética de nuestro

sistema está controlada mediante la transferencia de masa a la superficie sólido - líquido; por lo que será necesario evaluar la velocidad de agitación cuyo efecto es determinante para describir cual es la etapa controlante de nuestro sistema, ya que como se sabe, en el control por transporte la velocidad de reacción es afectada por la velocidad de agitación; es decir, este tipo de control puede estudiarse como función de la composición, la geometría de la partícula y de la velocidad de agitación [63,64].



**Figura 24.** Determinación del orden de reacción en la lixiviación del cobre en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ .

Representación gráfica de la dependencia del log  $[S_2O_3^{2-}]$  vs. log  $K_{exp}[\text{min}^{-1}]$ .

**Concentración del reactivo.  $n = -0.362$ .**



### 3.7.3. Efecto de la velocidad de agitación

De acuerdo a los resultados obtenidos de los efectos anteriores, se genera la necesidad de determinar el efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad de reacción en la lixiviación del cobre en el sistema de estudio oxígeno tiosulfato, evaluando esta variable dentro de los siguientes rangos de agitación:

#### Parámetro variable

**Velocidad de agitación**                      **350, 450, 550, 650, 750 y 900 min<sup>-1</sup>**

#### Parámetros constantes

Temperatura	<b>45 °C</b>
Volumen de solución	<b>500 mL</b>
Concentración del reactivo [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	<b>750 min<sup>-1</sup></b>
Presión parcial de oxígeno	<b>1 atm</b>
pH	<b>10</b>
Masa de la muestra	<b>5 g</b>

En la tabla 25, se muestran los resultados de la evaluación de los diferentes ensayos de la velocidad de agitación, señalando los tiempos en que fueron tomadas las alícuotas y las concentraciones de cobre en mg/g para cada experimento realizado. En tal tabla, podemos observar que al aumentar la velocidad de agitación se incrementa la concentración de cobre en solución, lo que posiblemente sugiere que bajo las condiciones de estudio preestablecidas la transferencia de masa a la interfase sólido – líquido controla la cinética, lo antes dicho, tendrá que ser ratificado a través de la determinación de un aparente orden de reacción.

**Tabla 25.** Lixiviación del cobre en mg/g. Sistema  $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: **Velocidad de agitación.**

tiempo (min)	350 min <sup>-1</sup> mg/g	450 min <sup>-1</sup> mg/g	550 min <sup>-1</sup> mg/m	650 min <sup>-1</sup> mg/g	750 min <sup>-1</sup> mg/g	900 min <sup>-1</sup> mg/g
<b>0</b>	-34.13	-34.13	-34.13	-34.13	-34.13	-34.13
<b>20</b>	-26.19	-2.38	21.43	37.30	61.11	45.24
<b>40</b>	-10.32	25.24	29.37	76.98	132.54	156.35
<b>60</b>	13.49	69.05	99.17	132.54	164.29	172.22
<b>90</b>	29.37	135.48	140.48	196.03	188.10	203.97
<b>120</b>	37.30	161.90	164.29	203.97	315.08	302.78
<b>150</b>	61.11	219.84	230.16	299.21	410.32	354.76
<b>180</b>	132.54	291.27	307.14	346.83	434.13	431.75
<b>240</b>	196.03	346.83	505.56	592.86	608.73	648.41

Para la selección de un adecuado modelo cinético, se utilizó el procedimiento descrito en el efecto de la temperatura, por consiguiente, en las figuras **25-30**, puede verse el ajuste cinético de la fracción de cobre respecto a los modelos de las ecuaciones 9 y 10, respectivamente.

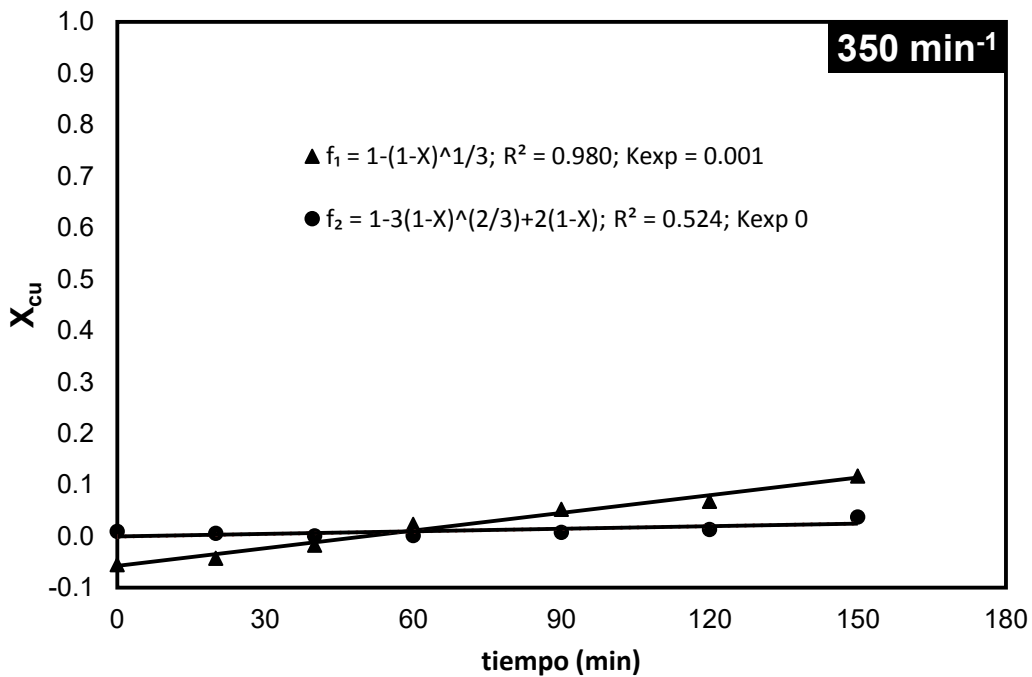
En las tablas **26-31**, se tienen en negritas los tiempos que se han considerado para el ajuste de los datos cinéticos, así como la fracción en peso de cobre y el resultado de ajustar la fracción a cada uno de los modelos cinéticos.

**Tabla 26.** Efecto velocidad de agitación 350 min<sup>-1</sup>.

tiempo (min)	Fracción peso X <sub>Cu</sub>	Modelo 1-(1-X <sub>Cu</sub> ) <sup>1/3</sup>	Modelo 1-3(1-X <sub>Cu</sub> ) <sup>2/3</sup> +2(1-X <sub>Cu</sub> )
0	-0.174	-0.055	0.009
20	-0.134	-0.043	0.006
40	-0.053	-0.017	0.001
60	0.069	0.023	0.002
90	0.150	0.053	0.008
120	0.190	0.068	0.013
150	0.312	0.117	0.038
180	0.676	0.313	0.233
240	1.000	1.000	1.000

R <sup>2</sup> = 0.980	R <sup>2</sup> = 0.524
K <sub>exp</sub> = 0.001	K <sub>exp</sub> = 0.00



**Figura 25.** f<sub>1</sub> = modelo núcleo decreciente con control químico; f<sub>2</sub> = modelo núcleo decreciente con control difusivo. **Velocidad de agitación.**

Tabla 27. Efecto velocidad de agitación 450 min<sup>-1</sup>.

tiempo (min)	Fracción peso X <sub>Cu</sub>	Modelo 1-(1-X <sub>Cu</sub> ) <sup>1/3</sup>	Modelo 1-3(1-X <sub>Cu</sub> ) <sup>2/3</sup> +2(1-X <sub>Cu</sub> )
0	-0.098	-0.032	0.003
20	-0.007	-0.002	0.000
40	0.073	0.025	0.002
60	0.199	0.071	0.015
90	0.391	0.152	0.062
120	0.467	0.189	0.094
150	0.634	0.285	0.197
180	0.840	0.457	0.436
240	1.000	1.000	1.000

R <sup>2</sup> = 0.986	R <sup>2</sup> = 0.843
K <sub>exp</sub> = 0.002	K <sub>exp</sub> = 0.001

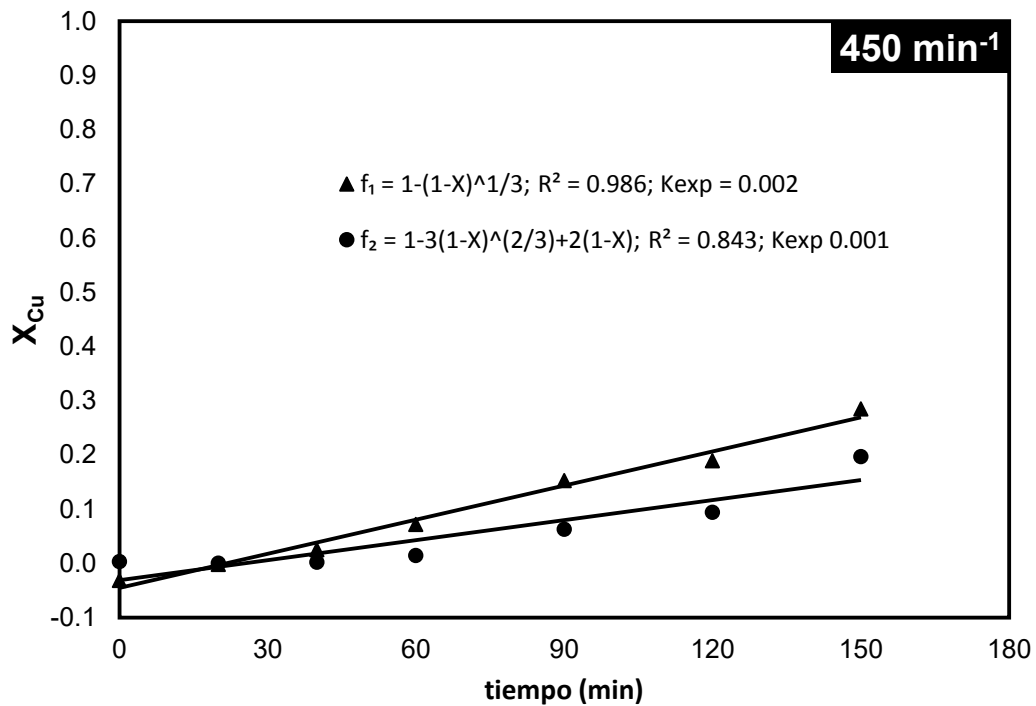


Figura 26. f<sub>1</sub> = modelo núcleo decreciente con control químico; f<sub>2</sub> = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Velocidad de agitación.

Tabla 28. Efecto velocidad de agitación 550 min<sup>-1</sup>.

tiempo (min)	Fración peso X <sub>Cu</sub>	Modelo 1-(1-X <sub>Cu</sub> ) <sup>1/3</sup>	Modelo 1-3(1-X <sub>Cu</sub> ) <sup>2/3</sup> +2(1-X <sub>Cu</sub> )
0	-0.068	-0.022	0.001
20	0.042	0.014	0.001
40	0.058	0.020	0.001
60	0.196	0.070	0.014
90	0.278	0.103	0.030
120	0.325	0.123	0.042
150	0.455	0.183	0.088
180	0.608	0.268	0.177
240	1.000	1.000	1.000

R <sup>2</sup> = 0.967	R <sup>2</sup> = 0.798
K <sub>exp</sub> = 0.001	K <sub>exp</sub> = 0.000

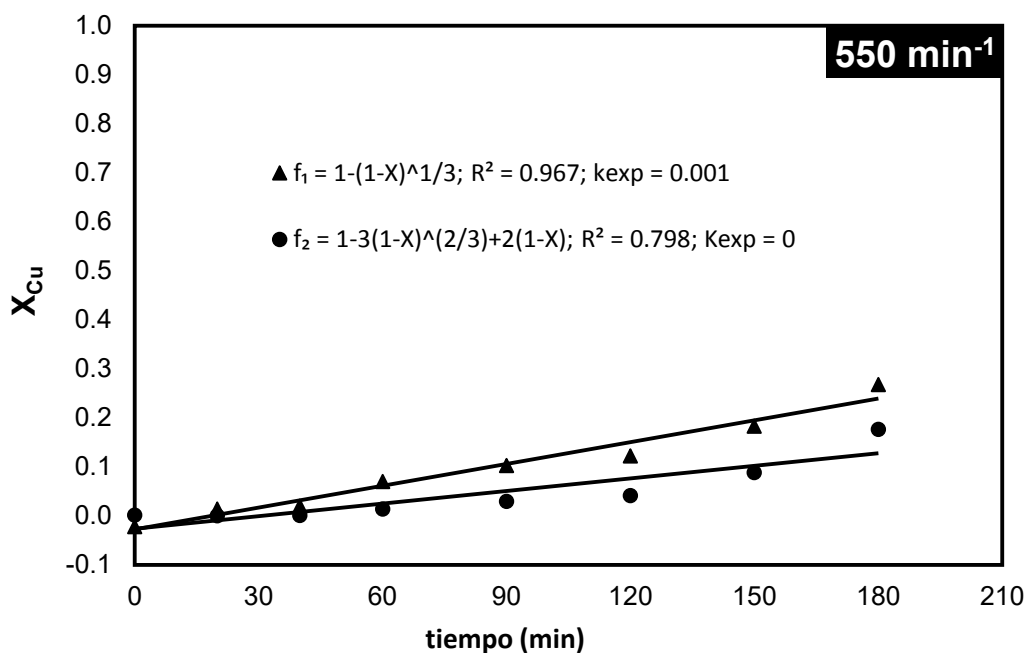


Figura 27. f<sub>1</sub> = modelo núcleo decreciente con control químico;  
f<sub>2</sub> = modelo núcleo decreciente con control difusivo. **Velocidad de agitación.**

Tabla 29. Efecto velocidad de agitación 650 min<sup>-1</sup>.

tiempo (min)	Fracción peso X <sub>Cu</sub>	Modelo 1-(1-X <sub>Cu</sub> ) <sup>1/3</sup>	Modelo 1-3(1-X <sub>Cu</sub> ) <sup>2/3</sup> +2(1-X <sub>Cu</sub> )
0	-0.058	-0.019	0.001
20	0.063	0.021	0.001
40	0.130	0.045	0.006
60	0.224	0.081	0.019
90	0.331	0.125	0.043
120	0.344	0.131	0.047
150	0.505	0.209	0.113
180	0.585	0.254	0.161
240	1.000	1.000	1.000

R <sup>2</sup> = 0.981	R <sup>2</sup> = 0.880
K <sub>exp</sub> = 0.001	K <sub>exp</sub> = 0.000

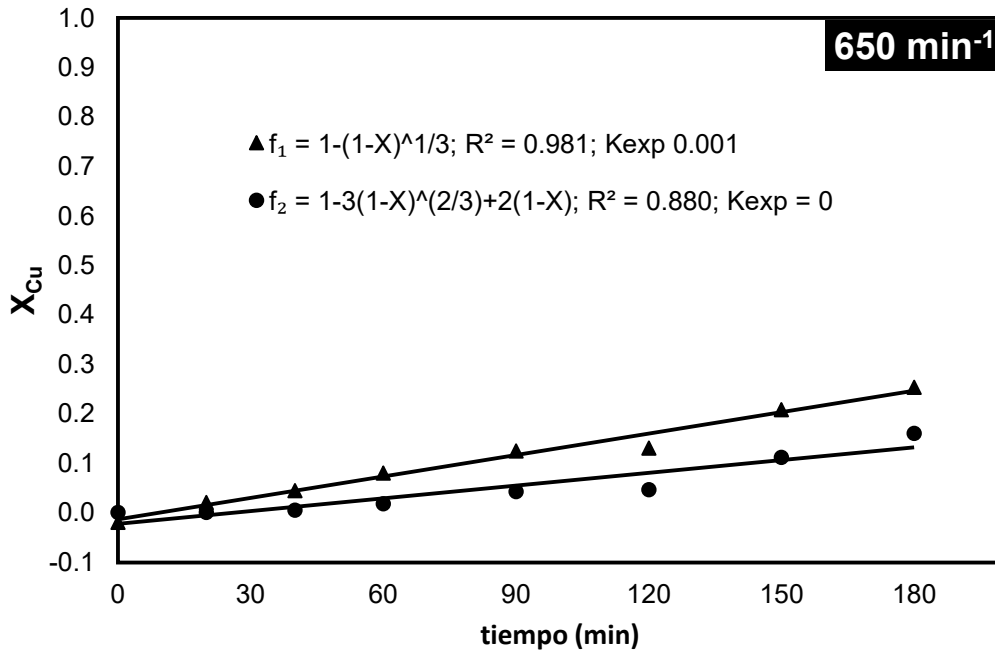


Figura 28. f<sub>1</sub> = modelo núcleo decreciente con control químico; f<sub>2</sub> = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Velocidad de agitación.

Tabla 30. Efecto velocidad de agitación 750 min<sup>-1</sup>.

tiempo (min)	Fracción peso X <sub>Cu</sub>	Modelo 1-(1-X <sub>Cu</sub> ) <sup>1/3</sup>	Modelo 1-3(1-X <sub>Cu</sub> ) <sup>2/3</sup> +2(1-X <sub>Cu</sub> )
0	-0.056	-0.018	0.001
20	0.100	0.035	0.004
40	0.218	0.079	0.018
60	0.270	0.100	0.028
90	0.309	0.116	0.037
120	0.518	0.216	0.120
150	0.674	0.312	0.231
180	0.713	0.341	0.269
240	1.000	1.000	1.000
		R <sup>2</sup> = 0.970	R <sup>2</sup> = 0.882
		K <sub>exp</sub> = 0.002	K <sub>exp</sub> = 0.001

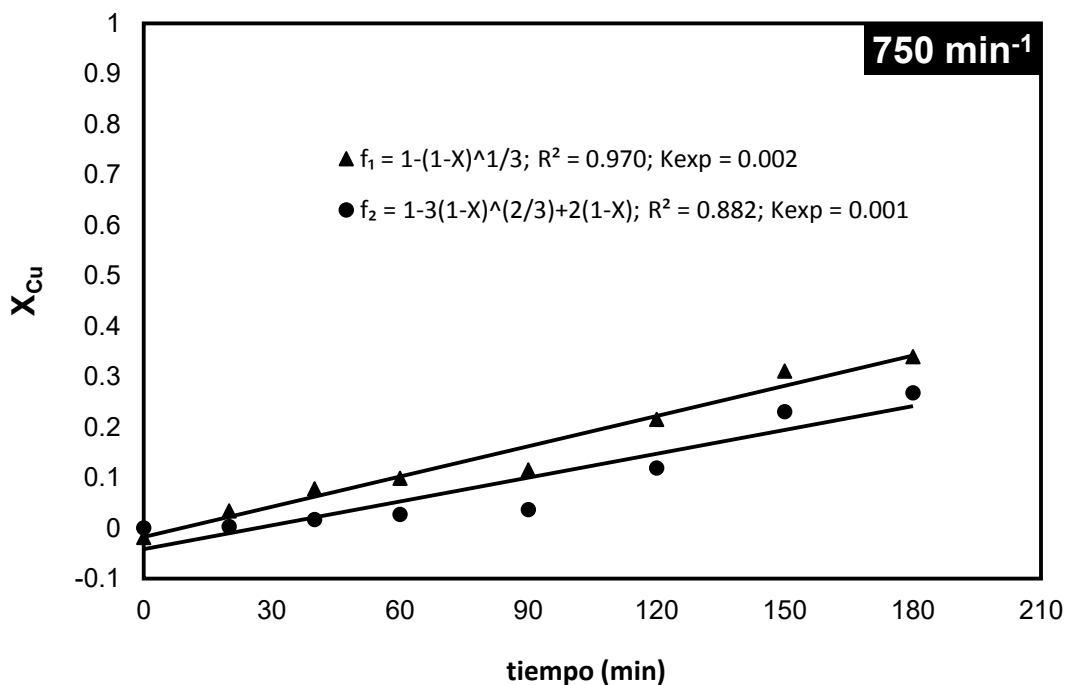


Figura 29. f<sub>1</sub> = modelo núcleo decreciente con control químico; f<sub>2</sub> = modelo núcleo decreciente con control difusivo. **Velocidad de agitación.**

Tabla 31. Efecto velocidad de agitación 900 min<sup>-1</sup>.

tiempo (min)	Fracción peso X <sub>Cu</sub>	Modelo 1-(1-X <sub>Cu</sub> ) <sup>1/3</sup>	Modelo 1-3(1-X <sub>Cu</sub> ) <sup>2/3</sup> +2(1-X <sub>Cu</sub> )
0	-0.053	-0.017	0.001
20	0.070	0.024	0.002
40	0.241	0.088	0.022
60	0.266	0.098	0.027
90	0.315	0.118	0.039
120	0.467	0.189	0.094
150	0.547	0.232	0.137
180	0.666	0.306	0.224
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.977$	$R^2 = 0.889$
$K_{exp} = 0.001$	$K_{exp} = 0.001$

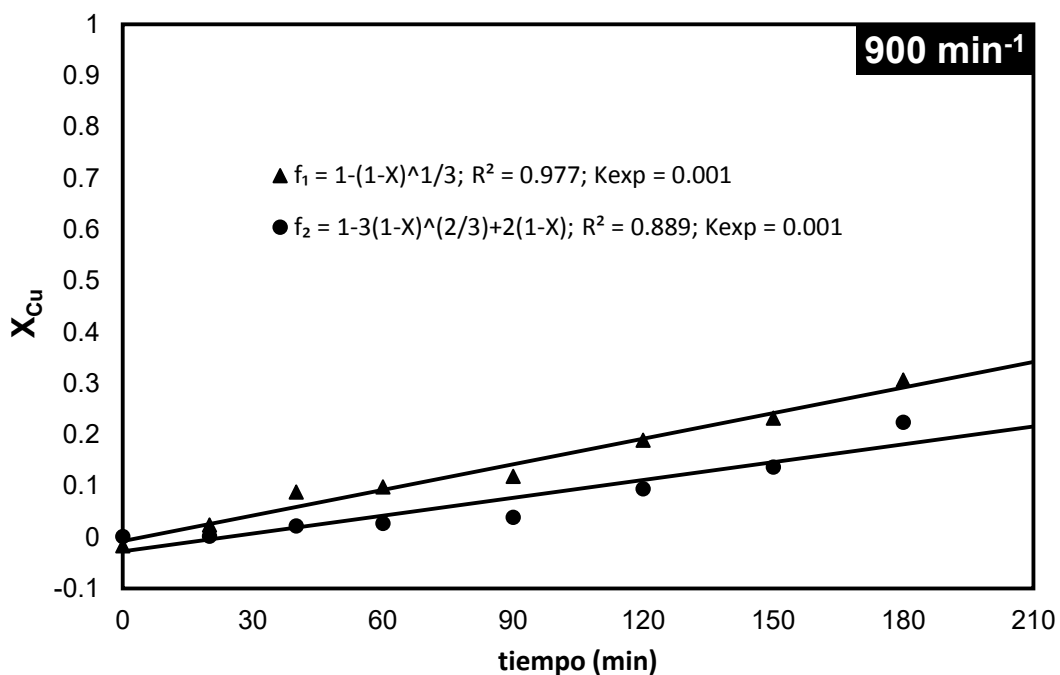


Figura 30. f<sub>1</sub> = modelo núcleo decreciente con control químico; f<sub>2</sub> = modelo núcleo decreciente con control difusivo. Velocidad de agitación.



En la tabla 32, se recopilan las velocidades de reacción del cobre a partir de las cuales se determinara un aparente orden de reacción, sin embargo, nótese que a pesar de los resultados previamente obtenidos para el efecto de la temperatura y para el efecto de la concentración del reactivo; los cuales sugieren un control por transporte de materia, los valores de las distintas velocidades de reacción obtenidas para el efecto de la velocidad de agitación son muy cercanos entre sí; lo que indica un casi nulo efecto de esta variable hidrodinámica sobre la velocidad de reacción de la partícula.

**Tabla 32.** Velocidad de lixiviación del cobre en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ .

Efecto: **Velocidad de agitación.**

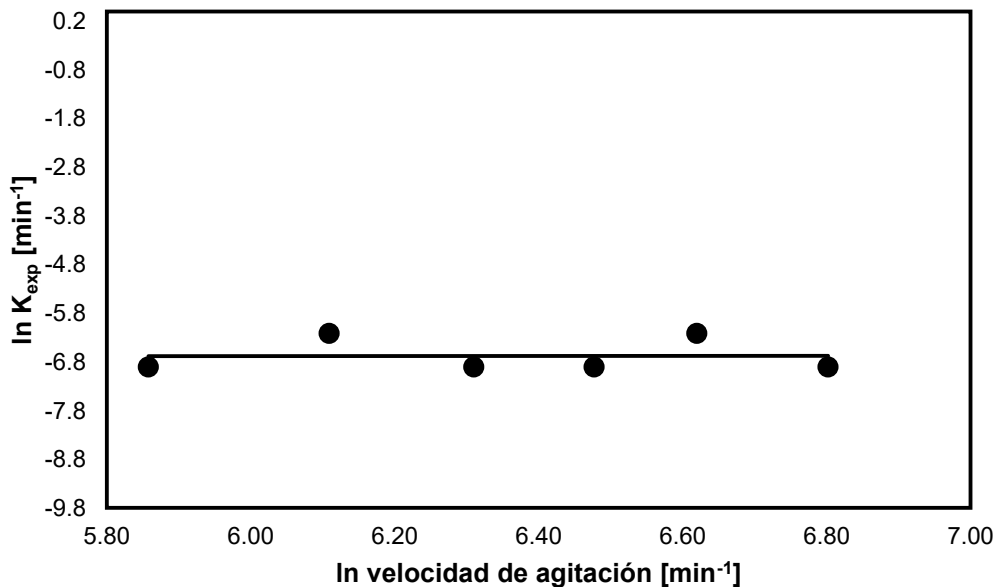
Velocidad de agitación ( $min^{-1}$ )	$K_{exp}$ ( $min^{-1}$ )	In vel de agitación	In $K_{exp}$ ( $min^{-1}$ )
350	0.001	5.857	-6.907
450	0.002	6.109	-6.214
550	0.001	6.309	-6.907
650	0.001	6.476	-6.907
750	0.002	6.620	-6.214
900	0.001	6.802	-6.907

Mientras que en la figura 31, los valores de regresión lineal de los puntos evaluados se ajustaron preferentemente al modelo de núcleo decreciente controlado por la reacción química, correspondiente a la ecuación 9.

En la figura 31, se puede ver la representación gráfica del logaritmo neperiano de las constantes experimentales o velocidades de reacción contra el logaritmo neperiano de las velocidades de agitación obteniendo un aparente orden de reacción que resulta ser de **0.004**, este valor indica

que la variable evaluada tiene un bajo efecto en la velocidad de lixiviación del cobre.

El hecho de que el resultado de esta variable tan importante como es la velocidad de agitación en el control por transporte de materia no sea tan evidente, puede estar relacionado con las condiciones de trabajo previamente establecidas, como es el caso de la concentración del reactivo que como ya se describió en páginas anteriores, un exceso del mismo puede llevar a la formación de subproductos propios de la descomposición del tiosulfato y de la reacción del tiosulfato con el cobre; las cuales a su vez pasivan la superficie de las partículas y por tanto entorpecen el transporte de materia.



**Figura 31.** Lixiviación del cobre en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ .

Aparente orden de reacción = **0.004**. Efecto: **Velocidad de agitación**.

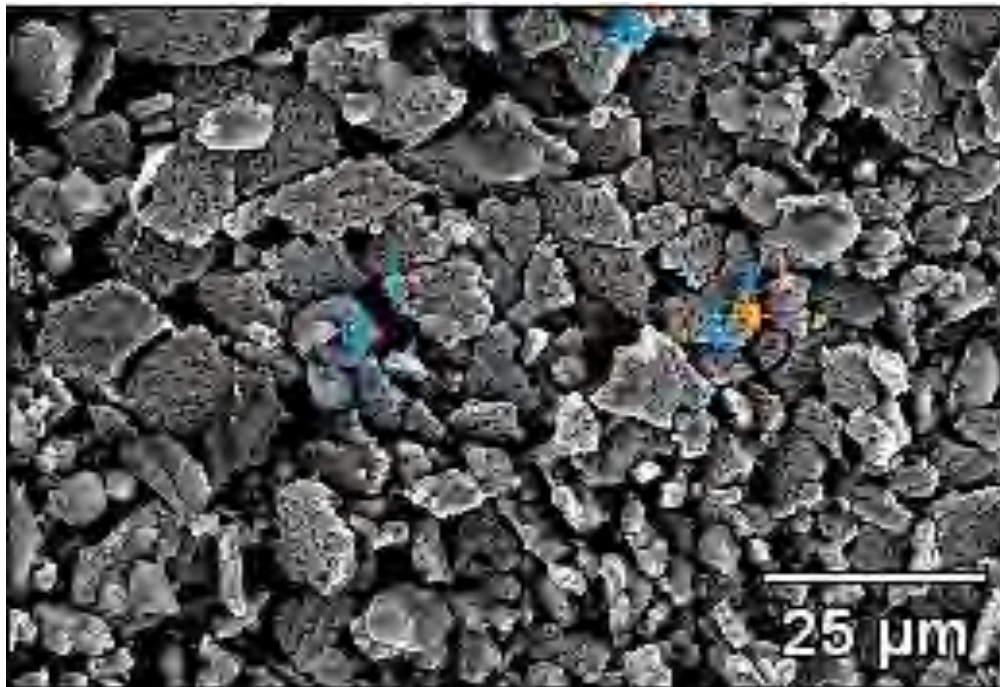
La difusión tiene una función importante en la cinética de reacciones heterogéneas. Si una reacción tiene lugar en la interfase, los reactivos deben ser transferidos hasta la interfase y los productos de la reacción deben extraerse [63]. En el seno de líquidos y gases, el transporte de masa se efectúa principalmente por convección y turbulencia. Con todo, cerca de la interfase se cree que el flujo es laminar dentro de un espesor denominado *capa límite*.

El valor de la capa límite, en soluciones acuosas no agitadas es de aproximadamente 0.05 cm, este valor disminuye al aumentar la velocidad de agitación hasta un valor límite de espesor  $\delta$  que es el espesor mínimo de la capa de fluido estacionario. En sistemas acuosos este espesor disminuye hasta 0.001 cm en condiciones de agitación violenta.

Básicamente, el movimiento del fluido mejora considerablemente la transferencia de masa, al quitar el fluido con alta concentración cercano a la superficie y reemplazarlo por el de concentración más baja que se encuentra más alejado [70], por tanto, la difusión a través de una zona adyacente a la interfase sólido – líquido puede controlar la cinética [71], y cuando la cinética es controlada por el transporte a través de los productos de reacción, la difusión de los productos formados es limitante.

En nuestro caso, los productos de reacción que constituyen la barrera de difusión son el Cu y el S, tal como se puede apreciar en la tabla 33, la cual muestra el resultado de realizar un microanálisis a la película formada tanto en la pared del reactor como sobre las partículas dentro del reactor.

En la figura 32, se muestra la micrografía de la película a partir de la cual se ha realizado el microanálisis de la tabla 33; nótese como tal recubrimiento está conformado por una estructura porosa.



**Figura 32.** Microanálisis de la película formada en el sistema de lixiviación  $S_2O_3^{2-} - O_2$ .

Previamente, se ha mencionado la formación de subproductos debido a la descomposición del tiosulfato, entre ellos el S<sup>0</sup> y los sulfuros de cobre (CuS, Cu<sub>2</sub>S), los cuales se depositan sobre la superficie de nuestras partículas formando una capa de difusión fuertemente adherida; ver figura 32, con lo cual quedaría sustentado el porqué del casi nulo efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad de reacción en la lixiviación del cobre en el sistema tiosulfato - oxígeno [71].

En la figura 33 a, b, c y d, se muestran los respectivos espectros EDS, correspondientes a la figura 32 y tabla 33. Nota: la presencia de oro y paladio corresponden al recubrimiento metálico realizado al material.

**Tabla 33.** Microanálisis correspondiente a los puntos evaluados de la figura 14.

	Element Weight %					
	C-K	O-K	Si-K	S-K	Cu-K	Zn-K
<b>M18(1)_pt1</b>	0.00			42.78	57.22	
<b>M18(1)_pt2</b>	0.00			44.43	55.57	
<b>M18(1)_pt3</b>	0.00	4.30		73.53	19.40	2.77
<b>M18(1)_pt4</b>	0.00	6.87	0.31	89.18	3.64	

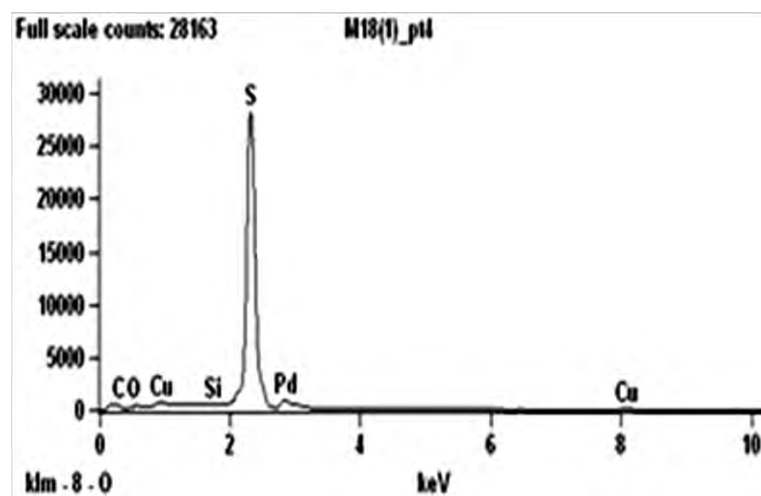
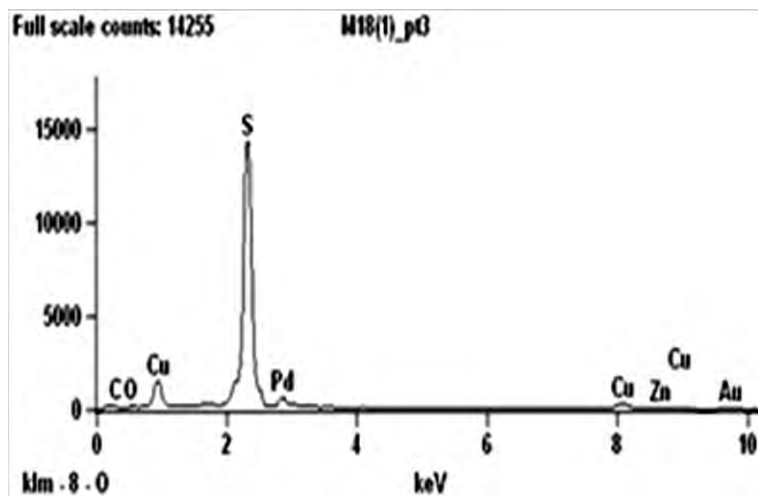
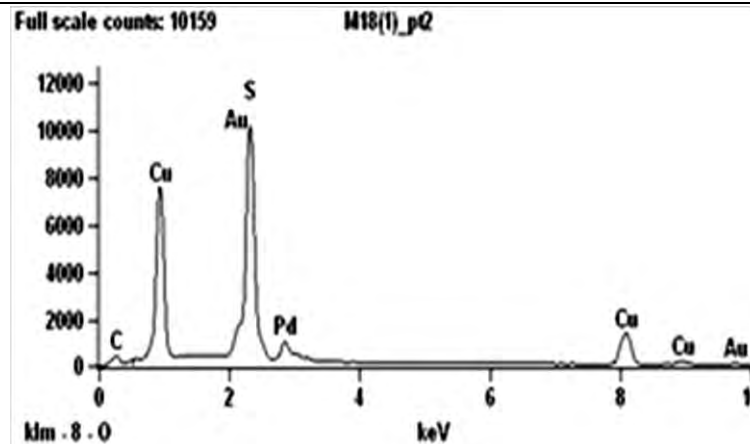
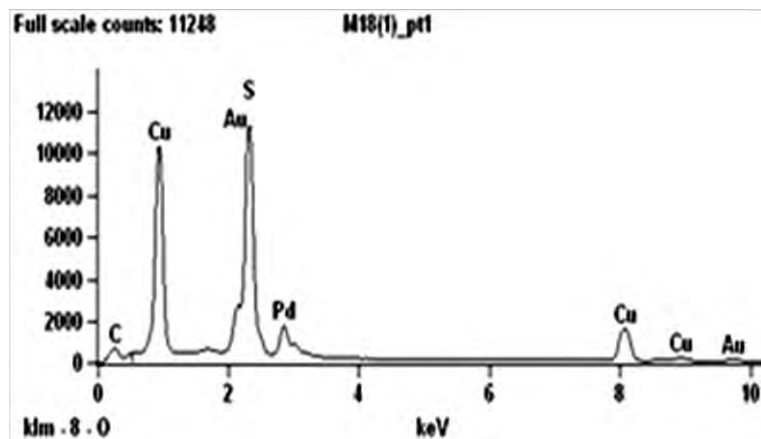


Figura 33 a, b, c y d. Espectros EDS de los microanálisis obtenidos de la figura 19. El oro y paladio son el recubrimiento de la muestra.

### 3.7.4. Efecto de la presión parcial de oxígeno

Se estudió el efecto de la presión parcial de oxígeno de acuerdo a las siguientes condiciones experimentales:

#### Parámetro variable

**Presión parcial de oxígeno**                    **0.2 y 1 atm**

#### Parámetros constantes

Temperatura	<b>45 °C</b>
Volumen de solución	<b>500 mL</b>
Concentración del reactivo [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	<b>0.5 M</b>
Velocidad de agitación	<b>750 min<sup>-1</sup></b>
pH	<b>10</b>
Masa de la muestra	<b>5 g</b>

En la tabla 34, se muestra el tiempo en que se tomaron las alícuotas y la concentración en mg/g, para cada tiempo evaluado; puede apreciarse el efecto que tiene esta variable sobre la velocidad de reacción del cobre en el sistema de estudio, tiosulfato – oxígeno.

Es evidente la dependencia que existe entre la velocidad de lixiviación del cobre con la cantidad de oxígeno disuelto en el sistema, este efecto era de esperarse, ya que de acuerdo a los resultados obtenidos del efecto de la concentración del reactivo cuya particularidad del reactivo es inhibir la reacción, mientras que el resto de los efectos describen una reacción por difusión en los cuales el oxígeno presente dentro del sistema será el agente que permita llevar a cabo el proceso de lixiviación al reoxidar el Cu(I) a Cu(II), lo que permitirá la formación del complejo de tiosulfato de

cobre, junto con algo de oxidación de tiosulfato por parte del oxígeno presente en el sistema.

**Tabla 34.** Lixiviación del cobre en **mg/g**. Sistema  $S_2O_3^{2-}-O_2$ .  
Efecto: **Presión parcial de oxígeno.**

tiempo (min)	0.2 atm mg/g	1 atm mg/g
0	0	0
20	16.2	65.2
40	20.8	166.5
60	24.2	226.6
90	44.6	325.3
120	77.1	427.7
150	80.4	465.4
180	99.1	492.3
240	122.3	516.7

El procedimiento para realizar el ajuste cinético de la serie de puntos evaluados fue idéntico al realizado y descrito en los efectos anteriores, y queda plasmado en las figuras **34** y **35**, en las que se muestra la representación gráfica de la validación de los modelos correspondientes a las ecuaciones 9 y 10, en ambas figuras puede notarse que los valores de velocidad de reacción para el modelo con núcleo decreciente con control químico son mayores que para el modelo con control difusivo, lo que indica que la serie de puntos se ajusta mucho mejor a la linealidad requerida para la validación del modelo con control químico, pero como ya se mencionó anteriormente los resultados indican que el tipo de control que rige nuestro sistema es el control por transporte de materia a la interfase sólido-líquido, aunque el sistema se ajuste al modelo de  $1/3$ , y a fin de corroborar lo antes mencionado; en la figura 36, se presenta el gráfico en el que se aprecia

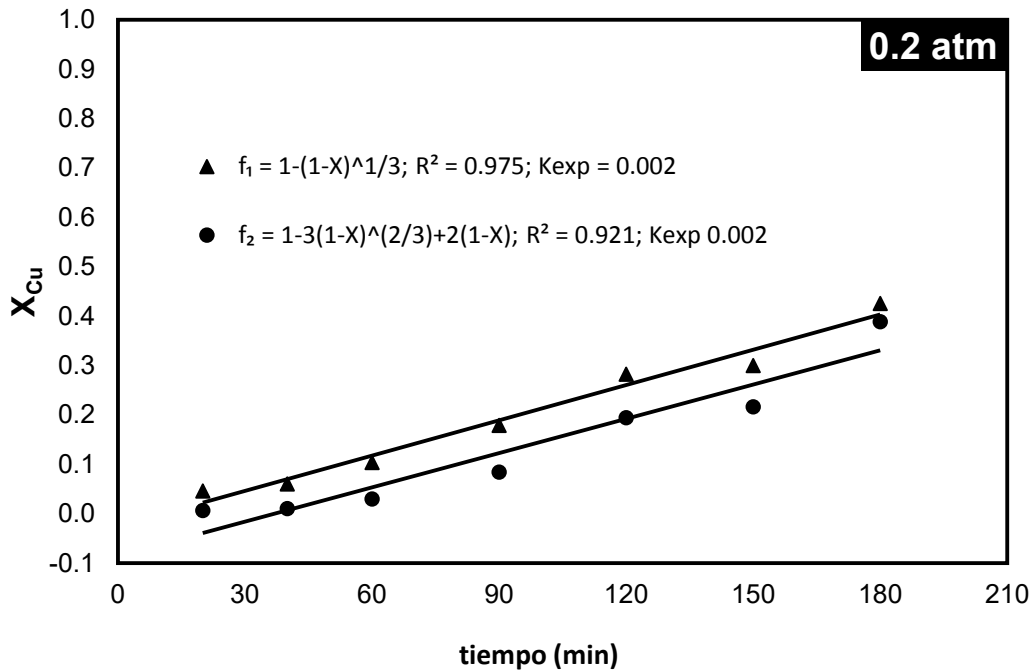


claramente la dependencia de esta variable sobre la velocidad de reacción en la lixiviación del cobre dentro del sistema de estudio con un valor de **3.969**, este valor nos indica la sólida dependencia que existe entre el oxígeno y la lixiviación del cobre en el sistema  $S_2O_3^{2-}-O_2$ , confirmando que la etapa controlante es el transporte de materia a la interfase sólido – líquido [72].

En las tablas **35** y **36**, se muestran en negritas los tiempos que se han considerado para el ajuste de los datos cinéticos, así como la fracción en peso de cobre y el resultado de ajustar la fracción a cada uno de los modelos descritos en las ecuaciones 9 y 10.

**Tabla 35.** Efecto presión parcial de oxígeno **0.2 atm.**

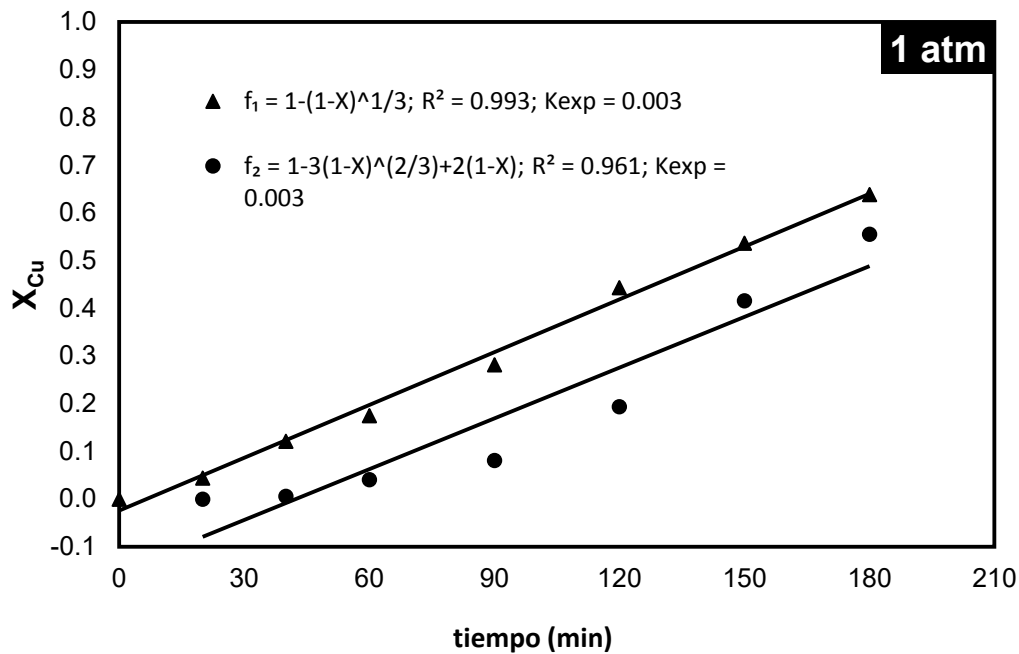
tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
<b>20</b>	<b>0.132</b>	<b>0.046</b>	<b>0.006</b>
<b>40</b>	<b>0.170</b>	<b>0.060</b>	<b>0.010</b>
<b>60</b>	<b>0.280</b>	<b>0.104</b>	<b>0.030</b>
<b>90</b>	<b>0.446</b>	<b>0.179</b>	<b>0.085</b>
<b>120</b>	<b>0.630</b>	<b>0.282</b>	<b>0.194</b>
<b>150</b>	<b>0.657</b>	<b>0.300</b>	<b>0.216</b>
<b>180</b>	<b>0.810</b>	<b>0.425</b>	<b>0.389</b>
240	1.000	1.000	1.000
		$R^2 = 0.975$	$R^2 = 0.921$
		$K_{exp} = 0.002$	$K_{exp} = 0.002$



**Figura 34.**  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  
 $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. **Presión parcial de oxígeno.**

**Tabla 36.** Efecto presión parcial de oxígeno 1 atm.

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.126	0.044	0.006
40	0.322	0.122	0.041
60	0.439	0.175	0.081
90	0.630	0.282	0.193
120	0.828	0.444	0.416
150	0.901	0.537	0.555
180	0.953	0.639	0.703
240	1.000	1.000	1.000
		$R^2 = 0.993$	$R^2 = 0.961$
		$K_{exp} = 0.003$	$K_{exp} = 0.003$

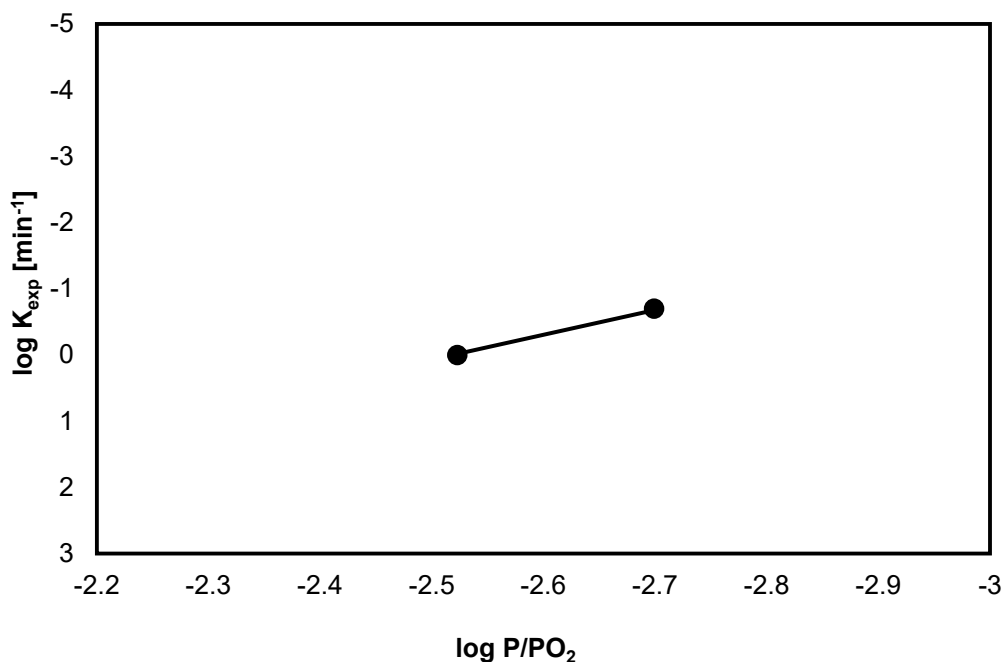


**Figura 35.**  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. **Presión parcial de oxígeno.**

En la tabla 37, se muestran las velocidades de reacción del cobre resultantes de evaluar el efecto de la presión parcial de oxígeno, donde los valores obtenidos de las  $k_{exp}$  muestran que la velocidad de reacción del cobre se incrementa con el incremento en la cantidad de oxígeno presente dentro de la solución lixivante; a partir de esta tabla se ha elaborado la figura 36, la cual muestra una pendiente cuyo valor es el aparente orden de reacción de esta variable sobre la velocidad de reacción en la lixiviación del cobre.

**Tabla 37.** Velocidad de lixiviación del cobre en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: **Presión parcial de oxígeno.**

Presión parcial de oxígeno (atm)	$K_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	$\log K_{exp}$ (min <sup>-1</sup> )	$\log P/PO_2$
0.2	0.002	-2.69897	-0.69897
1	0.003	-2.52287	0



**Figura 36.** Lixiviación del cobre en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ .

Aparente orden de reacción = **3.969**. Presión parcial de oxígeno.

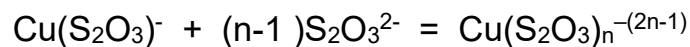
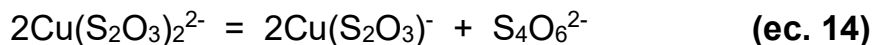
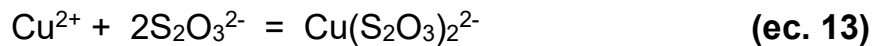
Es claro, que el sistema utilizado por sí solo, no tiene la capacidad oxidativa que tiene el oxígeno sobre el tiosulfato y el cobre de ahí que en la figura 36, el efecto sea notorio.

Comúnmente, el rol de oxígeno dentro de los sistemas base tiosulfato, se espera sea la transferencia electrónica, es decir que oxide al complejo de tiosulfato de cobre (II)  $[Cu(S_2O_3)_2^{2-}]$ , para así asegurar la continuidad del proceso de la reacción redox [73].

La reacción redox vía cobre involucra la oxidación del tiosulfato por el  $Cu^{2+}$ , para generar politionatos (tririonato, tetracionato y pentationato) y  $Cu^+$ , entonces, el  $Cu^+$  es oxidado por el oxígeno para regenerarse a  $Cu^{2+}$  [74]; en

resumen, la presencia de oxígeno es esencial para la regeneración del ion cúprico [75], al reoxidar al ion cuproso a  $\text{Cu}^{2+}$ .

Es decir, para que se lleve a cabo la formación del complejo de tiosulfato – cobre (I) o  $([\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3]^{5-})$  el cual se forma aún a bajas concentraciones como 0.05 M [74], y que resulta de la reducción de iones  $\text{Cu}^{2+}$  en agua por exceso de oxígeno y cuyo complejo es muy estable respecto a la reoxidación del  $\text{Cu}^{2+}$  por  $\text{O}_2$  [76], es necesaria la presencia del oxígeno, [65,66,77].



Por lo general, la formación del complejo de cobre (II) es considerado perjudicial en sistemas donde se lixivia oro o plata, ya que promueve el consumo de tiosulfato por lo cual en estos sistemas de estudio, se agrega amoníaco a fin de estabilizar al ion  $\text{Cu}^{2+}$  [46]. Además de proponerse una cantidad de oxígeno controlada a fin de minimizar la reducción del cobre  $^{2+}$  y mantener altas velocidades de oxidación de oro o plata [78]. Sin embargo, este efecto es requerido en nuestro sistema.

### 3.7.5 Efecto del pH

Se evaluó el efecto del pH, manteniendo constantes los siguientes parámetros:

#### Parámetro variable

**pH 7, 8, 9, 10, 11 y 12**

#### Parámetros constantes

Temperatura	<b>45 °C</b>
Volumen de solución	<b>500 mL</b>
Concentración del reactivo [S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> ]	<b>0.5 M</b>
Velocidad de agitación	<b>750 min<sup>-1</sup></b>
Presión parcial de oxígeno	<b>1 atm</b>
Masa de la muestra	<b>5 g</b>

En la tabla 38, se muestran los tiempos en que se tomaron las alícuotas y la concentración en mg/g, para cada experimento ensayado; en la tabla se puede analizar que bajo las condiciones de trabajo previamente establecidas, la concentración de cobre en la solución aumenta con el incremento en el pH hasta un valor igual a 11, lo que indica que a bajas concentraciones de pH en el rango de estudio evaluado, la oxidación del tiosulfato es menor (ver figura 37) [79]; así mismo la oxidación del cobre (I) por oxígeno disminuye, quedando expuesto con anterioridad que esta reacción es necesaria para la continua oxidación del tiosulfato; es decir, a mayor pH los iones cúpricos son reducidos a cuprosos formándose el complejo cuprotiosulfato [Cu(S<sub>2</sub>O<sub>3</sub>)<sub>3</sub><sup>5-</sup>], poniendo de manifiesto que el pH del sistema regula la disolución del cobre, siendo favorecida a pH entre 10 y 11 para nuestro sistema de estudio y es claro que a mayores valores de pH y

menores potenciales reductivos, la degradación del tiosulfato será mayor disminuyendo así su concentración en solución.

**Tabla 38.** Lixiviación del cobre en mg/g. Sistema  $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: pH.

tiempo (min)	pH 7	pH 8	pH 9	pH 10	pH 11	pH 12
0	0	0	0	0	0	0
20	70.9	71.9	89.5	74.8	90.7	73.1
40	88.1	87.6	102.3	101.2	108.1	117.1
60	91	109.5	137	182.6	199	151.7
90	126.9	123.2	160.6	247.1	293	183
120	165.2	154.1	198.2	276.6	414	263.2
150	194.5	193.7	259.8	336.8	482	331.2
180	201.9	204.4	328.6	371.3	541.8	
240	217.9	236.7	365.5	405.9	561.2	

En sí, el pH del sistema describe la capacidad para suministrar protones ( $H^+_{aq}$ ) a la especie. En condiciones ácidas ( $pH < 7$ ) la concentración de protones es alta y en condiciones de alcalinidad ( $pH > 7$ ) la concentración de protones es baja [80]. Experimentalmente se ha visto que la estabilidad de las soluciones de tiosulfato es máxima en el campo de pH entre 9 y 10 [81].

En la figura 37, se presenta el diagrama Eh-pH del sistema metaestable S –  $H_2O$ , el cual fue construido en el software HSC Chemistry 5.11.

Las especies termodinámicamente estables son omitidas ( $HSO_4^-$  y  $SO_4^{2-}$ ) afin de mostrar el dominio de metaestabilidad de especies como el tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ), tetrionato ( $S_4O_6^{2-}$ ), y sulfito ( $SO_3^-$ ) [44, 49].

Los diagramas Eh-pH también conocidos como diagramas de Pourbaix son una representación gráfica del potencial (ordenada) en función del pH (abscisa) para un metal dado bajo condiciones termodinámicas estándar (usualmente agua a 25 °C). El diagrama tiene en cuenta los equilibrios químicos y electroquímicos y define el dominio de estabilidad para el electrólito (normalmente agua), el metal y los compuestos relacionados, por ejemplo, óxidos, hidróxidos e hidruros.

Tales diagramas se construyen a partir de cálculos basados en la ecuación de Nernst y en las constantes de equilibrio de distintos compuestos metálicos [82].

Por otro lado, en la figura 37, podemos ubicar al ion  $S_2O_3^{2-}$  en una delgada franja en la región de pH neutro y básico. Para mantener al tiosulfato en condiciones ambientales, la solución debe tener las condiciones observadas de pH y potencial (bases termodinámicas); se observa que, bajo condiciones de alcalinidad, un número de especies metaestables pueden estar presentes, tales como el sulfito ( $SO_3^-$ ), el tiosulfato ( $S_2O_3^{2-}$ ), politionatos ( $S_nO_6^{2-}$ ) y polisulfuros.

Es claro que el sistema agua azufre es más complicado que los sistemas metal – agua, debido a la multivalencia del azufre y a la facilidad con que esta forma cadenas de azufre y precipitados coloidales. El oxígeno contribuye significativamente a incrementar el potencial de solución favoreciendo así la formación de tritionato o tetracionato.



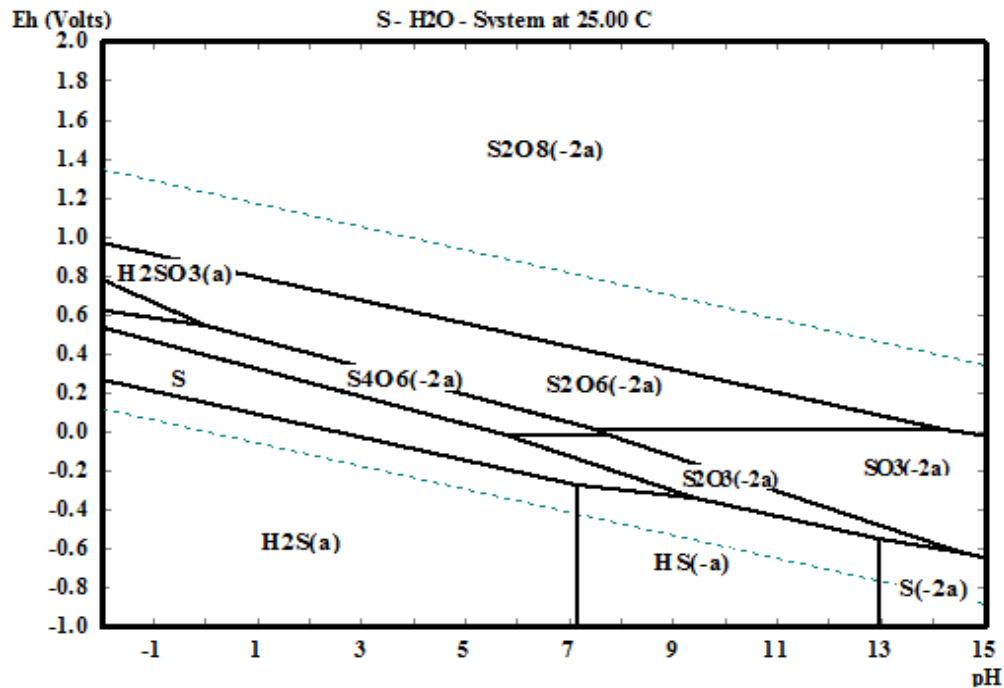


Figura 37. Diagrama Eh-pH para el sistema metaestable S – H<sub>2</sub>O, {S} = 1.0 M.

Como en los casos evaluados anteriormente y para la apropiada selección de un modelo cinético que describa nuestro proceso, las ecuaciones 9 y 10 fueron utilizadas.

En las figuras **38-43**, se presenta el resultado de ajustar los datos a los modelos cinéticos y en las tablas **39-44**, se muestran en negritas los tiempos que se han considerado para el ajuste cinético de los puntos evaluados, así como la fracción en peso de cobre y el resultado de ajustar la fracción a cada uno de los modelos.

Tabla 39. Efecto pH 7.

tiempo (min)	Fración peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.325	0.123	0.042
40	0.404	0.159	0.067
60	0.450	0.181	0.086
90	0.628	0.281	0.192
120	0.758	0.377	0.319
150	0.893	0.525	0.537
180	0.927	0.581	0.621
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.977$	$R^2 = 0.953$
$K_{exp} = 0.003$	$K_{exp} = 0.003$

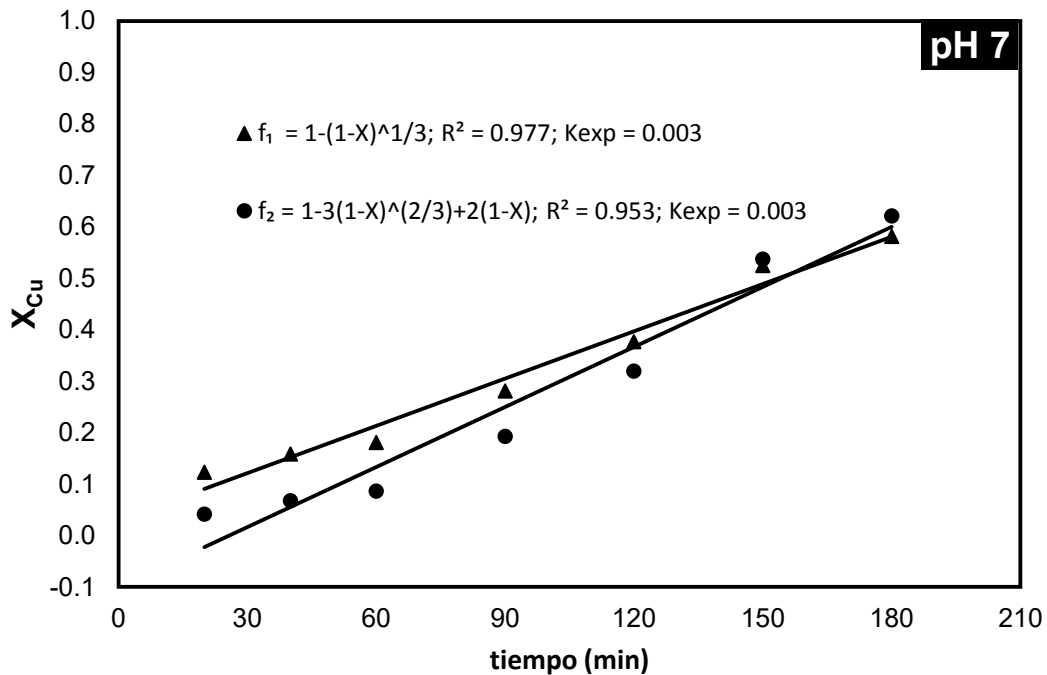


Figura 38.  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  
 $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. pH 7.

Tabla 40. Efecto pH 8.

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.304	0.114	0.036
40	0.370	0.143	0.055
60	0.463	0.187	0.092
90	0.520	0.217	0.121
120	0.651	0.296	0.211
150	0.818	0.434	0.401
180	0.864	0.485	0.478
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.951$        $R^2 = 0.883$   
 $K_{exp} = 0.002$        $K_{exp} = 0.002$

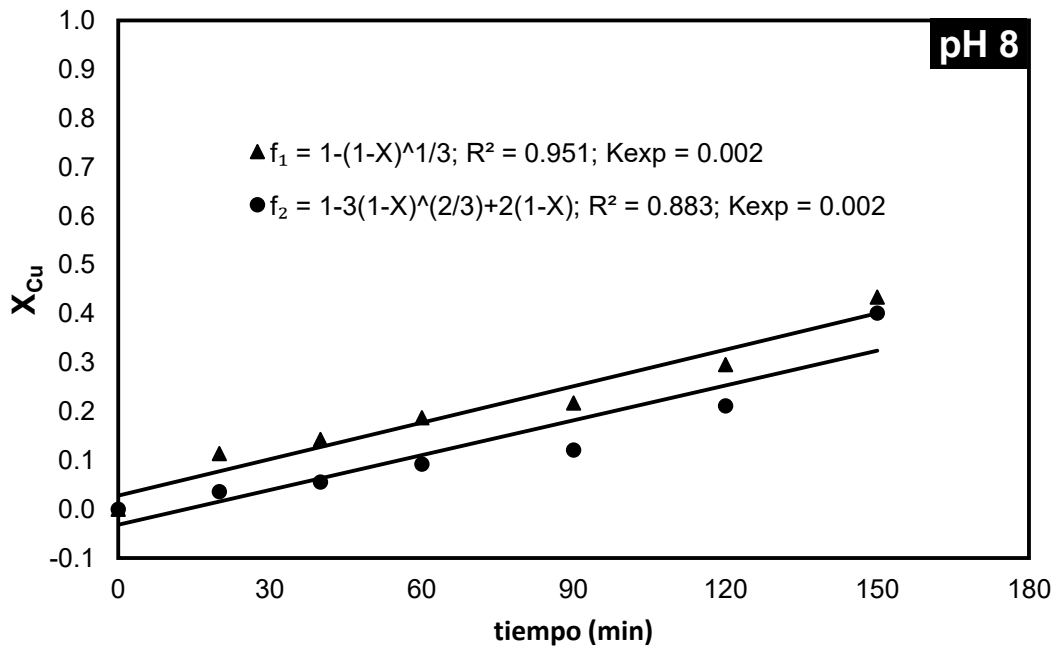


Figura 39.  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  
 $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. pH 8.

Tabla 41. Efecto pH 9.

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.245	0.089	0.023
40	0.280	0.104	0.030
60	0.375	0.145	0.057
90	0.439	0.175	0.082
120	0.542	0.229	0.134
150	0.711	0.339	0.266
180	0.899	0.534	0.551
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.956$	$R^2 = 0.874$
$K_{exp} = 0.002$	$K_{exp} = 0.001$

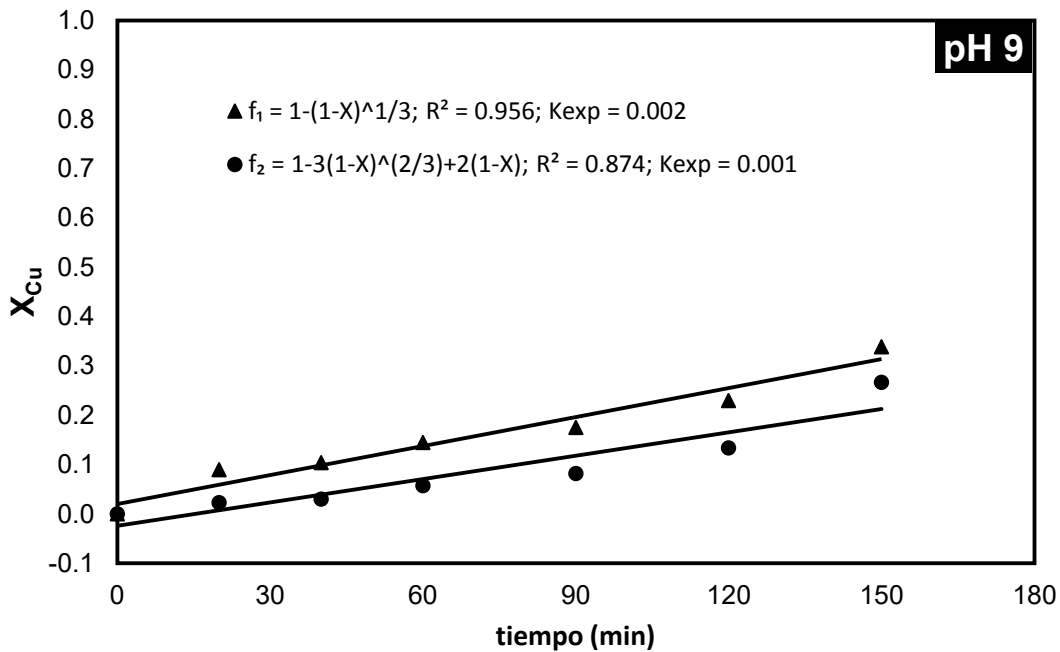


Figura 40.  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  
 $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. pH 9.

Tabla 42. Efecto pH 10.

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.184	0.066	0.012
40	0.249	0.091	0.023
60	0.450	0.181	0.086
90	0.609	0.269	0.178
120	0.681	0.317	0.238
150	0.830	0.446	0.419
180	0.915	0.560	0.589
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.989$	$R^2 = 0.930$
$K_{exp} = 0.003$	$K_{exp} = 0.003$

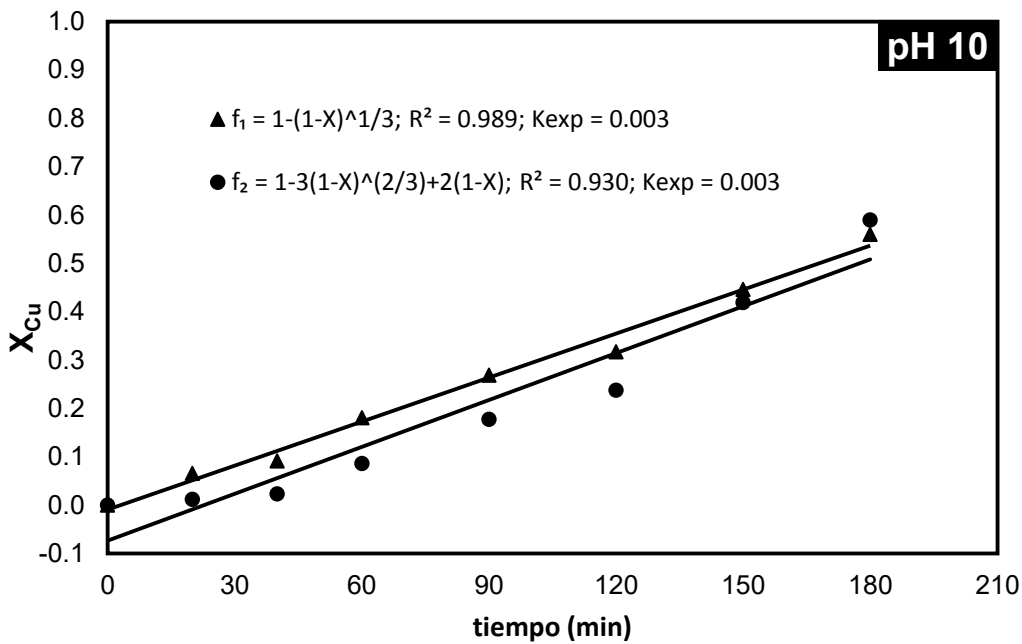


Figura 41.  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  
 $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. pH 10.

Tabla 43. Efecto pH 11.

tiempo (min)	Fracción peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.162	0.057	0.009
40	0.193	0.069	0.014
60	0.355	0.136	0.050
90	0.522	0.218	0.122
120	0.738	0.360	0.295
150	0.859	0.479	0.469
180	0.965	0.674	0.751
240	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.966$	$R^2 = 0.953$
$K_{exp} = 0.003$	$K_{exp} = 0.004$

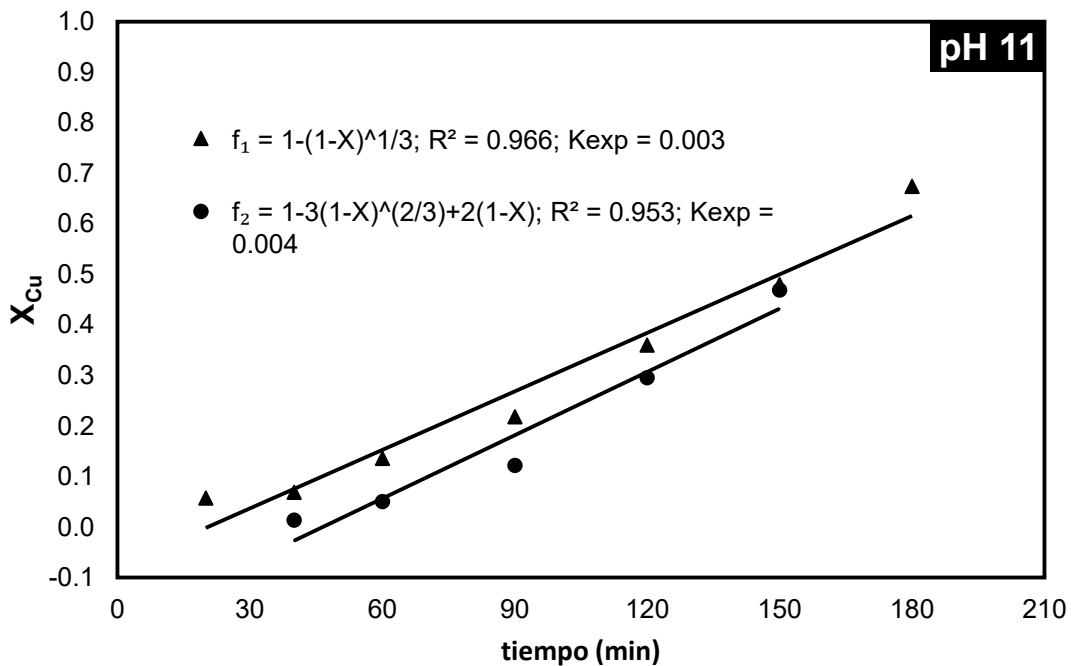


Figura 42.  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  
 $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. pH 11.

Tabla 44. Efecto pH 12.

tiempo (min)	Fración peso $X_{Cu}$	Modelo $1-(1-X_{Cu})^{1/3}$	Modelo $1-3(1-X_{Cu})^{2/3}+2(1-X_{Cu})$
0	0.000	0.000	0.000
20	0.221	0.080	0.018
40	0.354	0.135	0.050
60	0.458	0.185	0.090
90	0.553	0.235	0.140
120	0.795	0.410	0.367
150	1.000	1.000	1.000

$R^2 = 0.962$	$R^2 = 0.850$
$K_{exp} = 0.003$	$K_{exp} = 0.002$

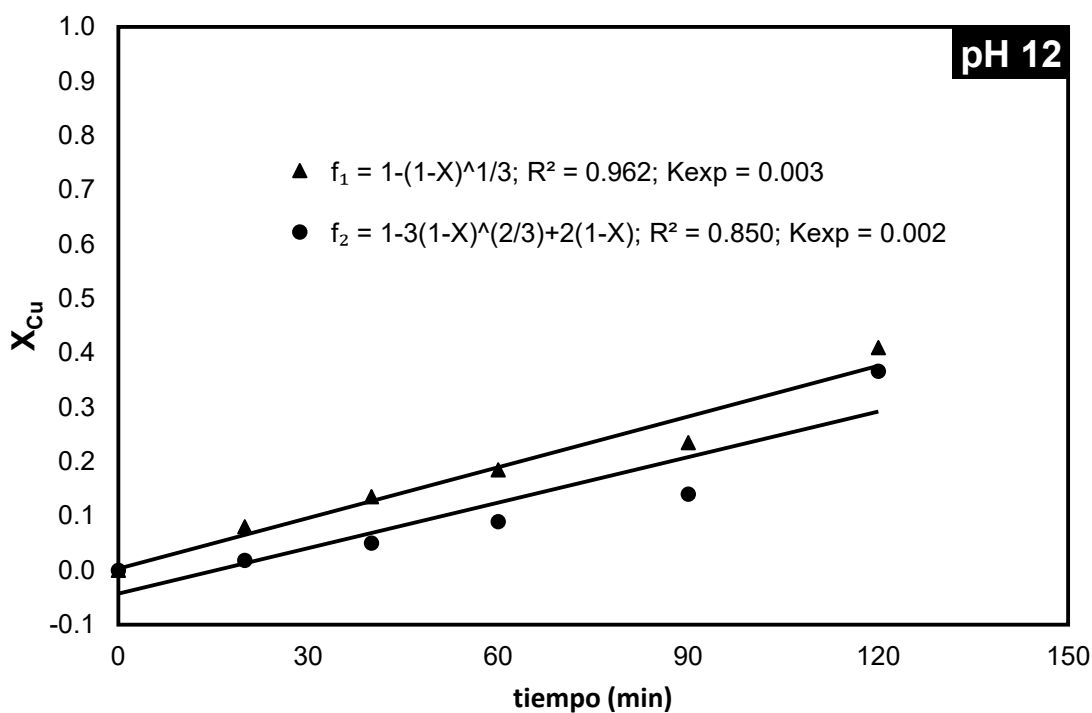


Figura 43.  $f_1$  = modelo núcleo decreciente con control químico;  
 $f_2$  = modelo núcleo decreciente con control difusivo. pH 12.

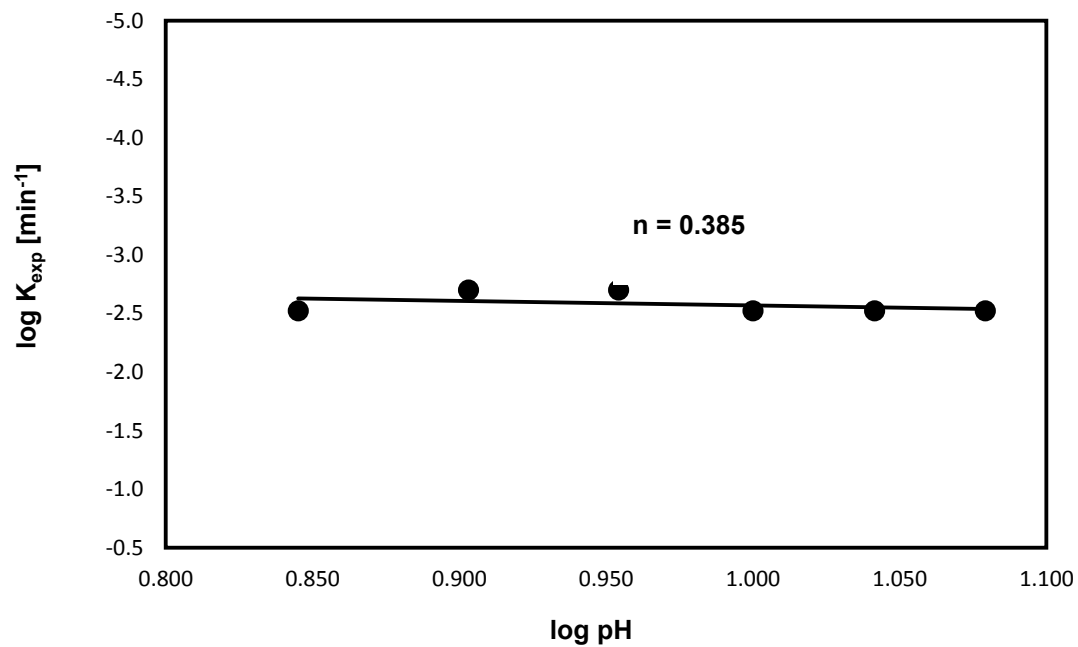
Como puede apreciarse, los datos se ajustan mejor al modelo representado por la ecuación 9 correspondiente al modelo de núcleo decreciente con control químico, y con la finalidad de evaluar cual es la dependencia de esta variable con el sistema, es necesario realizar la representación gráfica del logaritmo del pH versus las velocidades de reacción obtenidas.

El resultado lo podemos observar en la figura 44, en la que se presenta un orden de reacción de **0.398**, valor que indica la poca influencia del pH sobre la velocidad de reacción general; en este caso; aunque la concentración de  $S_2O_3^{2-}$ , depende fuertemente de los valores de pH, esta dependencia sólo es válida por debajo de pH iguales a 6 y por encima de pH iguales a 12, lo cual se ve en la figura 37. Siendo esta la razón por la cual nuestro sistema no depende del pH, y por lo tanto la reacción está controlada básicamente por el transporte de oxígeno a la interfase sólido – líquido [57].

**Tabla 45.** Velocidad de lixiviación del cobre en medio  $S_2O_3^{2-}$ -  
 $O_2$ . Efecto: pH.

pH	$K_{exp}$	$\log K_{exp}$	$\log pH$
7	0.003	-2.523	0.845
8	0.002	-2.699	0.903
9	0.002	-2.699	0.954
10	0.003	-2.523	1.000
11	0.003	-2.523	1.041
12	0.002	-2.523	1.079





**Figura 44.** Representación gráfica de la dependencia del  $\log K_{\text{exp}} [\text{min}^{-1}]$  vs.  $\log \text{pH}$ . Efecto: pH.  
Orden de reacción = 0.385.

### 3.8. Precipitación de cobre

Una vez concluida la serie de experimentos previamente descritos, se continuó con la precipitación del cobre presente en la solución lixiviante. En este caso, se usaron 100 mL del licor de lixiviación, el cual se sometió a agitación magnética a una velocidad de  $500 \text{ min}^{-1}$ , manteniendo la temperatura a  $35 \text{ }^{\circ}\text{C}$  durante 16 minutos, ajustando el valor de pH a 6.5 y utilizando 20 g/L de Hidrosulfito de Sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ ) de la marca J. T. Baker, como agente reductor.

Al igual que en todos los experimentos anteriores, el seguimiento de la concentración del metal de interés, se llevó a cabo a través de la técnica de espectrofotometría de absorción atómica.

El hidrosulfito de sodio o ditionito de sodio, es un reactivo químico propuesto como agente reductor en el estudio de la precipitación de plata; caracterizado por ser amigable con el ambiente, además de que su capacidad reductora alcanza porcentajes de precipitación cercanos al 99% en tiempos próximos a una hora y a temperatura ambiente [83].

En cuanto a nuestro estudio; cabe mencionar que la concentración de hidrosulfito se evaluó en el rango de 5, 10 y 20 g/L, pero a concentraciones de 5 y 10 g/L no se presentó efecto notable sobre la precipitación del cobre; sin embargo, cuando se evaluó la precipitación utilizando la mayor concentración del reactivo reductor, se obtuvieron resultados favorables, siendo estos, los correspondientes a la concentración de 20 g/L.

En la tabla 17, se presentan los tiempos en minutos en que se tomaron las alícuotas, así como la concentración del cobre en mg/g que precipita con respecto al tiempo; puede apreciarse que la precipitación del cobre concluye a los 10 minutos de iniciada la reacción con el agente reductor, posteriormente los datos obtenidos son negativos prueba de que la reacción de precipitación ha concluido.

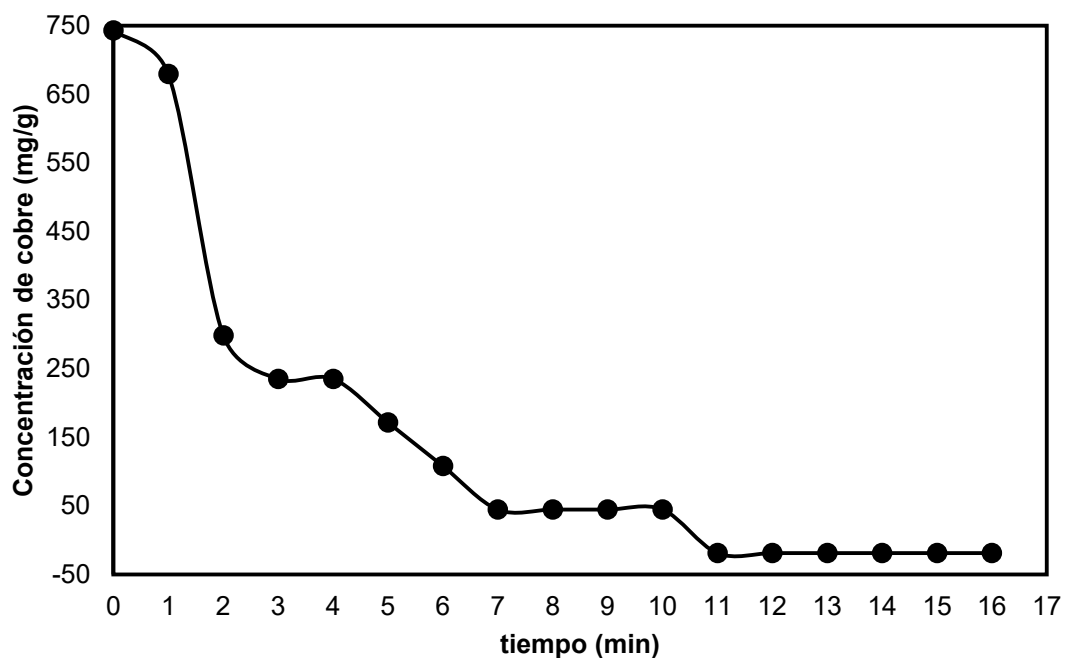
**Tabla 46.** Concentración de cobre presente en el licor de lixiviación.

tiempo (min)	mg/g	tiempo (min)	mg/g
<b>0</b>	742.86	<b>9</b>	44.44
<b>1</b>	679.37	<b>10</b>	44.44
<b>2</b>	298.41	<b>11</b>	-19.05
<b>3</b>	234.92	<b>12</b>	-19.05
<b>4</b>	220.92	<b>13</b>	-19.05
<b>5</b>	171.43	<b>14</b>	-19.05
<b>6</b>	107.94	<b>15</b>	-19.05
<b>7</b>	44.44	<b>16</b>	-19.05
<b>8</b>	44.44		

La representación gráfica de la descripción de la tabla 17, se muestra en la figura 21, donde vemos que a 0 minutos se tiene la máxima concentración de cobre en solución, lo cual puede corroborarse con los resultados obtenidos por absorción atómica y que se presentan en la tabla 5. Posteriormente, al minuto de iniciada la reacción química, se tiene que ha precipitado un 8.54 % de cobre, pero al minuto 2, tenemos que un 59.83% de cobre ha precipitado del licor de lixiviación, esto es, más del 50% se

reduce a su estado elemental con las condiciones de estudio preestablecidas.

Finalmente, según avanza el tiempo, la precipitación continúa hasta agotarse el reactivo lo cual ocurre a un tiempo de 10 minutos.



**Figura 45.** Curva de precipitación de cobre. Agente reductor **Hidrosulfito de Sodio ( $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_4$ )**.

### 3.9. Lixiviación del hierro y zinc en el sistema $S_2O_3^{2-}-O_2$

A continuación, se muestran los resultados obtenidos de la lixiviación del hierro y el zinc presentes en la muestra con la cual se realizó la cinética de lixiviación del cobre, cabe mencionar que los contenidos presentes de estos metales en la solución son mínimos, lo cual queda esclarecido en el análisis por absorción atómica mostrado en la tabla 5, por lo que para esta sección únicamente se presentaran las figuras de las gráficas en las cuales se podrá apreciar en el eje de las abscisas el tiempo en el que fueron tomadas las muestras y en el eje de las ordenadas la concentración del metal analizado en concentraciones de mg/g, ya que al evaluar los datos a través de los modelos cinéticos estos no se ajustan satisfactoriamente a la linealidad requerida para aplicar el modelado cinético.

#### 3.9.1. Efecto de la temperatura

El efecto de la temperatura en la lixiviación del hierro y el zinc, se evaluó bajo las siguientes condiciones de estudio: temperatura variable en el rango de **16°C, 25°C, 30°C, 35°C, 40°C, 45°C, 50°C, 60°C, 65°C**; manteniendo constantes los siguientes parámetros: concentración del reactivo  $S_2O_3$  [0.5 M], velocidad de agitación  $750 \text{ min}^{-1}$ , P/ $PO_2$  de 1 atm, pH de 10 y peso de la muestra de 5 g.

En las figuras 46 y 47, se muestran las representaciones gráficas de los mg/g de hierro y de zinc respectivamente; obtenidos del análisis por absorción atómica.

En la figura 46, se observa que la máxima concentración de hierro corresponde a 4.042 mg/g, la cual se alcanza a una temperatura de 30 °C y a un tiempo de 180 minutos, de acuerdo a las condiciones de estudio previamente establecidas. El hierro se utiliza en la lixiviación del oro en sistemas base tiosulfato como oxidante, pero, también se distingue por su capacidad para formar complejos con el tiosulfato [5,40,49,84].

Debido a la baja concentración de este metal en nuestro sistema, encontramos que la formación de este complejo es mínima; por lo tanto la cantidad de tiosulfato que puede oxidar es baja; además el hecho de no alcanzar cantidades del orden de los 24.45 mg/g que es la máxima concentración de hierro presente en la muestra (ver tabla 5), puede estar relacionada con las propias constantes de equilibrio del hierro respecto a las constantes de equilibrio del cobre [85] que se muestran en la tabla 47.

A partir de las constantes de equilibrio podemos observar que el valor del log  $K$  para el Cu (I) correspondiente al complejo cuprotiosulfato [80], es por mucho, mayor que para el complejo de tiosulfato de hierro (III), de ahí que el complejo de cuprotiosulfato sea más estable, incluso para su reoxidación por oxígeno, además, aunado a esto el hierro tiene que competir por el tiosulfato con el cobre.

**Tabla 47.** Constante de equilibrio (Log  $K$ ) para la complejación del cobre (I)/(II), hierro (III) y zinc (II).

Ion metálico	Ligando	Equilibrio	Log $K$
Cu (I)	S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup>	Cu <sup>+</sup> + S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = Cu(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sup>-</sup>	10.4
		Cu <sup>+</sup> + S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = Cu(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>3-</sup>	12.3
		Cu <sup>+</sup> + S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> <sup>2-</sup> = Cu(S <sub>2</sub> O <sub>3</sub> ) <sub>2</sub> <sup>5-</sup>	13.7

<b>Cu (II)</b>	$S_2O_3^{2-}$	$Cu^{2+} + S_2O_3^{2-} = Cu(S_2O_3)^0$	2.40
		$Cu^{2+} + S_2O_3^{2-} = Cu(S_2O_3)_2^{2-}$	5.20
<b>Fe (III)</b>	$S_2O_3^{2-}$	$Fe^{3+} + S_2O_3^{2-} = Fe(S_2O_3)^+$	2.65
<b>Zn (II)</b>	$S_2O_3^{2-}$	$Zn^{2+} + S_2O_3^{2-} = Zn(S_2O_3)$	

La figura 47, corresponde a la lixiviación del zinc dentro del sistema de estudio descrito previamente, en la que se muestra la concentración de zinc con respecto al tiempo evaluado, claramente se observa que el valor máximo en la recuperación en solución de zinc se alcanza a 240 minutos a una temperatura de 60 °C con una concentración de 3.091 mg/g.

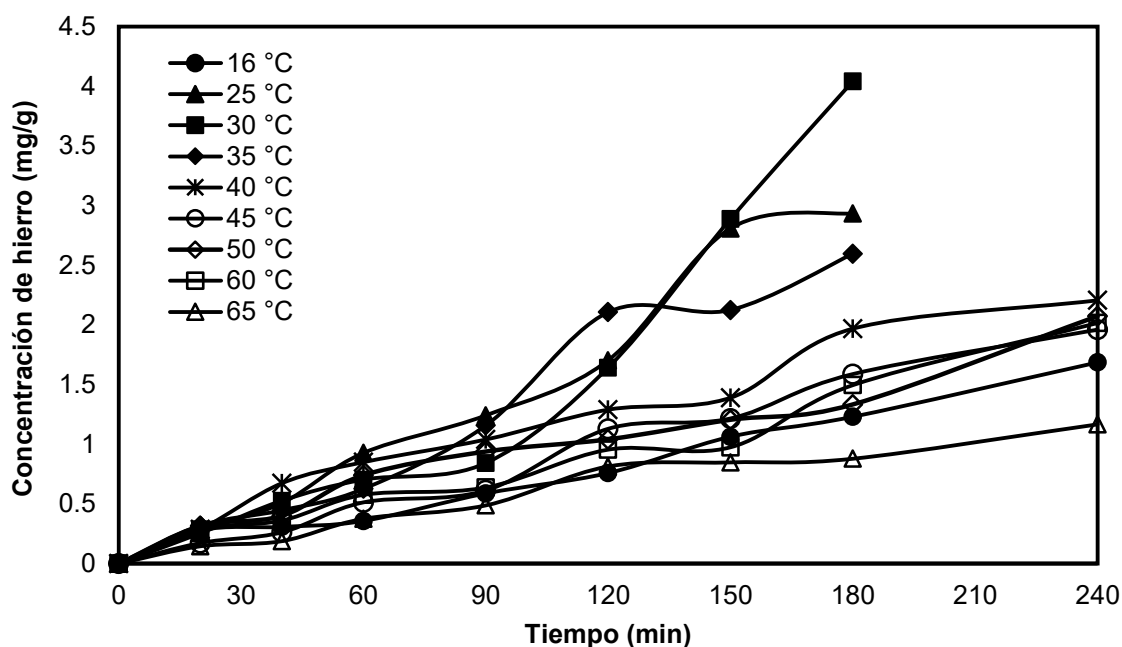


Figura 46. Lixiviación del hierro en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: Temperatura.

Generalmente el zinc, se utiliza dentro de los sistemas lixiviantes en presencia de tiosulfato como agente oxidante a fin de acelerar las velocidades de lixiviación del metal de interés, en este caso, se ha reportado que para la disolución de la plata, este proceso se ve favorecido con la presencia de los iones zinc [86]. Sin embargo, al igual que para el caso del hierro, una mínima fracción de este metal forma complejos con el tiosulfato.

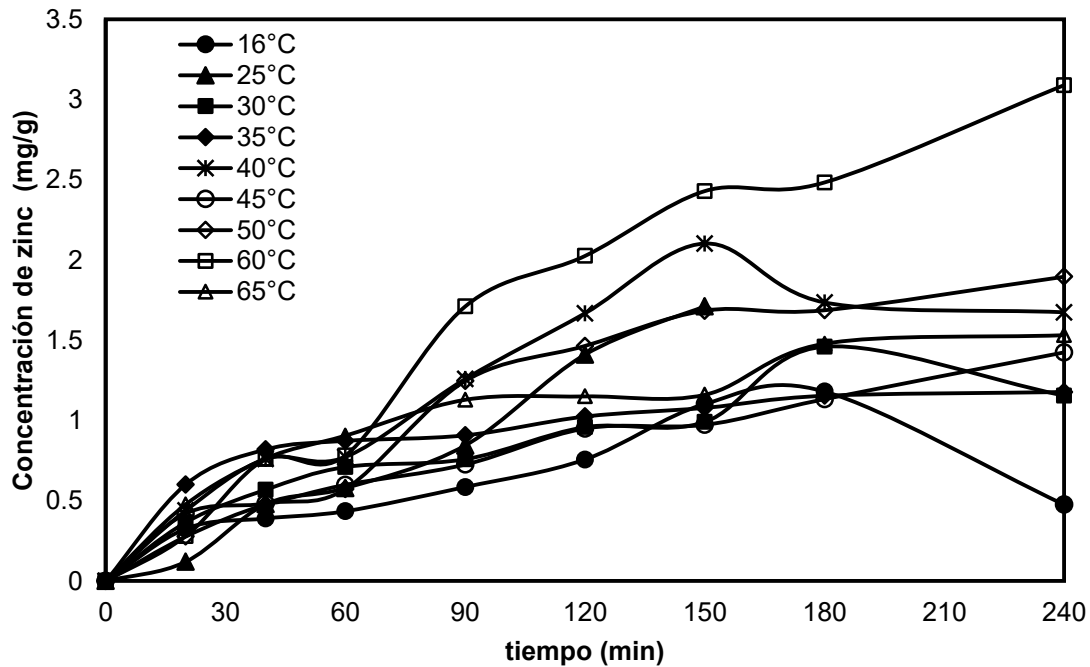


Figura 47. Lixiviación del zinc en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: Temperatura.



### 3.9.2. Efecto de la concentración del reactivo

Siguiendo con el análisis de la concentración de hierro y zinc presente en la muestra de estudio, se evaluó el efecto de la concentración del reactivo en el siguiente rango de estudio (**0.025M, 0.05M, 0.75M, 0.1M, 0.2M, 0.3M, 0.4M y 0.5M**) y manteniendo constantes los siguientes parámetros: temperatura 45° C, velocidad de agitación 750 min<sup>-1</sup>, P/PO<sub>2</sub> de 1 atm, pH de 10 y peso de la muestra de 5 g.

La representación gráfica de los resultados obtenidos al evaluar el efecto del reactivo a diferentes concentraciones para el hierro y el zinc se muestran en las figuras 48 y 49 respectivamente.

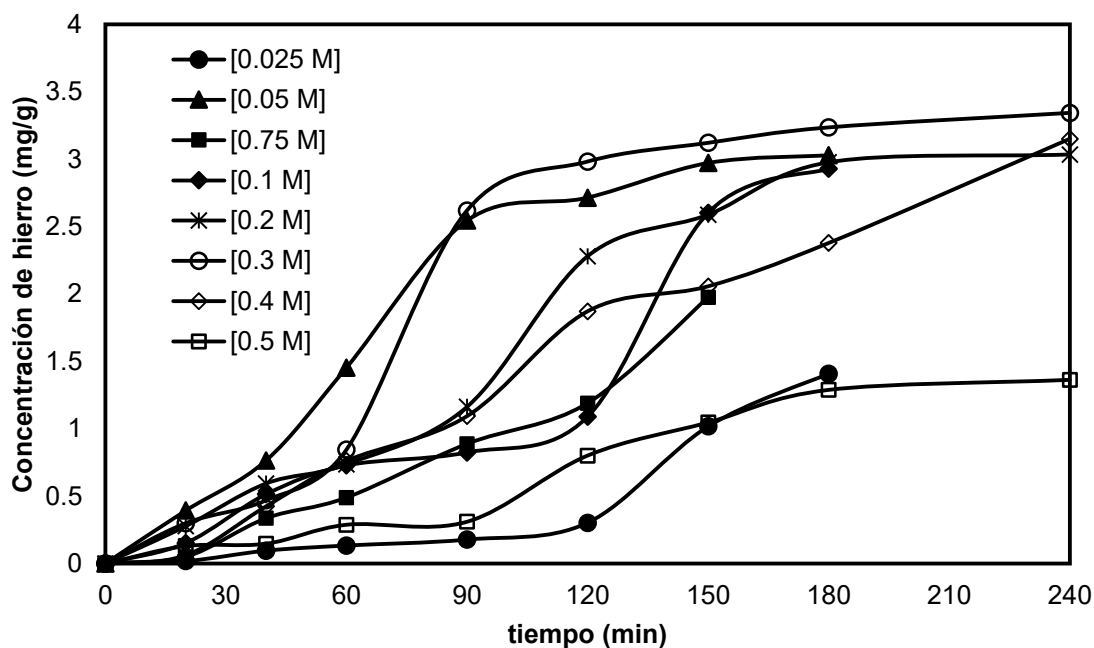


Figura 48. Lixiviación del hierro en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: Concentración del reactivo.

---

En la figura 48, se observa que a concentraciones por arriba de 0.3 M, la cantidad del hierro en la solución no incrementa más allá de 3.344 mg/g que es la máxima recuperación de hierro obtenida con las condiciones de estudio preestablecidas, lo que indica que al igual que en el caso del cobre el tiosulfato se descompone en subproductos, disminuyendo la cantidad de tiosulfato en solución y por tanto, la disposición de este para formar complejos con el hierro.

En la figura 49, se aprecia como la mayoría de las concentraciones estudiadas, se cortan a partir de 90 minutos y sólo se tienen líneas completas a concentraciones de 0.05 M y 0.5 M; como se mencionó antes, el zinc dentro de los sistemas lixiviantes a base de tiosulfato regularmente se utiliza como agente oxidante para acelerar las velocidades de lixiviación, pero es de esperar que durante el proceso, algo de tiosulfato de zinc se forme y se mantenga dentro de la solución lixiviante, tal como se aprecia en la figura 49, y de acuerdo a las condiciones de estudio la máxima concentración de zinc fue de 1.776 mg/g.

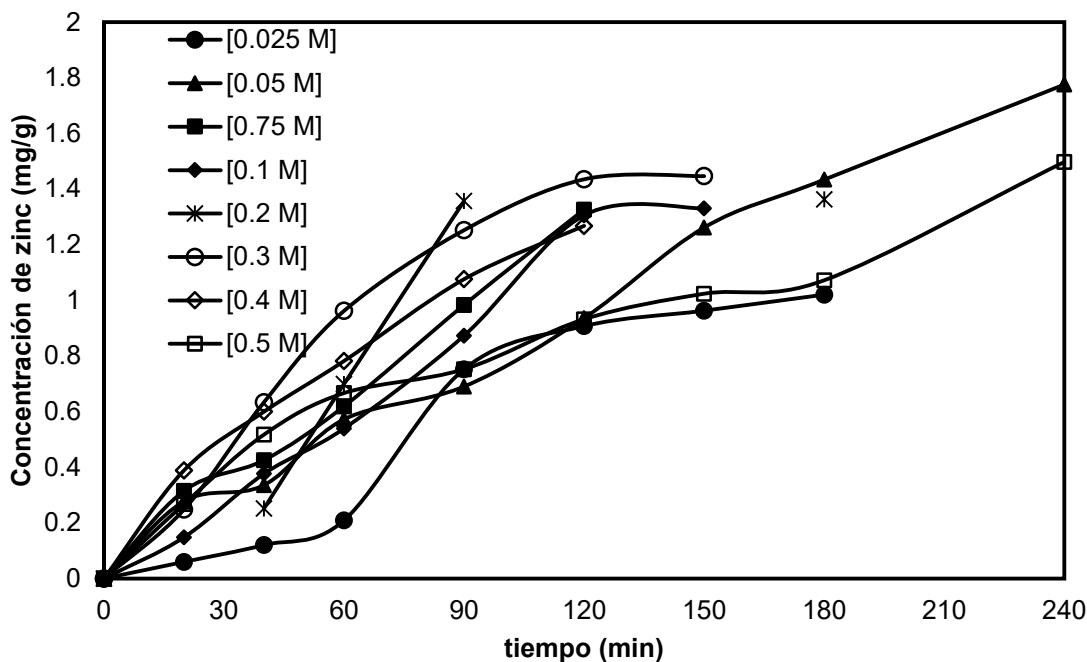


Figura 49. Lixiviación del zinc en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: Concentración del reactivo.

### 3.9.1. Efecto de la velocidad de agitación

Esta variable se evaluó con los siguientes rangos de agitación:  $350 \text{ min}^{-1}$ ,  $750 \text{ min}^{-1}$  y  $900 \text{ min}^{-1}$ ; manteniendo constantes parámetros como la temperatura  $45^\circ \text{ C}$ , concentración de reactivo  $[0.5 \text{ M}]$ ,  $P/PO_2$  de 1 atm, pH de 10 y peso de la muestra de 5 g.

En las figuras 50 y 51, se muestran las representaciones gráficas para el hierro y zinc respectivamente, en las que se puede observar el comportamiento de la concentración de hierro y zinc, respecto a la velocidad de agitación evaluada; por ejemplo, en la figura 50, se puede ver que al aumentar la velocidad de agitación se incrementa gradualmente la

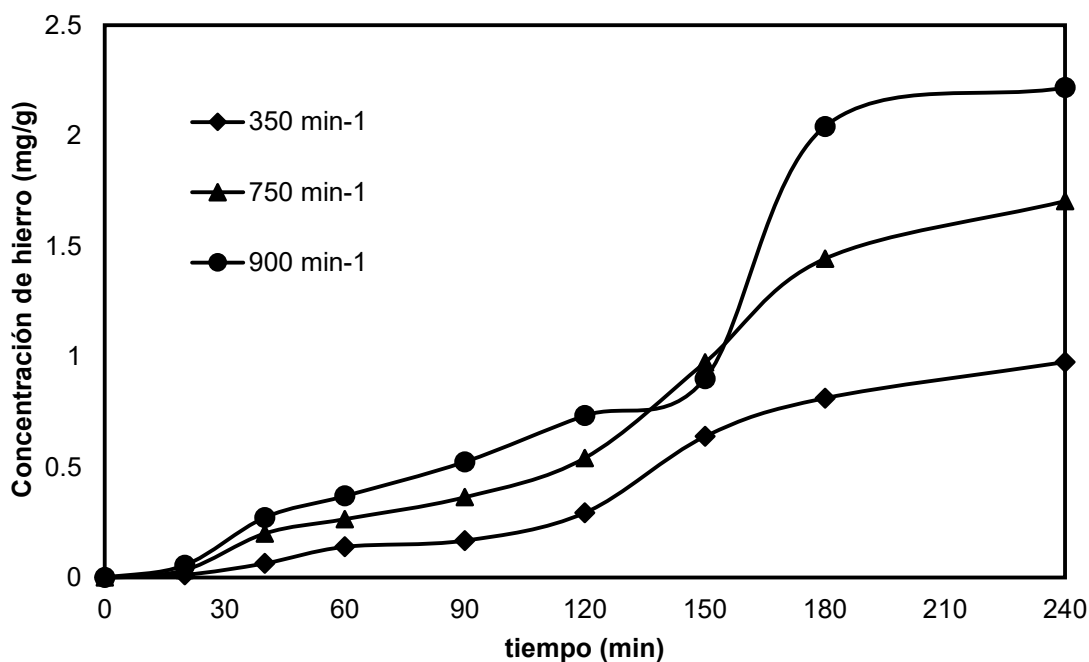


Figura 50. Lixiviación de hierro en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: Velocidad de agitación.

concentración del hierro en la solución, lo que indica que podría existir cierta dependencia de esta variable con la velocidad de reacción en la lixiviación de hierro en el sistema tiosulfato - oxígeno, alcanzando valores máximos de recuperación de 2.21 mg/g a  $900 \text{ min}^{-1}$ , sin embargo; para ratificar este supuesto es necesario realizar un estudio más detallado y profundo, con el cual pueda desarrollarse adecuadamente un estudio cinético que permita discernir el tipo de control del sistema evaluado; ya que, aunque al parecer si se aprecia cierta dependencia de la velocidad de agitación con la lixiviación del hierro no se puede afirmar que este se encuentre controlado por un fenómeno difusivo.

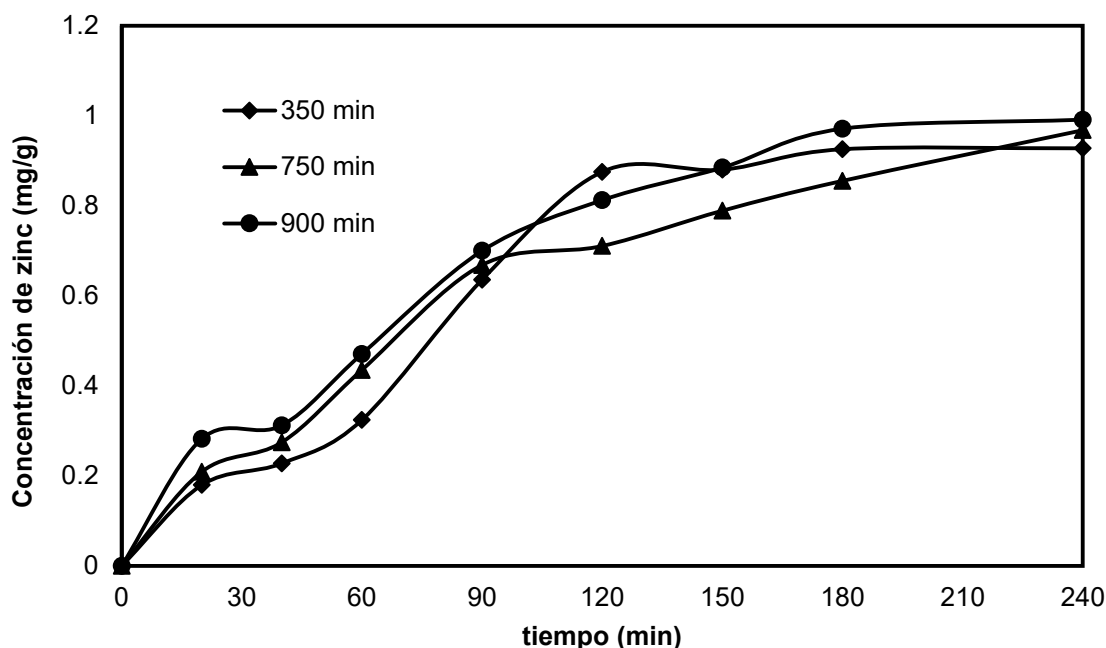


Figura 51. Lixiviación de zinc en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: Velocidad de agitación.

### 3.9.2. Efecto de la presión parcial de oxígeno

Otro efecto evaluado dentro de la lixiviación del hierro y zinc fue el de la presión parcial de oxígeno en un rango de estudio de **0.2 atm** y **1 atm** de presión, los parámetros que se mantuvieron constantes fueron; la temperatura  $45\text{ }^\circ\text{C}$ , concentración de reactivo  $[0.5\text{M}]$ , velocidad de agitación  $750\text{ min}^{-1}$ , pH de 10 y peso de la muestra de 5 g.

En las figuras 52 y 53, se muestran las representaciones gráficas de la lixiviación de hierro y zinc respectivamente. En la figura 52, se presenta el efecto que tiene la variable evaluada con respecto al tiempo; en tal figura se puede observar que al aumentar la cantidad de oxígeno dentro del seno de

la solución, la concentración de hierro aumenta con un valor máximo de 3.0 mg/g, en un tiempo de 240 minutos a una presión de trabajo de 1 atm.

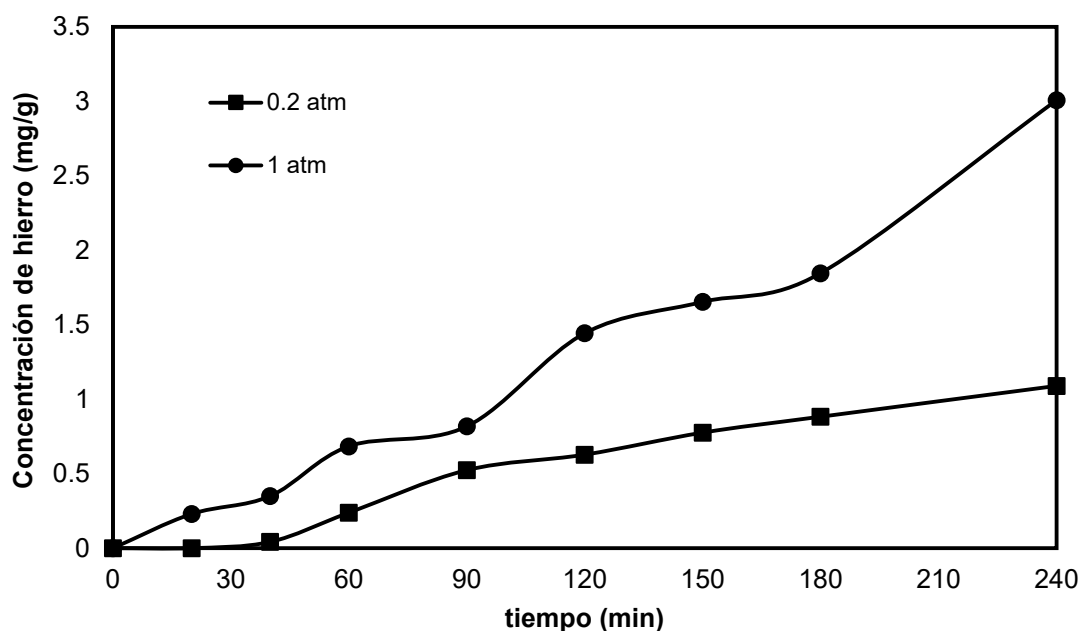


Figura 52. Lixiviación de hierro en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: Presión parcial de oxígeno.

Por otro lado, en la figura 53, se muestra un casi nulo efecto de la variable evaluada sobre la velocidad de lixiviación del zinc, anteriormente se había mencionado que la función principal del zinc en sistemas de lixiviación a base de tiosulfato, es la de ser un agente oxidante del metal de interés [87, 88], interfiriendo muy poco en el consumo del tiosulfato, de ahí que bajo las condiciones de estudio evaluadas, el valor máximo del zinc obtenido sea de 1.59 mg/g a 0.2 atm de presión.

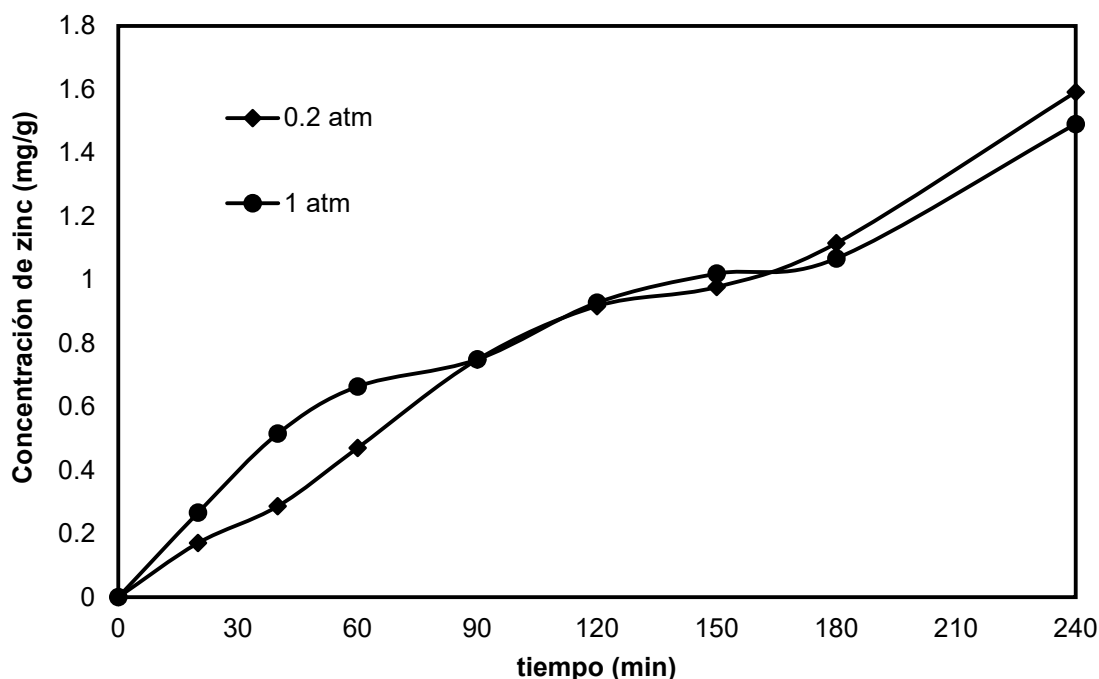


Figura 53. Lixiviación de zinc en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: Presión parcial de oxígeno.

### 3.9.3. Efecto del pH

Se evaluó el efecto del pH para el hierro y el zinc, manteniendo constantes los siguientes parámetros: temperatura  $45^\circ C$ , concentración de reactivo  $[0.5 M]$ , velocidad de agitación  $750 \text{ min}^{-1}$ , presión parcial de oxígeno de 1 atm y peso de la muestra de 5 g, variando el pH a valores de **7, 8, 9, 10, 11 y 12**.

En las figuras 54 y 55, se muestra la representación gráfica de la lixiviación del hierro y zinc, respectivamente, se puede ver en ambos casos que las concentraciones de los metales son bajas, como era de esperarse. En la figura 54, correspondiente al hierro se puede ver que la máxima

concentración del metal de estudio en solución es de 2.276 mg/g a un pH de 11, de acuerdo con las condiciones de estudio preestablecidas.

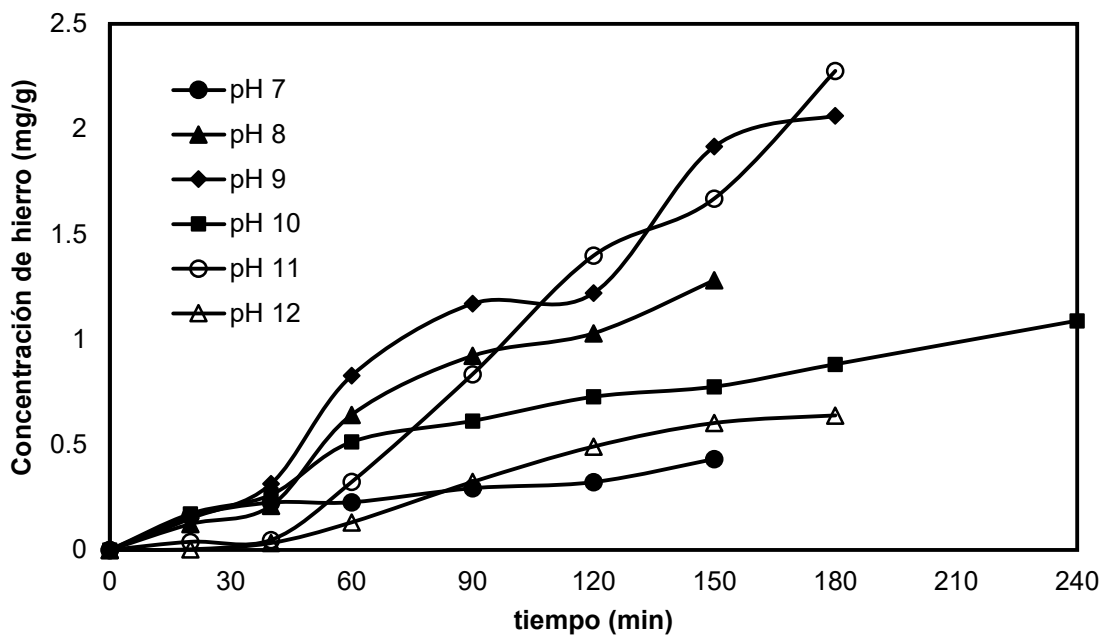


Figura 54. Lixiviación de hierro en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: pH.

Mientras que en la figura 55, la cual corresponde al zinc se aprecia que la máxima recuperación en solución ocurre a un pH de 8, alcanzando una concentración de 2.69 mg/g en un tiempo de 180 minutos. En ambos casos se puede observar que a un pH de 12 se promueve la disminución en la concentración del tiosulfato por oxidación del mismo, tendiendo a la formación de especies como el  $SO_3^{2-}$ .



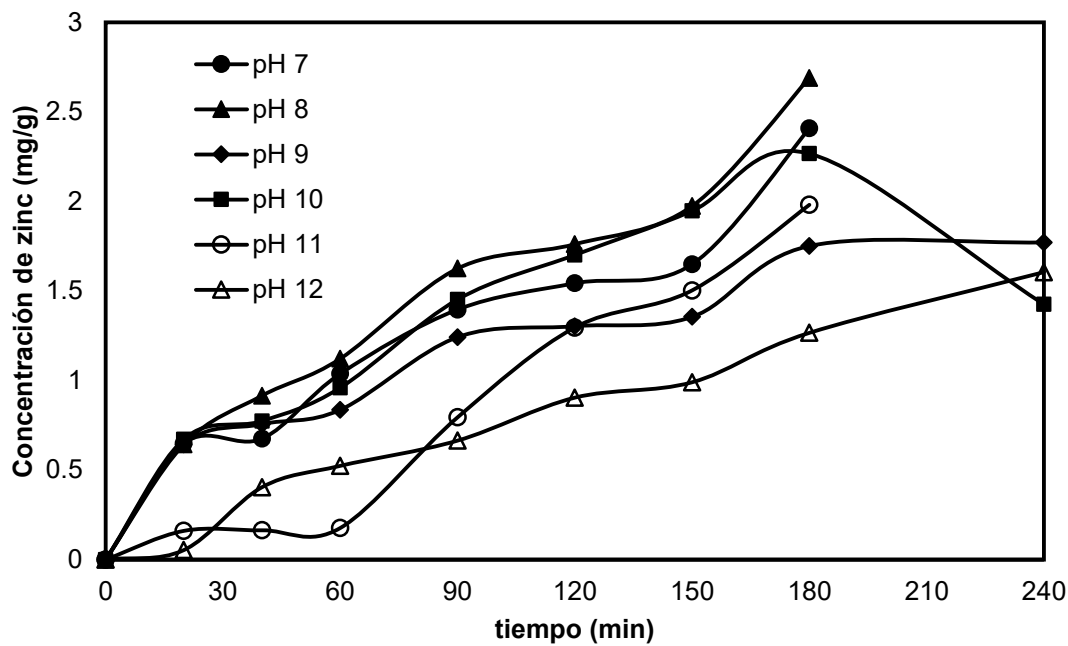


Figura 55. Lixiviación de zinc en medio  $S_2O_3^{2-}-O_2$ . Efecto: pH.

#### 4. CONSUMO DE TIOSULFATO EN EL SISTEMA $S_2O_3^{2-} - O_2$

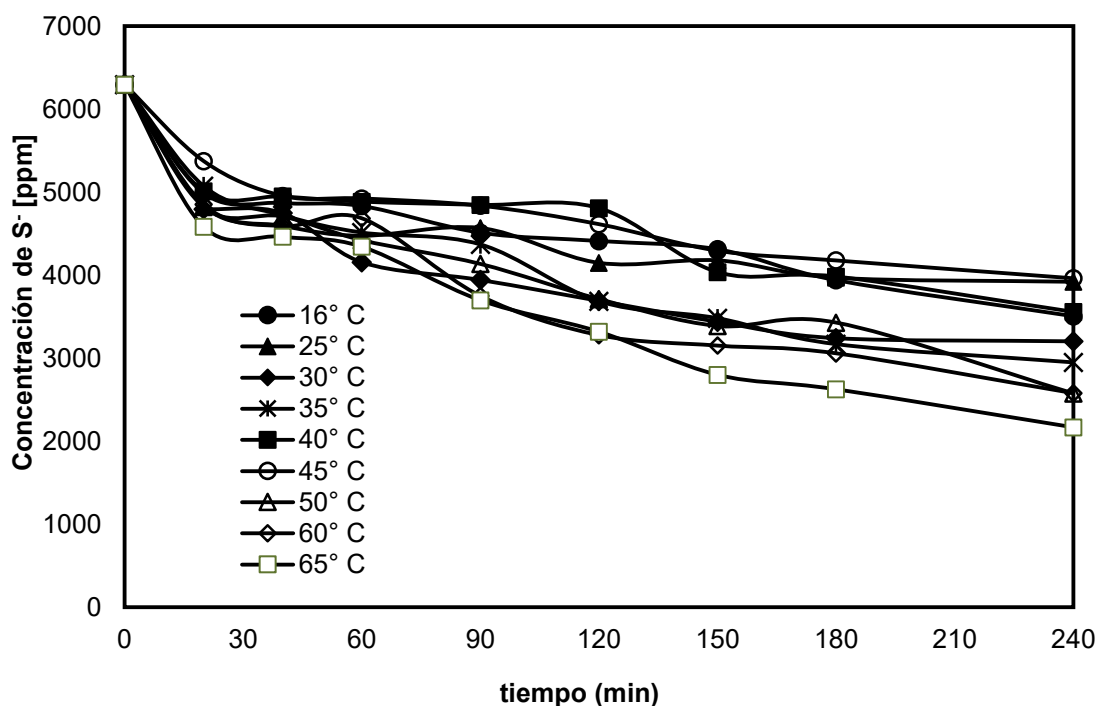
El seguimiento del consumo del tiosulfato en el sistema lixivante tiosulfato – oxígeno se llevó a cabo mediante un equipo de ultravioleta UV500 UV-VisibleSpectrometer usando una celda de cuarzo de 0.5 mm.

Las representaciones gráficas del consumo del tiosulfato respecto al tiempo, se muestran en las figuras 56, 57 y 58.

En la figura 56, se presenta el resultado de evaluar la concentración del tiosulfato en solución respecto al tiempo, variando la temperatura en un rango de estudio de 16 a 65 °C. Como es de esperar y debido al efecto de la temperatura sobre el tiosulfato, el mayor consumo se presenta cuando se trabaja con temperaturas en el rango de 50 a 65 °C, este agotamiento se presenta no sólo por la formación del complejo del tiosulfato de cobre, sino también, por la formación de productos pasivantes formados por la reacción térmica entre los iones  $Cu^{2+}$  y el tiosulfato.

El consumo del tiosulfato dentro del sistema lixivante, también está relacionado con las reacciones de descomposición oxidativas del tiosulfato, las cuales ocurren alrededor de 0.12 V (ver figura 37) resultando en la formación de politionatos tales como el tritionato y el tetracionato, lo cual obviamente dependerá de la concentración del reactivo, de la cantidad de oxígeno disuelto en el sistema, del pH y Eh, así como de la temperatura.

Lo anterior queda reflejado en la figura 56, en la que se observa que el mayor consumo ocurre a 65 °C, pero dicho efecto se nota desde los 50 °C, es evidente el efecto de la temperatura sobre la velocidad de consumo del tiosulfato, las respectivas concentraciones se muestran en la tabla 48, en unidades de ppm.

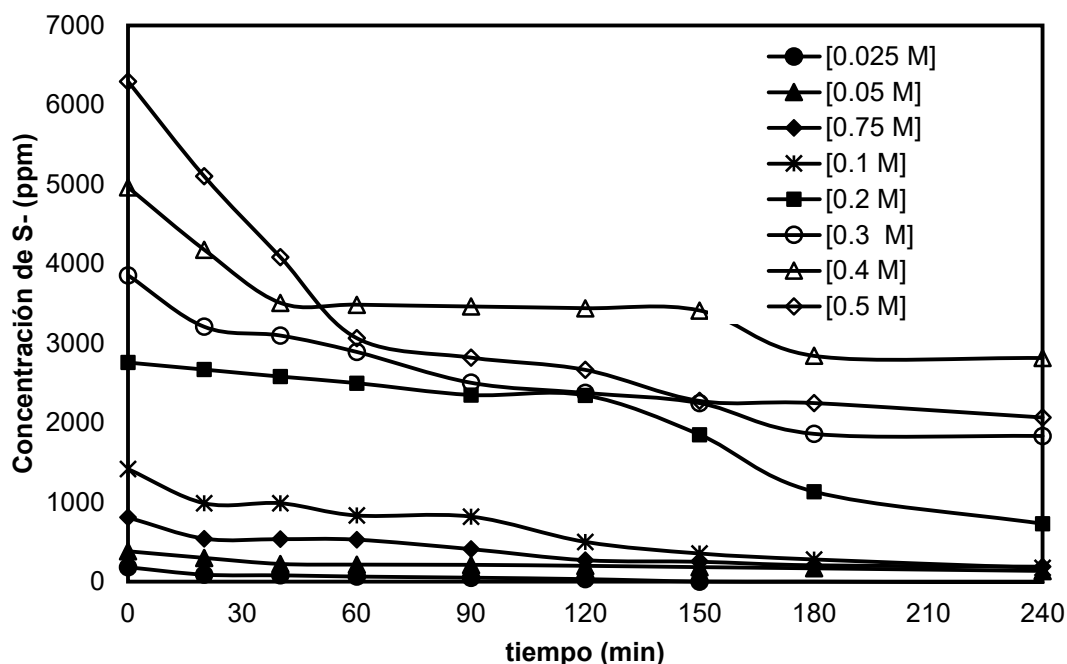


**Figura 56.** Representación gráfica del consumo de tiosulfato respecto al tiempo.  
Efecto: **Temperatura.**

**Tabla 48.** Consumo de tiosulfato respecto al tiempo.  
Efecto: **Temperatura.**

tiempo (min)	16° C ppm	25° C ppm	30° C ppm	35° C ppm	40° C ppm	45° C ppm	50° C ppm	60° C ppm	65° C ppm
0	6296	6296	6296	6296	6296	6296	6296	6296	6296
20	4989	4834	4796	5074	5011	5374	4822	4853	4583
40	4869	4594	4748	4723	4948	4955	4707	4590	4463
60	4833	4474	4156	4513	4885	4924	4421	4685	4343
90	4512	4568	3942	4371	4847	4837	4135	3750	3698
120	4412	4148	3691	3686	4808	4614	3713	3278	3319
150	4312	4178	3439	3481	4038	4294	3389	3152	2800
180	3940	3969	3241	3169	3983	4177	3429	3059	2626

A continuación, se muestra el resultado del seguimiento de la descomposición respecto al tiempo, evaluando la concentración del reactivo en un rango de estudio de  $[0.025 - 0.5\text{M}]$ , en la figura 57, se presenta el gráfico que describe tal comportamiento, en el que se observó como disminuye la concentración del reactivo respecto al tiempo.



**Figura 57.** Representación gráfica del consumo de tiosulfato respecto al tiempo. Efecto:  
**Concentración del reactivo.**

El efecto mostrado, es similar al encontrado por Puente-Siller *et al*, [48], en el que sugieren que a concentraciones de 0.1 M y tal vez por debajo de esta, el tiosulfato se descompone menos, es decir, la formación de subproductos del tiosulfato son menores debido a la baja disponibilidad del tiosulfato para degradarse con el avance de la reacción; mientras que a

concentraciones de 0.2 M y hasta 0.5 M el tiosulfato se consume y se descompone con una mayor formación de productos de degradación tales como el sulfato, tritionato y tetrionato. Obviamente, a mayor concentración de reactivo, la degradación del mismo será mayor en un tiempo menor, tal como se aprecia en la figura 57. Las concentraciones del tiosulfato para la representación de este gráfico, se muestran en la tabla 49.

**Tabla 49.** Consumo de tiosulfato respecto al tiempo.

Efecto: **Concentración del reactivo.**

tiempo (min)	[0.025 M] ppm	[0.05 M] ppm	[0.75 M] ppm	[0.1 M] ppm	[0.2 M] ppm	[0.3 M] ppm	[0.4 M] ppm	[0.5 M] ppm
<b>0</b>	181	382	807	1416	2757	3856	4963	6296
<b>20</b>	87	298	541	986	2690	3207	4176	5101
<b>40</b>	79	222	534	986	2580	3096	3508	4083
<b>60</b>	63	213	527	832	2498	2891	3485	3065
<b>90</b>	49	211	408	818	2349	2503	3462	2819
<b>120</b>	31	198	269	500	2344	2374	3441	2664
<b>150</b>	0	182	249	353	1849	2246	3412	2274
<b>180</b>	-2	167	205	278	1132	1859	2841	2247
<b>240</b>	-12	134	187	171	728	1833	2814	2066

Finalmente, se muestra el gráfico correspondiente al consumo del tiosulfato evaluando el pH en un rango de 7 a 11. En la figura 58, se aprecia el comportamiento del consumo del tiosulfato respecto al tiempo. Es evidente la estabilidad del tiosulfato dentro de la solución lixivante, ya que como se ve en la figura 37, el rango de estudio es el adecuado para evitar la degradación del reactivo.

Se puede notar en la tabla 50, que los últimos valores obtenidos para cada ensayo realizado, muestran principalmente a 180 minutos valores cercanos entre sí, lo que indica que la descomposición del reactivo bajo las condiciones evaluadas es baja.

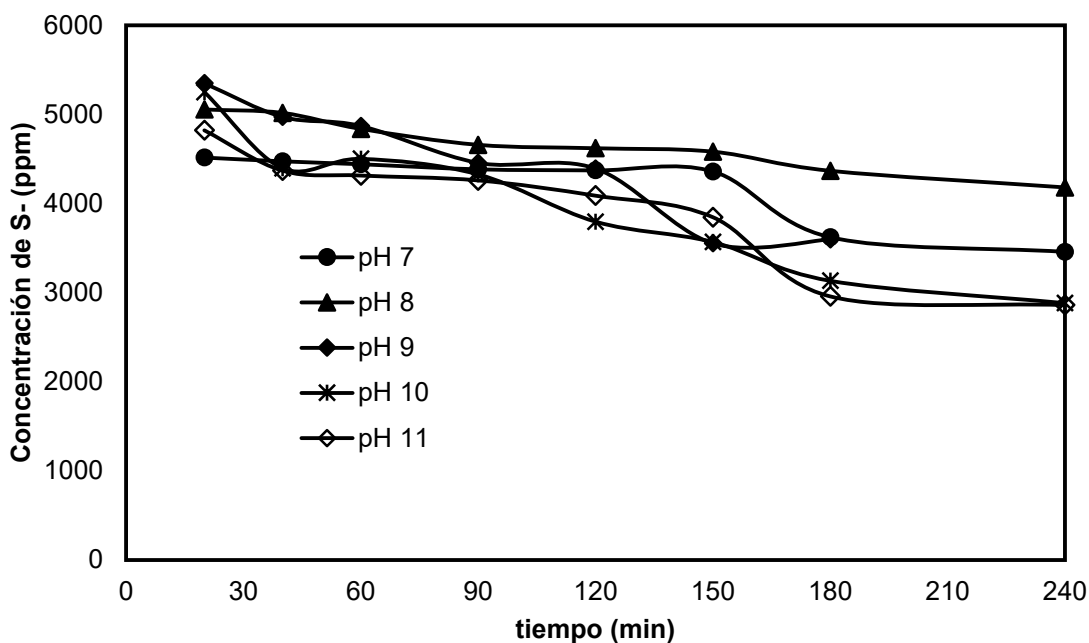


Figura 58. Representación gráfica del consumo de tiosulfato respecto al tiempo. Efecto: pH.

Tabla 50. Consumo de tiosulfato respecto al tiempo. Efecto: pH.

tiempo (min)	pH 7 ppm	pH 8 ppm	pH 9 ppm	pH 10 ppm	pH 11 ppm
20	5056	4516	5350	5252	4822
40	5017	4474	4972	4395	4369
60	4838	4441	4871	4501	4314
90	4659	4384	4457	4328	4260
120	4621	4372	4392	3797	4088
150	4582	4360	3553	3568	3847
180	4368	3622	3599	3133	2958
240	4181	3458		2882	2860

## 5. CONCLUSIONES

La caracterización realizada por MEB-EDS, DRX y EAA muestra, que el cobre contenido en el material de estudio está presente en cantidades mayoritarias respecto al hierro y el zinc.

Porcentajes de los principales metales encontrados en el material de estudio.

Elemento	mg/g	%
Cobre (Cu)	744.2	74.42
Hierro (Fe)	24.75	2.475
Zinc (Zn)	22.21	2.22

Respecto a la caracterización mostrada en la tabla anterior, cabe mencionar que la suma de los porcentajes mostrados es igual a 79.115 %, mientras que el 20.8895 % faltante en la tabla, corresponde a la fracción no metálica presente en la muestra, es decir, a la fibra de vidrio propia de los circuitos impresos.

Los resultados de la serie de experimentos hidrometalúrgicos realizados al cobre contenido en el material de estudio, muestran que la cinética de lixiviación se ajusta al modelo de núcleo decreciente con control difusivo, debido a que:

- La temperatura no presenta influencia considerable en la velocidad de lixiviación; lo cual se describe a través de una energía de activación de **5.48 kJ/mol**, en el rango de temperaturas evaluadas.

- El efecto de la concentración del reactivo presenta un orden de reacción de  $n = -0.362$ , lo que indica que el reactivo no beneficia en la reacción entre el cobre y el tiosulfato, sino que la inhibe.
- En cuanto al efecto de la velocidad de agitación, la pendiente obtenida de la figura 31, nos da un aparente orden de reacción de **0.004**, éste valor como ya se describió en el respectivo efecto, es casi nulo para un control por transporte, lo cual puede estar relacionado tanto con las condiciones preestablecidas de experimentación, como con la propia degradación del reactivo, que conlleva a la formación de una película pasivante sobre las partículas presentes en el seno de la solución lixivante.
- En la figura 32, se muestra la micrografía realizada a la película pasivante, la cual está compuesta principalmente por cobre y azufre (tabla 33), además tiene una estructura porosa.
- El resultado de evaluar el efecto de la presión parcial de oxígeno, ratifica el tipo de control presente en el sistema lixivante, ya que la pendiente obtenida nos da el valor del aparente orden de reacción o la influencia que esta variable tiene sobre la velocidad de lixiviación del cobre, con un valor de **3.969**. Este valor indica la marcada influencia que tiene el oxígeno en el sistema de estudio, tiosulfato – oxígeno.
- En cuanto al efecto del pH, es de esperar que este no tenga influencia relevante en la velocidad de lixiviación del cobre, ya que como se observa en el diagrama Eh-pH (figura 37), el tiosulfato es estable en



el rango evaluado. Es por ello que el valor del orden de reacción para este efecto es de  $n = 0.385$ .

- De acuerdo a las condiciones experimentales evaluadas: a pH de 10, temperatura de 45 °C, 0.5 M de  $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ , 750  $\text{min}^{-1}$ , 500 mL, 1 atmósfera de presión y 5 g de circuitos impresos triturados y molidos, se tiene un máxima recuperación de cobre en solución de 608.73 mg/g, en el sistema de lixiviación  $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ - $\text{O}_2$ , lo que equivale a un 81.79 %.
- La precipitación del cobre con hidrosulfito de sodio concluye a los 10 minutos de iniciada la reacción química, según las siguientes condiciones experimentales: 100 mL del licor de lixiviación, 500  $\text{min}^{-1}$ , temperatura de 35 °C, pH de 6.5 y 20 g/L de agente reductor; precipitándose más del 50 % de cobre a los dos minutos de iniciada la reacción química, lo que equivale a un 99.81 % del metal precipitado.
- En cuanto a los metales de hierro y zinc, no se realizó el ajuste cinético de los datos debido a que estos metales presentes en la solución lixiviante actúan, al igual que el cobre, como agentes oxidantes, cuyas constantes de equilibrio para el hierro y zinc, son por mucho menores a las constantes de equilibrio reportadas para el cobre, de ahí que debido a la baja estabilidad de los complejos de hierro y zinc, las concentraciones reportadas en este trabajo sean bajas.

- 
- La máxima concentración de hierro en solución al evaluar el efecto de la temperatura, bajo condiciones experimentales: de pH 10, temperatura de 30 °C, 0.5 M de  $[S_2O_3^{2-}]$ , 750  $\text{min}^{-1}$ , P/ $PO_2$  de 1 atm, 500 mL y 5 g de muestra, fue de 4.042 mg/g a 180 minutos, es decir, se lixivió un 16.33 % de hierro.
  - La máxima concentración de zinc en solución fue de 3.091 mg/g lo que equivale a un 13.9 %, del total reportado en la tabla 5, esta concentración se obtuvo con las siguientes condiciones experimentales: pH de 10, temperatura de 60 °C, 0.5 M de  $[S_2O_3^{2-}]$ , 750  $\text{min}^{-1}$ , P/ $PO_2$  de 1 atm, 500 mL y 5 g de muestra a un tiempo de ensayo de 240 minutos.
  - Durante la lixiviación del cobre en el sistema evaluado bajo las condiciones preestablecidas, el tiosulfato se consume gradualmente respecto al tiempo, debido a la simultánea formación de los complejos de cobre, hierro, zinc y a la propia descomposición del tiosulfato en subproductos, resultado de las diversas variables evaluadas.

---

## 6. REFERENCIAS

1. Román, I. (2014). eWaste en América Latina. El aporte de los operadores móviles en la reducción de la basura electrónica- Estudio de casos. GSMA. Recuperado a partir de [www.gsma.com](http://www.gsma.com)
2. Flandinet, L., Tedjar, F., Ghetta, V., & Fouletier, J. (2012). Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts. *Journal of Hazardous Materials*, 213–214, 485–490. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2012.02.037>
3. Gurung, M., Adhikari, B. B., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., & Alam, S. (2013). Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. *Hydrometallurgy*, 133, 84–93. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.12.003>
4. Garlapati, V. K. (2016). E-waste in India and developed countries: Management, recycling, business and biotechnological initiatives. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 54, 874–881. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.10.106>
5. Castán S. A.. (2008). Material informático y contaminación medioambiental. Recuperado a partir de <http://www.xtec.net/-acastan/>
6. Rath, S. S., Nayak, P., Mukherjee, P. S., Roy Chaudhury, G., & Mishra, B. K. (2012). Treatment of electronic waste to recover metal values using thermal plasma coupled with acid leaching – A response

- 
- surface modeling approach. *Waste Management*, 32(3), 575–583.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.11.001>
7. Widmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmann, M., & Böni, H. (2005). Global perspectives on e-waste. *Environmental Impact Assessment Review*, 25(5), 436–458.  
<https://doi.org/10.1016/j.eiar.2005.04.001>
8. Veit, H. M., Diehl, T. R., Salami, A. P., Rodrigues, J. S., Bernardes, A. M., & Tenório, J. A. S. (2005). Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. *Waste Management*, 25(1), 67–74.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.09.009>
9. Ghosh, B., Ghosh, M. K., Parhi, P., Mukherjee, P. S., & Mishra, B. K. (2015). Waste Printed Circuit Boards recycling: an extensive assessment of current status. *Journal of Cleaner Production*, 94, 5–19. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.024>
10. Menad, N., Guignot, S., & van Houwelingen, J. A. (2013). New characterisation method of electrical and electronic equipment wastes (WEEE). *Waste Management*, 33(3), 706–713.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.04.007>
11. Young Hong, & Marjorie Valix. (2015). Transforming the Recycling of E-wastes with Thiosulfate. *Atiner Conference Paper Series*, No: ENV2015-1723, 1–17.
12. He, W., Li, G., Ma, X., Wang, H., Huang, J., Xu, M., & Huang, C. (2006). WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3), 502–512.
-

---

<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2006.04.060>

13. Mohabuth, N., & Miles, N. (2005). The recovery of recyclable materials from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) by using vertical vibration separation. *Resources, Conservation and Recycling*, 45(1), 60–69. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2005.02.001>
  14. Canal Marques, A., Cabrera, J.-M., & de Fraga Malfatti, C. (2013). Printed circuit boards: A review on the perspective of sustainability. *Journal of Environmental Management*, 131, 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.10.003>
  15. LaDou, J. (2006). Printed circuit board industry. *International Journal of Hygiene and Environmental Health*, 209(3), 211–219. <https://doi.org/10.1016/j.ijheh.2006.02.001>
  16. Behnamfard, A., Salarirad, M. M., & Veglio, F. (2013). Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. *Waste Management*, 33(11), 2354–2363. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.017>
  17. Fogarasi, S., Imre-Lucaci, F., Egedy, A., Imre-Lucaci, Á., & Ilea, P. (2015). Eco-friendly copper recovery process from waste printed circuit boards using Fe<sup>3+</sup>/Fe<sup>2+</sup> redox system. *Waste Management*, 40, 136–143. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.030>
  18. Yang, H., Liu, J., & Yang, J. (2011). Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, 187(1–3), 393–400. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2011.01.051>
-

- 
19. Jakub Szalatkiewicz. (2014). Metals content in printed circuit board waste. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23, 2365–2369.
  20. Eswaraiah, C., Kavitha, T., Vidyasagar, S., & Narayanan, S. S. (2008). Classification of metals and plastics from printed circuit boards (PCB) using air classifier. *Chemical Engineering and Processing: Process Intensification*, 47(4), 565–576. <https://doi.org/10.1016/j.cep.2006.11.010>
  21. Huang, K., Guo, J., & Xu, Z. (2009). Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. *Journal of Hazardous Materials*, 164(2–3), 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.051>
  22. Zhou, Y., & Qiu, K. (2010). A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1), 823–828. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.10.083>
  23. Goosey, M., & Kellner, R. (2003). Recycling technologies for the treatment of end of life printed circuit boards (PCBs). *Circuit World*, 29(3), 33–37. <https://doi.org/10.1108/03056120310460801>
  24. Wu, G. Q., & Zhang, Z. K. (2010). Recycling of waste printed circuit boards. *Circuit World*, 36(4), 35–39. <https://doi.org/10.1108/03056121011087221>
  25. Jha, M. K., Kumari, A., Choubey, P. K., Lee, J., Kumar, V., & Jeong, J. (2012). Leaching of lead from solder material of waste printed circuit boards (PCBs). *Hydrometallurgy*, 121–124, 28–34.
-

---

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.04.010>

- 26.** Petter, P. M. H., Veit, H. M., & Bernardes, A. M. (2014). Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. *Waste Management*, 34(2), 475–482. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.032>
- 27.** <http://cambiopesodolar.com.mx/precio-cobre/>
- 28.** Torihara, K., Kitajima, T., & Mishima, N. (2015). Design of a Proper Recycling Process for Small-sized E-waste. *Procedia CIRP*, 26(Supplement C), 746–751. <https://doi.org/10.1016/j.procir.2014.07.088>
- 29.** Xu, Y., Li, J., & Liu, L. (2016). Current Status and Future Perspective of Recycling Copper by Hydrometallurgy from Waste Printed Circuit Boards. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 162–170. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.022>
- 30.** Cui, J., & Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2–3), 228–256. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>
- 31.** Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M., & Vegliò, F. (2013). Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Management*, 33(4), 935–941. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.003>
- 32.** Guo, C., Wang, H., Liang, W., Fu, J., & Yi, X. (2011). Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB).
-

- 
- Waste Management*, 31(9–10), 2161–2166.  
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.05.011>
33. Neto, I. F. F., Sousa, C. A., Brito, M. S. C. A., Futuro, A. M., & Soares, H. M. V. M. (2016). A simple and nearly-closed cycle process for recycling copper with high purity from end life printed circuit boards. *Separation and Purification Technology*, 164, 19–27.  
<https://doi.org/10.1016/j.seppur.2016.03.007>
34. Koyama, K., Tanaka, M., & Lee, J. (2006). Copper Leaching Behavior from Waste Printed Circuit Board in Ammoniacal Alkaline Solution. *Materials Transactions*, 47(7), 1788–1792.  
<https://doi.org/10.2320/matertrans.47.1788>
35. Oh, C. J., Lee, S. O., Yang, H. S., Ha, T. J., & Kim, M. J. (2003). Selective Leaching of Valuable Metals from Waste Printed Circuit Boards. *Journal of the Air & Waste Management Association*, 53(7), 897–902. <https://doi.org/10.1080/10473289.2003.10466230>
36. Reyes, M. I., Rivera, I., Patiño, F., Flores, M. U., & Reyes, M. (2012). Total Recovery of Gold Contained in Computer Printed Circuit Boards. Leaching Kinetics of Cu, Zn and Ni. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 56(2), 144–148.
37. Wang, Z., Guo, S., & Ye, C. (2016). Leaching of Copper from Metal Powders Mechanically Separated from Waste Printed Circuit Boards in Chloride Media Using Hydrogen Peroxide as Oxidant. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 917–924.  
<https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.110>
38. Yang, J., Wu, Y., & Li, J. (2012). Recovery of ultrafine copper particles
-



- 
- from metal components of waste printed circuit boards. *Hydrometallurgy*, 121–124, 1–6. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.04.015>
39. E Kuzugüdenli, Ö., Kantar, Ç., Üniversitesi, E., Fakültesi Kimya, F.-E., & Kayseri, B. (1999). Alternates to gold recovery by cyanide leaching.
40. Muir, D. M., & Aylmore, M. G. (2013). Thiosulphate as an alternative to cyanide for gold processing – issues and impediments. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 113, 2–12. <https://doi.org/10.1179/037195504225004661>
41. Molleman, E., & Dreisinger, D. (2002). The treatment of copper–gold ores by ammonium thiosulfate leaching. *Hydrometallurgy*, 66(1–3), 1–21. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00080-4](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00080-4)
42. Alvarado-Macías, G., Fuentes-Aceituno, J. C., & Nava-Alonso, F. (2016). Study of silver leaching with the thiosulfate–nitrite–copper alternative system: Effect of thiosulfate concentration and leaching temperature. *Minerals Engineering*, 86, 140–148. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2015.12.011>
43. Aylmore, M. ., & Muir, D. . (2001). Thiosulfate leaching of gold—A review. *Minerals Engineering*, 14(2), 135–174. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00172-2](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00172-2)
44. Aylmore, M. G., Muir, D. M., & Staunton, W. P. (2014). Effect of minerals on the stability of gold in copper ammoniacal thiosulfate solutions — The role of copper, silver and polythionates. *Hydrometallurgy*, 143, 12–22.
-

---

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.12.001>

- 45.** Senanayake, G. (2005b). Role of copper(II), carbonate and sulphite in gold leaching and thiosulphate degradation by oxygenated alkaline non-ammoniacal solutions. *Minerals Engineering*, 18(4), 409–426. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2004.08.001>
- 46.** Ha, V. H., Lee, J., Jeong, J., Hai, H. T., & Jha, M. K. (2010). Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones. *Journal of Hazardous Materials*, 178(1–3), 1115–1119. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.01.099>
- 47.** Breuer, P. L., & Jeffrey, M. I. (2000). Thiosulfate leaching kinetics of gold in the presence of copper and ammonia. *Minerals Engineering*, 13(10–11), 1071–1081. [https://doi.org/10.1016/S0892-6875\(00\)00091-1](https://doi.org/10.1016/S0892-6875(00)00091-1)
- 48.** Puente-Siller, D. M., Fuentes-Aceituno, J. C., & Nava-Alonso, F. (2013). A kinetic–thermodynamic study of silver leaching in thiosulfate–copper–ammonia–EDTA solutions. *Hydrometallurgy*, 134–135, 124–131. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.02.010>
- 49.** Senanayake, G. (2012). Gold leaching by copper(II) in ammoniacal thiosulphate solutions in the presence of additives. Part I: A review of the effect of hard–soft and Lewis acid–base properties and interactions of ions. *Hydrometallurgy*, 115–116, 1–20. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.11.011>
- 50.** Alfaro, D. E., & Michel, D. (2010). Lixiviación de minerales de oro con

---

el uso de tiosulfato: tecnología alterna a la cianuración de minerales de oro. *Revista del Instituto de Investigación (RIIGEO)*, 67–72.

51. Zelinsky, A. G., & Novgorodtseva, O. N. (2013). EQCM study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions. *Hydrometallurgy*, 138, 79–83. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2013.06.012>
52. Breuer, P. ., & Jeffrey, M. . (2002). An electrochemical study of gold leaching in thiosulfate solutions containing copper and ammonia. *Hydrometallurgy*, 65(2–3), 145–157. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00086-5](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00086-5)
53. Minerals. (2008). Thiosulphate leaching – an alternative to cyanidation in gold processing. SGS. Recuperado a partir de [www.sgs.com/mining](http://www.sgs.com/mining)
54. Xu, B., Yang, Y., Jiang, T., Li, Q., Zhang, X., & Wang, D. (2015). Improved thiosulfate leaching of a refractory gold concentrate calcine with additives. *Hydrometallurgy*, 152, 214–222. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2014.12.016>
55. Jeffrey, M. I., Watling, K., Hope, G. A., & Woods, R. (2008). Identification of surface species that inhibit and passivate thiosulfate leaching of gold. *Minerals Engineering*, 21(6), 443–452. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2008.01.006>
56. Abbruzzese, C., Fornari, P., Massidda, R., Vegliò, F., & Ubaldini, S. (1995). Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*, 39(1–3), 265–276. [https://doi.org/10.1016/0304-386X\(95\)00035-F](https://doi.org/10.1016/0304-386X(95)00035-F)

- 
57. Senanayake, G. (2005). The role of ligands and oxidants in thiosulfate leaching of gold. *Gold Bulletin*. <https://doi.org/10.1007/BF03215257>
58. Feng, D., & van Deventer, J. S. J. (2007a). The effect of sulphur species on thiosulphate leaching of gold. *Minerals Engineering*, 20(3), 273–281. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2006.10.001>
59. González-Lara, J. M., Roca, A., Cruells, M., & Patiño, F. (2009). The oxidation of thiosulfates with copper sulfate. Application to an industrial fixing bath. *Hydrometallurgy*, 95(1–2), 8–14. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2008.04.001>
60. Senanayake, G. (2005a). Gold leaching by thiosulphate solutions: a critical review on copper(II)–thiosulphate–oxygen interactions. *Minerals Engineering*, 18(10), 995–1009. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2005.01.006>
61. Rivera, I., Patiño, F., Roca, A., & Cruells, M. (2015). Kinetics of metallic silver leaching in the O<sub>2</sub>–thiosulfate system. *Hydrometallurgy*, 156, 63–70. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.05.009>
62. Salinas-Rodríguez, E., Hernández-Ávila, J., Rivera-Landero, I., Cerecedo-Sáenz, E., Reyes-Valderrama, M. I., Correa-Cruz, M., & Rubio-Mihi, D. (2016). Leaching of silver contained in mining tailings, using sodium thiosulfate: A kinetic study. *Hydrometallurgy*, 160, 6–11. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.12.001>
63. Antonio Ballester, Luis Felipe Verdeja, & José Pedro Sancho. (2000). *Metalurgia Extractiva. Volumen 1: Fundamentos*. Barcelona, España:
-

---

Síntesis.

64. Terkel Rosenqvist. (1978). *Fundamentos de la Metalurgia Extractiva*. México: Limusa.
65. Octave Levenspiel. (2013). *Ingeniería de las Reacciones Químicas*. LIMUSA.
66. Yamane, L. H., de Moraes, V. T., Espinosa, D. C. R., & Tenório, J. A. S. (2011). Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management*, 31(12), 2553–2558. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.07.006>
67. Gyula Rábai, & Irving R. Epstein. (1992). Equilibria and Kinetics of the Fast Interaction between Copper(II) and Thiosulfate Ions in Aqueous Solution. *Inorganic Chemistry*, 3239–3242.
68. Byerley, J. J., Fouda, S. A., & Rempel, G. L. (1975). Activation of copper(II) ammine complexes by molecular oxygen for the oxidation of thiosulphate ions. *Journal of the Chemical Society, Dalton Transactions*, 0(13), 1329–1338. <https://doi.org/10.1039/DT9750001329>
69. Zhang, S., & Nicol, M. J. (2005). An electrochemical study of the dissolution of gold in thiosulfate solutions. Part II. Effect of Copper. *Journal of Applied Electrochemistry*, 35(3), 339–345. <https://doi.org/10.1007/s10800-004-7469-9>
70. Yunus A. Cengel, & Afshin J. Ghaja. (2011). *Transferencia de calor y masa*. Un enfoque práctico. McGraw-Hill.
-

- 
71. Sohn, H. Y., & Wadsworth, M. E. (1986). *Cinética de los procesos de la metalurgia extractiva*. Trillas.
72. Isauro Rivera Landero. (2003). *Estudio cinético de la precipitación/lixiviación de plata en el sistema  $O_2-S_2O_3^{2-}$* . (Ph. D. Thesis) Universitat de Barcelona, Barcelona, España.
73. Marsden, J., & House, I. (2006). *The Chemistry of Gold Extraction*. SME.
74. Jeffrey, M. I., & Brunt, S. D. (2007). The quantification of thiosulfate and polythionates in gold leach solutions and on anion exchange resins. *Hydrometallurgy*, 89(1–2), 52–60. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2007.05.004>
75. Gong Qian, Hu Jiexue, & Cao Changlin. (1993). Kinetics of gold leaching from sulfide gold concentrates with thiosulfate solution. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*.
76. Livingstone, S. E. (1965). Metal complexes of ligands containing sulphur, selenium, or tellurium as donor atoms. *Quarterly Reviews, Chemical Society*, 19, 386-. <https://doi.org/10.1039/qr9651900386>
77. Grosse, A. C., Dicoski, G. W., Shaw, M. J., & Haddad, P. R. (2003). Leaching and recovery of gold using ammoniacal thiosulfate leach liquors (a review). *Hydrometallurgy*, 69(1–3), 1–21. [https://doi.org/10.1016/S0304-386X\(02\)00169-X](https://doi.org/10.1016/S0304-386X(02)00169-X)
78. Feng, D., & van Deventer, J. S. J. (2007b). The role of oxygen in thiosulphate leaching of gold. *Hydrometallurgy*, 85(2–4), 193–202.
-

---

<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2006.09.003>

79. López Pérez, M, Nava Alonso, F, & Fuentes Aceituno, J. (2012) Estudio cinético de la lixiviación de oro a partir de un mineral con alto contenido de hierro empleando el sistema tiosulfato. XXI Congreso Internacional de Metalurgia Extractiva, 1-13.
80. HSC, C. 5. *Eh-pH- Diagrams (Pourbaix-diagrams)*. (2002).
81. Skoog, D. A., & West, D. M. (1985). *Introducción a la química analítica*. Reverte.
82. María José Muñoz Portero. (2011). Características y usos de los diagramas de Pourbaix. Recuperado a partir de <https://riunet.upv.es/bitstream/handle/10251/13708/Caracter%C3%ADsticas%20y%20usos.pdf>
83. Rivera, I., Juárez, G., Patiño, F., Reyes, I. A., Roca, A., & Reyes, M. I. (2012). Silver Precipitation Using Sodium Dithionite in Cyanide Media. *Journal of the Mexican Chemical Society*, 56(2), 156–162.
84. Xu, B., Kong, W., Li, Q., Yang, Y., Jiang, T., & Liu, X. (2017). A Review of Thiosulfate Leaching of Gold: Focus on Thiosulfate Consumption and Gold Recovery from Pregnant Solution. *Metals*, 7(6), 222. <https://doi.org/10.3390/met7060222>
85. Ringbom, A. (1979). *Formación de complejos en química analítica*.
86. Juárez, J. C., Rivera, I., Patiño, F., & Reyes, M. I. (2012). Efecto de la Temperatura y Concentración de Tiosulfatos sobre la Velocidad de Disolución de Plata contenida en Desechos Mineros usando Soluciones  $S_2O_3(2-)-O_2-Zn^{2+}$ . *Información tecnológica*, 23(4), 133–
-

---

138. <https://doi.org/10.4067/S0718-07642012000400015>

- 87.** Li, J. Y., & Xu, X. L. (2011). Notice of Retraction Thiosulfate Leaching of Gold and Silver from Waste Mobile Phones. En *2011 5th International Conference on Bioinformatics and Biomedical Engineering* (pp. 1–4). <https://doi.org/10.1109/icbbe.2011.5781413>
- 88.** Viñals, J., Juan, E., Roca, A., Cruells, M., & Casado, J. (2005). Leaching of metallic silver with aqueous ozone. *Hydrometallurgy*, *76*(3/4), 225–232.