

Instituto de Ciencias Básicas e Ingeniería

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales

TESIS

*Lixiviación y depósito selectivo de Cu, Zn, Ni, Sn, Ag, Au y Pt  
por métodos electroquímicos*

PARA OBTENER EL GRADO DE

**DOCTORA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

PRESENTA

*I.Q. Carmen Cortés López*

ASESORES

Dr. Víctor Esteban Reyes Cruz

Dra. María Aurora Veloz Rodríguez

Enero 2018





Mineral de la Reforma, Hgo., a 29 de noviembre de 2017.

Número de control: ICBI-D/1414/2017  
Asunto: Solicitud de impresión de tesis

**M. en C. Julio César Lelnes Medélgio**  
Director de Administración Escolar

Por este conducto le comunico que el jurado asignado a la pasante del Doctorado en Ciencias de los Materiales, **C. Carmen Cortés López**, con número de cuenta 300940, quien presenta el trabajo de tesis titulado "**Lixiviación y depósito selectivo de Cu,Zn,Ni,Sn,Ag,Au,y Pt por métodos electroquímicos**", 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.

PRESIDENTA: Dra. María Aurora Veloz Rodríguez  
SECRETARIO: Dr. Luis Daimir López León  
VOCAL: Dr. Victor Esteban Reyes Cruz  
SUPLENTE: Dra. María Isabel Reyes Valderrama

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

ATENTAMENTE

"Amor, Orden y Progreso"

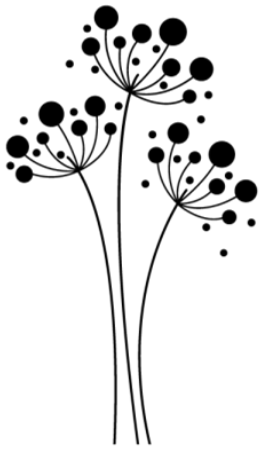
  
Dr. Oscar Rodolfo Suárez Castillo  
Director del ICBI



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



www.uaeh.edu.mx



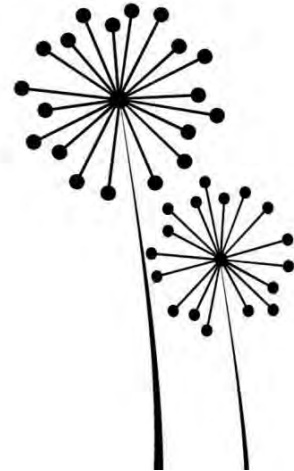
El presente trabajo se realizó en el laboratorio de Procesos Electroquímicos del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, con el apoyo de una beca de posgrado otorgada por el Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología.

La asesoría de este trabajo de Tesis estuvo a cargo del ***Dr. Victor Esteban Reyes Cruz*** y la colaboración de los doctores:

***Dra. Ma. Aurora Veloz Rodríguez,***  
***Dr. José Ángel Cobos Murcia (Cátedras CONACYT),***  
***Dr. Gustavo Urbano Reyes,***

Quienes conforman el grupo de investigación de Procesos electroquímicos del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.

Además se contó con la experiencia y apoyo del ***Dr. José Luis Nava Montes de Oca,*** doctor investigador del Área de Ingeniería Hidráulica y Geomática de la Universidad de Guanajuato.





## *Dedicatoria*

¿Quieres marchar, a la soledad?, ¿Quieres buscar el camino que lleva a ti mismo? Detente un poco y escúchame. «El que busca, fácilmente se pierde a sí mismo».

¡Ay, existe tanta ansia de elevarse!, ¡Existen tantas convulsiones de los ambiciosos!, ¡Muéstrame que tú no eres un ansioso, ni un ambicioso!, ¡Ay existen tantos grandes pensamientos que no hacen más que lo que el fuelle: inflan y producen un vacío aún mayor!

Mas alguna vez la soledad te fatigará, alguna vez tu orgullo se curvará y tu valor rechinará los dientes. Alguna vez gritarás « ¡estoy solo! ». **Alguna vez dejarás de ver tu altura y contemplarás demasiado cerca tu bajeza; tu gloria misma te aterrorizará** como un fantasma. Alguna vez gritarás: « ¡Todo es falso! ».

El más odiado de todos es, sin embargo, el que vuela. « ¡Cómo vais a ser justos conmigo! - tienes que decir - **yo elijo para mí vuestra injusticia como la parte que me ha sido asignada**» Injusticia y suciedad arrojan ellos al solitario: pero, **si quieres ser una estrella, ¡no tienes que iluminarlos menos por eso!**, ¡Y guárdate de los buenos y justos!... con gusto crucifican a quienes se inventan una virtud para sí mismos, - odian al solitario.

¡Guárdate también de la santa simplicidad!, pero **el peor enemigo con que puedes encontrarte serás siempre tú mismo;** a ti mismo te acechas en las cavernas y en los bosques. **¡Solitario, tú recorres el camino que lleva a ti mismo!**, ¡Y tu camino pasa al lado de ti mismo y de tus siete demonios!, un hereje serás para ti mismo, y una bruja y un hechicero y un necio y un escéptico y un malvado. **Tienes que querer quemarte a ti mismo en tu propia llama: ¡cómo te renovarías si antes no te hubieses convertido en ceniza!** Solitario, tú recorres el camino del creador: ¡con tus siete demonios quieres crearte para ti un Dios! Solitario, tú recorres el camino del amante: te amas a ti mismo y por ello te desprecias como sólo los amantes saben despreciar. ¡El amante quiere crear porque desprecia! ¡Qué sabe del amor el que no tuvo que despreciar precisamente aquello que amaba! Vete a tu soledad con tu amor y con tu crear, hermano mío; sólo más tarde te seguirá la justicia cojeando. **Vete con tus lágrimas a tu soledad, hermano mío. Yo amo a quien quiere crear por encima de sí mismo y por ello perece.**

*Así habló Zarathustra.....Nietzsche.*

*Dedico esta tesis a aquellos, que formaron parte  
del proceso de búsqueda de mi misma,  
de reinventarme bajo el fuego de mi soledad y mis demonios.*

*A los que pueden hacer milagros del alma:  
mis padres Ma. Luisa y Eugenio,  
mi hermano Javier y su familia Paty y Atziri porque siempre están ahí,  
porque son la base de todo lo que soy y puedo ser.*



## *Agradecimientos*

- *Doctores: Víctor, Aurora, Gustavo, José Ángel, podría contar las horas que he pasado con ustedes. Podría hablar de los momentos felices y difíciles. Me han enseñado las técnicas, los métodos, pero definitivamente, me ayudaron a encontrar el significado de la ciencia y de las cosas para mí misma, han sido un pilar clave para el entendimiento en todos los aspectos.*
- *Dr. José Luis Nava...mi etapa en la Universidad de Guanajuato, fue una de las de mayor crecimiento personal, no tengo más que agradecer sus regaños doctor, me hizo enfrentarme a mi ignorancia. Fersita, Zayra, Felipe, Gaby, Lord Tzayam, Moni Mario, Isa León, Isa Torres, Pabel, América, ...gracias, por estar cuando más los necesitaba.*
- *Dr. Juan Hernández, Dra. Ana María Bolarin, Dra. Marissa Vargas, por su gran apoyo. Mis profesores: Dr. Fidel Pérez Moreno, Dr. Eleazar Salinas Rodríguez, Dr. Felix Sánchez de Jesús, Dra. Leticia Hernández Cruz, Dr. Felipe Legorreta, Dra. Isabel Reyes, Dr. Isauro Rivera Landero (†)...gracias.*
- *Al personal académico: L.Q. Verónica García (encontré en ti a una de las amistades más entrañables de mi vida) M. en C. Alberto Arenas. Inesita, Irma, Miriam...siempre brindando una sonrisa amable al llegar al Área Académica.*
- *A mis compañeros de doctorado: Sayra (gracias por convencerme de hacer los exámenes, llevamos mucho tiempo juntas, te quiero mucho Say), Ice (mi poeta favorita, espero poder seguir construyendo historias a tu lado), Hernán, Alejandra, Joe, Filip. Electroquímicos: Dr. Andy (hermano mayor jaja), Dr. Sixto (gracias por enseñarme el valor de ser uno mismo), Dr. Juan Carlos (†) (por mostrarme que siempre se puede mejorar), Joss, Carlos (espero sigamos filosofando), Miguel. Clan de Veracruz: Jaret, Gris, Ingrid, Quinik. Emiliano, Marcelino y Mauricio.*
- *Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, por otorgarme la beca de estudios de Doctorado y la Beca mixta de movilidad nacional.*
- *A aquellos que sin darse cuenta contribuyen a cambiar mi perspectiva de la vida...*



## ÍNDICE GENERAL

<b>RESUMEN.....</b>	<b>I</b>
<b>ABSTRACT .....</b>	<b>II</b>
<b>RESUMO .....</b>	<b>III</b>
<b>INTRODUCCIÓN.....</b>	<b>1</b>
<b>CAPÍTULO I ANTECEDENTES.....</b>	<b>3</b>
<b>1.1 PROBLEMÁTICA GENERAL DE LOS DESECHOS ELECTRÓNICOS .....</b>	<b>3</b>
<b>1.2 IMPACTO AMBIENTAL DE LOS E-WASTE .....</b>	<b>5</b>
<b>1.3 DEMANDA Y ENFOQUE ECONÓMICO SOBRE LA RECUPERACIÓN METÁLICA .....</b>	<b>9</b>
<i>1.3.1 Metales preciosos .....</i>	<i>10</i>
<i>1.3.2 Metales no ferrosos .....</i>	<i>12</i>
<b>1.4 DESECHOS ELECTRÓNICOS PROBLEMÁTICA EN MÉXICO .....</b>	<b>15</b>
<b>1.5 EXTRACCIÓN DE METALES VALIOSOS .....</b>	<b>17</b>
<b>1.6 RECUPERACIÓN DE METALES VALIOSOS A PARTIR DE E-WASTE POR TÉCNICAS ELECTROQUÍMICAS.....</b>	<b>20</b>
<b>1.7 REACTORES ELECTROQUÍMICOS PARA LA RECUPERACIÓN METÁLICA DE E-WASTE .....</b>	<b>26</b>
<b>1.8 OBJETIVOS .....</b>	<b>32</b>
<i>1.8.1 Objetivo general .....</i>	<i>32</i>
<i>1.8.2 Objetivos particulares .....</i>	<i>32</i>
<b>CAPÍTULO II ESTRATEGIA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>34</b>
<b>ESTRATEGIA EXPERIMENTAL.....</b>	<b>34</b>
<b>DESARROLLO EXPERIMENTAL .....</b>	<b>35</b>
<b>2.1 CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA DE E-WASTE .....</b>	<b>35</b>
<b>2.2 ESTUDIO TERMODINÁMICO .....</b>	<b>36</b>
<b>2.3 ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN DE LOS METALES (LM) CONTENIDOS EN E-WASTE.....</b>	<b>36</b>
<i>2.3.1 Pruebas de DPV para LM.....</i>	<i>36</i>
<i>2.3.2 Pruebas de VC y VL para LM.....</i>	<i>37</i>
<b>2.4 ESTUDIO DE DEPÓSITO SELECTIVO DE METALES (DM) CONTENIDOS EN E-WASTE .....</b>	<b>38</b>
<i>2.4.1 Pruebas DPV para DM.....</i>	<i>38</i>
<i>2.4.2 Pruebas VC para DM.....</i>	<i>38</i>
<i>2.4.3 Pruebas de TP para DM.....</i>	<i>39</i>
<b>2.5 SIMULACIÓN DEL REACTOR DE ELECTROLIXIVIACIÓN .....</b>	<b>39</b>
<i>2.5.1 Geometría del reactor electrolixiviador.....</i>	<i>39</i>
<b>2.6 ESTUDIO EXPERIMENTAL DEL REACTOR DE ELECTRO-LIXIVIACIÓN .....</b>	<b>41</b>
<b>CAPÍTULO III CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA DE E-WASTE.....</b>	<b>44</b>
<b>3.1 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE MEB-EDS.....</b>	<b>44</b>
<b>3.2 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE DRX.....</b>	<b>45</b>
<b>3.3 CARACTERIZACIÓN MEDIANTE ICP .....</b>	<b>46</b>
<b>3.4 ESTUDIO TERMODINÁMICO DE LOS METALES AG, AU, PT, CU, NI, ZN Y SN EN HNO<sub>3</sub> .....</b>	<b>47</b>

---



<b>CAPÍTULO IV ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN DE LOS METALES CONTENIDOS EN E-WASTE (LM)</b> .....	<b>53</b>
<b>4.1 SELECCIÓN DEL ARREGLO ELECTROQUÍMICO PARA LM</b> .....	53
<b>4.2 PRUEBAS DE DPV PARA LM</b> .....	54
<b>4.3 PRUEBAS VOLTAMPEROMÉTRICAS PARA LM</b> .....	57
<b>4.4 PRUEBAS DE TRANSITORIOS POTENCIOSTÁTICOS PARA LM</b> .....	60
<b>CAPÍTULO V DEPÓSITO ELECTROQUÍMICO DE METALES E-WASTE (DM)</b> .....	<b>66</b>
<b>5.1 SELECCIÓN DE ARREGLO ELECTROQUÍMICO PARA DM</b> .....	66
<b>5.2 PRUEBAS DE DPV PARA DM</b> .....	68
<b>5.3 PRUEBAS DE TRANSITORIOS POTENCIOSTÁTICOS A PARTIR DE DPV PARA DM</b> .....	70
<b>5.4 PRUEBAS VOLTAMPEROMÉTRICAS PARA DM</b> .....	72
5.4.1 <i>Análisis de la carga anódica <math>Q_a</math> en función del potencial de reducción</i> .....	74
<b>5.5 ESTUDIO DE TRANSITORIOS POTENCIOSTÁTICOS PARA DM</b> .....	76
<b>CAPÍTULO VI SIMULACIÓN Y VALIDACIÓN DE UN REACTOR ELECTROLIXIVIADOR DE E-WASTE</b> .....	<b>80</b>
<b>6.1 SIMULACIÓN DEL REACTOR DE ELECTROLIXIVIACIÓN</b> .....	80
6.1.1 <i>Simulación del efecto: tiempo de electrólisis</i> .....	80
6.1.2 <i>Simulación del efecto: potencial impuesto</i> .....	81
6.1.3 <i>Simulación del efecto: distancia entre electrodos</i> .....	83
<b>6.2 PRUEBAS EXPERIMENTALES DEL REACTOR DE ELECTROLIXIVIACIÓN</b> .....	84
6.2.1 <i>Imposiciones de potencial misma muestra de e-waste (MME)</i> .....	84
6.2.2 <i>Imposiciones de potencial muestra nueva de e-waste (MNCE)</i> .....	88
6.2.3 <i>Imposiciones de potencial en (MMCE) durante 600s</i> .....	91
6.2.4 <i>Imposiciones de potencial (MNCE) durante 600 s</i> .....	92
6.2.5 <i>Caracterización de las soluciones obtenidas en el reactor.</i> .....	92
6.2.6 <i>Caracterización de las partículas inertes encontradas en el reactor.</i> .....	99
6.2.7 <i>Comportamiento general del reactor.</i> .....	100
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>103</b>
<i>CARACTERIZACIÓN DE LOS E-WASTE</i> .....	103
<i>LIXIVIACIÓN DE BRIQUETAS DE E-WASTE</i> .....	103
<i>DEPÓSITO DE BRIQUETAS DE E-WASTE</i> .....	104
<i>SIMULACIÓN DEL REACTOR ELECTROLIXIVIADOR</i> .....	104
<i>REACTOR ELECTROLIXIVIADOR EXPERIMENTAL</i> .....	104
<b>TRABAJOS CITADOS</b> .....	<b>107</b>
<b>ANEXOS</b> .....	<b>115</b>
<i>PUBLICACIÓN: SPECIATION AND CHARACTERIZATION OF E-WASTE USING ANALYTICAL TECHNIQUES TMS 2016</i> .....	115
<i>PUBLICACIÓN: ELECTROCHEMICAL SELECTIVE LEACHING AND DEPOSITION OF AG, AU AND PT FROM ELECTRONIC WASTE.</i> .....	118





## TABLA DE FIGURAS

<b>Figura 1.</b> Estimación de lo que se considera durarán los metales valiosos según su consumo actual <sup>(7)</sup> .....	6
<b>Figura 2.</b> Metales contenidos en computadoras <sup>(8)</sup> .....	7
<b>Figura 3.</b> Tendencia del precio del Oro en los últimos años, reporte del SGM <sup>(12)</sup> .....	11
<b>Figura 4.</b> Tendencia del precio de la Ag en los últimos años, reporte del SGM <sup>(12)</sup> .....	11
<b>Figura 5.</b> Precio del Pt el día 18 de Mayo de 2015 a las 13:30 reportado por el SGM <sup>(12)</sup> .....	12
<b>Figura 6.</b> Tendencia del precio del Zinc en los últimos 10 años, reporte del SGM <sup>(12)</sup> .....	12
<b>Figura 7.</b> Tendencia del precio del Níquel en el último año, reporte del SGM <sup>(12)</sup> .....	13
<b>Figura 8.</b> Tendencia del precio del Cobre en los últimos 10 años, reporte del SGM <sup>(12)</sup> .....	13
<b>Figura 9.</b> Tendencia del precio del estaño Abril y Mayo de 2015, reporte del SGM <sup>(12)</sup> .....	14
<b>Figura 10.</b> Proceso de obtención de metales a partir de desechos electrónicos <sup>(15)</sup> .....	15
<b>Figura 11.</b> Compactado de e-waste elaborado por Corporación de Valores Reciclados S.A. de C.V. <sup>(14)</sup> .....	17
<b>Figura 12.</b> Dispositivo electrocinético para la recuperación de Cu y Pb, provenientes de la lixiviación química de PCB's <sup>(40)</sup> .....	27
<b>Figura 13.</b> Reactor de lixiviación y electrodeósito en serie para la recuperación de Cu, empleando FeCl <sub>3</sub> y HCl <sup>(41)</sup> .....	27
<b>Figura 14.</b> Electrorreciclador de Lister <sup>(46)</sup> .....	28
<b>Figura 15.</b> Diagrama esquemático de la estrategia experimental utilizada en el presente proyecto de investigación.....	35
<b>Figura 16.</b> Briqueta de e-waste.....	36
<b>Figura 17.</b> Geometría del reactor electrolixiviador de e-waste.....	39
<b>Figura 18.</b> Reactor electro-lixiviador de e-waste real.....	40
<b>Figura 19.</b> Reactor electrolixiviador mallado mediante COMSOL MULTYPHYSICS.....	41
<b>Figura 20.</b> Micrografía de SEM obtenida de polvo de e-waste a 20X.....	44
<b>Figura 21.</b> Difractograma obtenido por XRD en la muestra de polvo de residuos electrónicos.....	45
<b>Figura 22.</b> Diagramas de Pourbaix para los sistemas: a) [Ag] = 9.1 E-2 mM, b) [Au] = 4.2 E-2 mM and c) [Pt] = 4.1E-3 mM, en medio de HNO <sub>3</sub> 10 %.....	48
<b>Figura 23.</b> Voltamogramas de e-waste empleando tres contraelectrodos: Ti, grafito y Ti-RuO <sub>2</sub> , iniciados en dirección anódica usando 10 % de HNO <sub>3</sub> a una velocidad de 25 mV/s.....	53
<b>Figura 24.</b> (a) y (b) Curvas voltamperométricas de pulso diferencial de placas de los metales puros de Ag, Au, Cu, Ni, Zn, Sn y briqueta de E-waste en un medio de HNO <sub>3</sub> al 10% en una ventana de potencial de 0 a 2.0 V vs SCE.....	54
<b>Figura 25.</b> Voltamperogramas cíclicos obtenidos de placas de Au y Pt en HNO <sub>3</sub> al 10 % pH (1.03).....	57
<b>Figura 26.</b> Placa de Au antes y después del ataque.....	58
<b>Figura 27.</b> Voltamperométrías lineales obtenidas de la briqueta de e-waste en HNO <sub>3</sub> al 10%, pH (1.03) con inversiones de potencial de 0.2 V a 1.3 V vs SCE en una velocidad de barrido de 25 mV/s.....	59
<b>Figura 28.</b> Transitorios potencioestáticos obtenidos de la briqueta de e-waste en HNO <sub>3</sub> al 10%, pH (1.03), imponiendo potenciales de: a) 0.2 V a 1.2 V vs SCE y b) 1.0 V a 1.19 V vs SCE, durante 600s.....	60
<b>Figura 29.</b> Concentraciones metálicas obtenidas mediante ICP de las soluciones lixiviadas producidas en las transitorios potencioestáticos.....	62
<b>Figura 30.</b> Difractograma obtenido mediante DRX de la superficie de la briqueta de e-waste modificada electroquímicamente durante 300 s a 1.17 V vs SCE.....	63
<b>Figura 31.</b> Voltamperométrías cíclicas en dirección catódica, usando los electrodos a) grafito, b) A304 y c) Ti, en el medio electrolítico de HNO <sub>3</sub> (sin iones metálicos). En inversiones de potencial de -0.5 V y -1.0 V, -2.0 V y -0.5 V vs SCE con una velocidad de 25 mV/s.....	67





<b>Figura 32.</b> Curvas voltamperométricas de pulso diferencial de soluciones de los metales puros de Ag, Au, Cu, Ni, Zn, Sn y de la lixiviación masiva de e-waste en un medio de HNO <sub>3</sub> al 10 % en una ventana de potencial de 0 a -1.5 V vs SCE .....	68
<b>Figura 33.</b> Curvas de transitorios potenciostáticos de soluciones de los metales puros de Ag, Au, Cu, Ni, Zn, Sn y de la lixiviación masiva de e-waste en un medio de HNO <sub>3</sub> al 10% en potenciales de (a,b)-0.2V y (c)-0.75V durante 150s. ....	70
<b>Figura 34.</b> Voltamperométrías cíclicas obtenidas de las placas de Ti y la solución lixiviada de e-waste, con inversiones de potencial de: a)-0.2 V a -0.25 V y b) -0.25 V a -0.95 V vs SCE con una velocidad de 25 mV/s. ....	73
<b>Figura 35.</b> Carga anódica $Q_a$ asociada con el electrodo de Ti de la solución lixiviada, a voltamperométrías de diferentes potenciales de inversión negativos. ....	75
<b>Figura 36.</b> Transitorios potenciostáticos obtenidos en la placa de Ti con la solución lixiviada de e-waste en 10% de HNO <sub>3</sub> pH(1.03), imponiendo potenciales de a):-0.2 V a -0.25 V y b) -0.3 V a -0.9 V vs SCE durante 150s.....	76
<b>Figura 37.</b> Imágenes de MEB obtenidas de los depósitos sobre Ti en las regiones a) I y II, b) región III y c) región IV.....	77
<b>Figura 38.</b> Efecto del tiempo de electrolisis de 100 s, 600 s y 1000 s sobre la distribución de concentración (a, b y c) y la distribución de potencial en el electrolito (d, e y f) con un potencial impuesto de 0.13 V.....	80
<b>Figura 39.</b> Efecto del potencial impuesto de 0.13 V, 0.2 V y 0.3 V sobre la concentración (a, b y c) y la distribución de potencial en el electrolito (d, e y f) con un tiempo de electrólisis de 600s .....	82
<b>Figura 40.</b> Efecto de la distancia entre los electrodos 50, 80 y 100 mm sobre la concentración (a, b y c) y la distribución de potencial en el electrolito (d, e y f) con un tiempo de electrólisis de 600 s y un potencial impuesto de 0.13 V.....	84
<b>Figura 41.</b> Potenciales impuestos de 3 V a 6 V sobre el mismo polvo de e-waste durante 300 s. ....	85
<b>Figura 42.</b> Electrolixiviador en potenciales bajos y depósito simultáneo en el contraelectrodo. ....	85
<b>Figura 43.</b> Imposiciones de potencial de 1 V a 6 V en el polvo reutilizado de E-waste, durante 300 s. ....	86
<b>Figura 44.</b> Relación de corrientes encontradas en la primera y segunda serie de experimentos. ....	87
<b>Figura 45</b> Primera corrida imponiendo potenciales de 1 V a 6 V durante 300 s en polvo de e-waste nuevo por cada experimento.....	88
<b>Figura 46.</b> Segunda corrida imponiendo potenciales de 1 V a 6 V durante 300 s en polvo de e-waste nuevo por cada experimento.....	89
<b>Figura 47.</b> Comparación de la corriente de e-waste en potenciales de 1 V a 6 V durante 300 s en la primera y segunda serie de experimentos MNCE.....	90
<b>Figura 48.</b> Curvas de potenciales impuestos de 3 V a 6 V durante 600 s con polvo reutilizado.....	91
<b>Figura 49.</b> Curvas de potenciales impuestos de 1 V a 6 V durante 600 s con polvo nuevo MNCE.....	92
<b>Figura 50.</b> Curvas de potenciales impuestos de 1 V a 6 V durante 300 s con polvo reutilizado (MMCE y MMCE2), (a) Cu, Ni, Sn y Zn, (b)Au, Ag y Pt, (c) depósitos producidos en el CE.....	94
<b>Figura 51.</b> Curvas de potenciales impuestos de 1 V a 6 V durante 300 s con polvo nuevo (MNCE y MNCE2), (a) Cu, Ni, Sn y Zn, (b)Au, Ag y Pt, (c) depósitos producidos en el CE.....	96
<b>Figura 52.</b> Curvas de potenciales impuestos de 1 V a 6 V durante 600 s con polvo reutilizado (MMCE) y nuevo (MNCE), (a y b) Cu, Ni, Sn y Zn, (c y d) Au, Ag y Pt, (e y f) depósitos producidos en el CE. ....	98
<b>Figura 53.</b> Partículas encontradas en el reactor durante las lixiviaciones de metales contenidos en los e-waste.....	99
<b>Figura 54.</b> Desempeño general del reactor electrolixiviador conforme aumenta el potencial impuesto. ....	100

**RELACIÓN DE TABLAS**

<b>Tabla 1.</b> <i>Uso de algunos metales en computadoras</i> <sup>(9)</sup> .	8
<b>Tabla 2.</b> <i>Primeros productores de metales a nivel mundial</i> <sup>(9)</sup> .	14
<b>Tabla 3.</b> <i>Composición química del material industrial metálico</i> <sup>(16)</sup> .	16
<b>Tabla 4.</b> <i>Resumen de los métodos pirometalúrgicos típicos para la recuperación de metales contenidos en e-waste</i> <sup>(17)</sup> .	18
<b>Tabla 5.</b> <i>Agentes lixiviantes utilizados para la extracción de metales en hidrometalurgia</i> <sup>(17)</sup> .	19
<b>Tabla 6.</b> <i>Parámetros utilizados en las pruebas DPV de LM.</i>	37
<b>Tabla 7.</b> <i>Parámetros utilizados en las pruebas DPV para DM</i>	38
<b>Tabla 8.</b> <i>Parámetros de la simulación en COMSOL MULTYPHYSICS5.0</i>	41
<b>Tabla 9.</b> <i>Porcentajes de los metales encontrados en los e-waste mediante MEB-EDS</i>	44
<b>Tabla 10.</b> <i>Porcentajes de metales obtenidos en la muestra de residuos electrónicos indexados a partir del difractograma de DRX.</i>	45
<b>Tabla 11.</b> <i>Concentraciones de metales obtenidas por ICP a partir de la muestra de residuos electrónicos.</i>	46
<b>Tabla 12.</b> <i>Comportamiento de las especies complejadas, iónicas y metálicas predominantes frente al HNO<sub>3</sub></i>	49
<b>Tabla 13.</b> <i>Procesos de oxidación obtenidos para los metales Sn, Cu, Zn, Ag, Au y briqueta de e-waste.</i>	55
<b>Tabla 14.</b> <i>Conc. de los metales Ag, Au, Cu, Ni, Zn y Sn de las soluciones generadas mediante DPV en ppm.</i>	56
<b>Tabla 15.</b> <i>Composición de la placa antes y después del ataque electroquímico efectuado por la voltamperometría cíclica.</i>	58
<b>Tabla 16.</b> <i>Porcentajes de óxidos metálicos obtenidos en la superficie de la briqueta de e-waste modificada electroquímicamente durante 300 s a 1.17 V vs SCE.</i>	63
<b>Tabla 17.</b> <i>Procesos de reducción obtenidos para los metales en solución Ag, Au, Sn, Cu, Zn, Ni y la solución obtenida de la lixiviación masiva de e-waste.</i>	68
<b>Tabla 18.</b> <i>Conc. de los metales Ag, Au, Sn, Cu, Zn, Ni y la solución obtenida de la lixiviación masiva de e-waste (SL) depositados en los transitorios potencioestáticos de -0.2 V, -0.75 V durante 150 s, expresados en ppm.</i>	72
<b>Tabla 19.</b> <i>Porcentaje de metales contenidos en los depósitos obtenidos en cada región de potencial mediante MEB-EDS.</i>	78
<b>Tabla 20.</b> <i>EDS de partículas encontradas en el reactor durante la lixiviación de e-waste</i>	100

## RESUMEN

La presente investigación, aborda la problemática de la recuperación de metales valiosos Ag, Au y Pt a partir de desechos electrónicos (E-waste); cuya composición multielemental representa un gran reto para su recuperación selectiva. Para ello, se llevó a cabo un estudio electroquímico de lixiviación y depósito sistemático empleando ácido nítrico como medio electrolítico. También se propone un reactor para la electro-lixiviación de e-waste.

Se exponen los resultados que permiten determinar las condiciones energéticas de densidad de corriente y potencial, bajo las cuales pueden llevarse a cabo la lixiviación y el depósito selectivo de Ag, Au y Pt contenidos en e-waste. Dicho sistema tiene la dificultad de contar con más de dos elementos, por lo que en la literatura no ha sido estudiado a profundidad. Luego de encontrar los mejores arreglos de electrodos tanto para la lixiviación como el depósito, se efectuaron barridos e imposiciones de potencial. Cada etapa de la investigación se acompaña de caracterizaciones desde la muestra inicial, las lixivaciones y los depósitos generados, mediante las técnicas de microscopia electrónica de barrido con energía dispersiva (SEM-EDS), difracción de rayos X (DRX) y espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (ICP) según fue necesario.

Además, se propone un reactor de electro-lixiviación diseñado primeramente mediante simulación para su posterior validación experimental. Los resultados de la simulación permiten observar el efecto del tiempo de residencia o tiempo de electrolisis, la alteración producida debido al potencial impuesto y a la distancia inter electrodo sobre la distribución de especies y de potencial en el reactor. Por otra parte, la validación experimental permitió identificar otros parámetros que contribuyen a la caracterización electroquímica en los sistemas multielementales de e-waste. La gran predominancia en la transformación de Cu, representa una de las más importantes interferencias para lograr la lixiviación selectiva, además de la reacción de evolución de oxígeno en potenciales altos y una contribución significativa en la velocidad de transformación debido a la reacción espontánea de lixiviación de las partículas que se incrementa conforme la modificación superficial de las partículas del polvo de e-waste transcurre.

La principal aportación de esta investigación es la de haber encontrado una capa pasiva cuyo fenómeno, sumado a las interacciones galvánicas entre los metales presentes, permiten alcanzar las condiciones necesarias para la lixiviación selectiva de Au, Ag y Pt en la interface entre las partículas de e-waste y la solución electrolítica.

La información generada en este trabajo, puede aportar las bases para futuros investigadores que deseen modelar y mejorar los reactores actualmente existentes para la recuperación metálica de e-waste, brindando información útil en el entendimiento del comportamiento de estos sistemas.

## ABSTRACT

The present research deals with the recovery of valuable metals Ag, Au and Pt from electronic waste (E-waste) which multielemental composition represents a great challenge for their selective recovery. For this, an electrochemical systematic leaching and deposition study using nitric acid as electrolytic medium was carried out. A reactor for e-waste electroleaching is also proposed.

Results allow determining the current density and potential energetic conditions, under which leaching and the selective deposit of Ag, Au and Pt contained in e-waste can be carried out. This type of systems has the difficulty of having more than two elements, so in literature it has not been studied in depth. After finding the best electrode arrangements for leaching and deposition, potential sweeps and potential impositions were made. Each research stage is accompanied by characterizations since the initial sample, leaching and deposits generated by scanning electron microscopy (SEM-EDS), X-ray diffraction (XRD) and inductively coupled plasma spectroscopy (ICP) as required.

In addition, an electroleaching reactor was proposed, designed by simulation for later experimental validation. Simulation results allow observing the effect of residence time, the alteration produced due to the imposed potential and inter electrode distance, over species concentration and potential distribution in the reactor. On the other hand, the experimental validation allowed identifying other parameters that contribute to the electrochemical characterization in this type of multielemental systems. The great predominance in Cu transformation represents one of the most important interferences to achieve selective Ag, Au and Pt leaching, besides oxygen evolution reaction at high potentials and a significant contribution on the transformation rate due to particles spontaneous leaching reaction that increases while e-waste particles surface modification progress.

The main contribution of this research is to have found a passive layer that summed with galvanic interactions between present metals, allow reaching the necessary conditions for the Ag, Au and Pt selective recovery at the interface between e-waste particles and the electrolytic solution.

Information generated in this work can provide the basis for future researchers who wish to model and improve existing e-waste metal recovery reactors, providing useful information in understanding this type of systems behavior.

## RESUMO

Esta pesquisa aborda a questão da recuperação de metais Ag, Au e Pt contidos no lixo eletrônico (E-waste); cuja composição multielemental representa um grande desafio para a sua recuperação seletiva. Para este efeito, foi realizado um estudo da lixiviação eletroquímica e o depósito sistemático usando ácido nítrico como meio eletrolítico. Também é proposto um reator de eletro-lixiviação de e-waste.

Os resultados permitem determinar as condições energéticas de densidade de corrente e potencial, em que podem ser realizados a lixiviação seletiva e o depósito de Ag, Au e Pt. Este tipo de sistemas tem a dificuldade de ter mais de dois elementos, de modo que na literatura não têm sido estudados à profundidade. Depois de encontrar os melhores arranjos de eletrodos tanto para lixiviação como o depósito, foram realizadas varreduras e imposições de potencial. Cada fase da investigação é acompanhada por caracterizações desde a amostra inicial, as lixívias e os depósitos gerados através das técnicas de microscopia eletrônica de varredura com energias dispersivas (MEV-EDS), difração de raios-X (DRX) e espectroscopia de plasma acoplado indutivamente (ICP), conforme foi necessário.

Além disso, o reator de eletrolixiviação foi proposto, ele foi desenhado mediante simulação para depois validá-lo experimentalmente. Os resultados da simulação permitem observar o efeito do tempo de residência, a alteração produzida por causa do potencial imposto e a distância entre eletrodos, sobre a distribuição das espécies e potencial no reator. Além disso, na validação experimental foram identificados outros parâmetros que contribuem para a caracterização eletroquímica em tais sistemas multielementais. A forte ênfase na transformação do Cu, representa uma das interferências mais importantes para atingir a recuperação seletiva do Ag, Au e Pt, além da reação de evolução de oxigênio no altos potenciais e uma contribuição significativa na velocidade de transformação devido ao aumento na reação espontânea de lixiviação das partículas de e-waste quando a modificação superficial delas transcorre.

A principal contribuição desta pesquisa é ter encontrado uma camada passiva que junto, as interações galvânicas entre os metais presentes permitem alcançar as condições necessárias para a recuperação seletiva de Ag, Au e Pt na interface das partículas de e-waste e a solução eletrolítica.

A informação gerada neste trabalho pode servir como a base para futuros pesquisadores que desejem melhorar e modelar os reatores existentes para recuperação de metal do lixo eletrônico, fornecendo informações úteis sobre a compreensão do comportamento destes sistemas.

## INTRODUCCIÓN

La modernización acelerada de equipos electrónicos, ha conducido a la aparición constante de nuevos dispositivos que ofrecen aplicaciones novedosas y softwares mejorados. Debido a ello, la vida útil de los desechos electrónicos ha ido disminuyendo. La sustitución relativamente rápida de aparatos electrónicos y la falta de conciencia de los consumidores sobre el reciclaje de estos residuos han contribuido a generar un grave problema ambiental <sup>(1)</sup>. La Organización de las Naciones Unidas en 2008 desarrolló el programa STEP *Solving The E-waste Problem* con el objetivo de diseñar proyectos de recuperación sustentable de desechos electrónicos y sus componentes. Designó como “E-waste” a todo aquel equipo electrónico que ha llegado al final de su vida útil y que constituye un residuo susceptible de ser recuperado <sup>(2)</sup>. En México la mayoría de iniciativas encaminadas hacia el aprovechamiento de los desechos están dirigidas al reciclaje de las diferentes partes; por ejemplo, se han desarrollado patentes que reutilizan las partes de vidrio aplicándolas como decoración en baldosas o usando las partes plásticas para la fabricación de tacones para zapatos. Sin embargo, la parte metálica, se envía comúnmente a otros países para la recuperación selectiva de los metales de mayor valor económico <sup>(3), (4)</sup>. Es por esta razón que México requiere de tecnologías que optimicen la recuperación de metales valiosos provenientes de los desechos de la industria electrónica, además de la disminución de los remanentes contaminantes.

En el presente trabajo se aborda esta problemática de la recuperación selectiva de metales provenientes de desechos electrónicos a partir de la lixiviación electroquímica y electrodeposición de Ag, Au y Pt en presencia de Cu, Zn, Ni y Sn. Utilizando ánodos compactados de e-waste para su lixiviación en un medio de HNO<sub>3</sub>. Así como electrodos de Ti, con un ánodo de Ti-RuO<sub>2</sub> para el electrodeposición, con la finalidad de obtener las condiciones de operación que permitan la recuperación masiva de metales de interés económico e industrial. También se propone un reactor electroquímico para la lixiviación de los metales contenidos en los desechos electrónicos, evaluando los parámetros de tiempo de electrólisis y potencial impuesto, con el fin de validar el prototipo propuesto y encontrar las mejores condiciones de operación.



# Capítulo I

---



**Antecedentes**

## CAPÍTULO I ANTECEDENTES

### 1.1 Problemática general de los desechos electrónicos

Según la definición de la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) se considera residuo electrónico a “todo aparato que utiliza un suministro de energía eléctrica y que ha llegado al final de su vida útil”. La directiva de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) adoptada por la Unión Europea distingue 10 categorías de residuos:

1. Grandes electrodomésticos
2. Pequeños electrodomésticos
3. Equipos de informática y telecomunicaciones
4. Aparatos eléctricos de consumo
5. Aparatos de iluminación
6. Herramientas eléctricas y electrónicas
7. Juguetes o equipos deportivos y de tiempo libre
8. Aparatos médicos (sin contacto con fluidos biológico-infecciosos)
9. Instrumentos de vigilancia y control
10. Máquinas expendedoras

Dentro de esta clasificación de residuos, destacan los equipos de informática y telecomunicaciones, debido a la aparición rápida y continua de nuevas generaciones de dispositivos<sup>(5)</sup>.

La contaminación debida la generación desmedida de residuos electrónicos es un problema actual que va en aumento. De acuerdo a estimaciones hechas por la Universidad de las Naciones Unidas (UNU) para 2017 se prevé que la generación de desechos electrónicos se incremente un 33 %. En 2013 se produjeron en todo el mundo más de 48 millones de toneladas de e-waste, cifra que equivale a 7 kg de basura electrónica por cada habitante del planeta. La basura es generada en gran parte por los países emergentes no occidentales, los cuales han superado a la Unión Europea. Entre ellos, destacan los Estados Unidos y Brasil ente otros, quienes se han convertido en las principales fuentes de desechos electrónicos de manera global.

La basura electrónica se produce en tres sectores principalmente:

- ⊗ **Pequeños consumidores:** Estos desechos son generados por computadoras personales, teléfonos celulares, impresoras, escáneres entre otros. Representan la principal fuente de basura electrónica, no porque hayan llegado al final de su vida útil, sencillamente es porque la nueva tecnología los deja obsoletos.
- ⊗ **Grandes corporaciones e instituciones:** Las grandes empresas (grandes usuarios) modernizan los equipos de cómputo de su mano de obra regularmente. Por ejemplo; Microsoft Corporation<sup>®</sup>, con un promedio de 50 000 empleados, reemplaza sus equipos de cómputo cada tres años. Por dicha razón, este sector produce una enorme cantidad de basura electrónica.
- ⊗ **Productores de equipos:** Los residuos se generan principalmente en líneas de manufactura de equipos, al entrar un nuevo producto el anterior es retirado debido a que ya es obsoleto, generando de esta manera desechos de forma excesiva<sup>(2)</sup>.

En México, el último reporte proporcionado por el Instituto Nacional de Ecología estima que el volumen de e-waste se incrementó 167 % entre 1998 y 2006. Se estima que se generan entre 150 mil y 180 mil toneladas de desechos por año, cifra que equivale a llenar hasta cinco veces el estadio Azteca, lo cual muestra la magnitud del problema. Uno de los aspectos más delicados es el vacío de información acerca de los patrones de consumo, el destino final de los desechos electrónicos y la falta de infraestructura formal para su adecuado manejo en las diversas etapas de reciclaje<sup>(6)</sup>.

México, de acuerdo a la Universidad de las Naciones Unidas, califica dentro del *Grupo C* debido a que es uno de los países que más residuos genera por habitante, cuyas entidades gubernamentales en su mayoría no establecen legislaciones adecuadas para el manejo de desechos electrónicos y que a pesar de haber iniciado con alguna acción de reciclaje, no cuenta con tecnologías sustentables de recuperación de metales valiosos. De acuerdo a las últimas estimaciones, en 2012 cada mexicano produjo 9 kg de basura electrónica por lo que el país se posicionó como el máximo generador per cápita de desechos en América latina, superando a Brasil que produce solo 7 kg por habitante<sup>(2)</sup>.

Sin duda alguna, la generación desmedida de e-waste, es un problema de dimensiones alarmantes ya que tiene un impacto ambiental, económico y social muy grave.

## **1.2 Impacto ambiental de los e-waste**

Las sustancias contenidas en los dispositivos electrónicos, pueden tener un efecto significativo al medio ambiente. El descarte no controlado o el manejo inapropiado de residuos generan emisiones peligrosas las cuales tienen un efecto nocivo para la salud. En este contexto, se consideran tres tipos de emisiones:

- ❖ **Emisiones primarias:** Debidas a sustancias dañinas contenidas en e-waste como plomo, mercurio, arsénico, bifenilos policlorados y fluidos congelantes fluorados.
- ❖ **Emisiones secundarias:** Reacciones dañinas de los productos de e-waste resultado de un tratamiento inadecuado por ejemplo; dióxidos o furanos formados por la impropia combustión de plásticos que contienen retardantes de flama halogenados.
- ❖ **Emisiones terciarias:** Sustancias toxicas de altas concentraciones que son utilizadas para el reciclaje como agentes oxidantes o amalgamación de oro con mercurio.

Es importante mencionar que algunas legislaciones prohíben el uso de sustancias toxicas en la fabricación de equipos como la Directiva de la Unión Europea 2002/95/EC. Sin embargo, aún los productos más sustentables, no pueden prevenir las emisiones terciarias si se continúan empleando tecnologías inadecuadas de recuperación de todos los materiales provenientes de e-waste como es el caso de la fracción metálica<sup>(2)</sup>.

Este es el principal reto para los países en desarrollo entre los que se posiciona México donde el reciclado por incineración a cielo abierto, lixiviación química de tarjetas de circuitos impresos con cianuros, provoca un daño importante en la salud y el medio ambiente de quienes realizan estas actividades no reguladas.

Mientras que la atención se ha dirigido sobre algunas complicaciones ambientales importantes, otra problemática inminente se ha dejado de lado. El agotamiento de los minerales del subsuelo, es un conflicto latente que será alcanzado en algunos años. Un sin

número de invenciones esenciales para la vida diaria podrían dejar de existir al agotarse los minerales por ejemplo; las reservas mundiales de litio parecen suficientes ya que se cuenta con 14 millones de toneladas. Este valor se estima que durará 100 años. Sin embargo actualmente se están produciendo carros eléctricos que requieren 8 kg de este metal. Al año se producen 71 millones de autos; si todos fueran eléctricos, el litio del planeta se calcula que sería consumido en 12 años.

Muñoz, en 2009 presenta una aproximación de los años en que se prevé que se agotaran las reservas metálicas si no se limita el consumo de los metales valiosos.

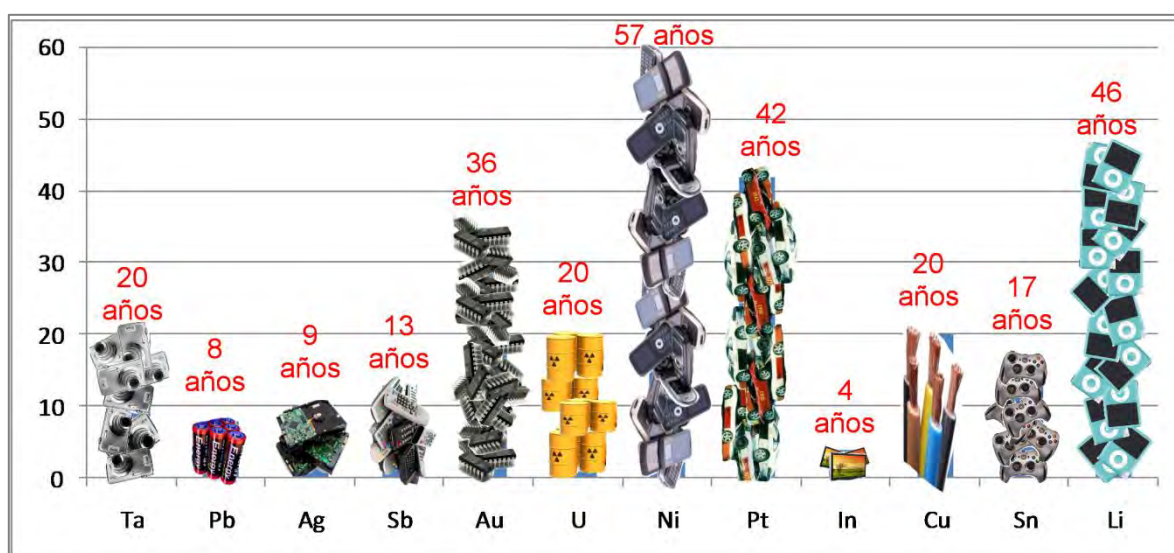


Figura 1. Estimación de lo que se considera durarán los metales valiosos según su consumo actual<sup>(7)</sup>.

Dentro de estas estimaciones destacan la Ag con 9 años, Au con 36 años y Pt con 42 años que se agotarían en poco tiempo si la demanda de estos metales continua aumentando. Además se debe considerar la dificultad con que los metales son extraídos de la corteza terrestre y que en la naturaleza se encuentran disponibles en cantidades limitadas<sup>(7)</sup>.

Por dicha razón los desechos electrónicos son una fuente potencial de recursos, ya que podemos encontrar aquellos elementos escasos en la naturaleza; los denominados “metales valiosos”, que por no hallarse de forma pura pueden requerir de muchas etapas para su separación, los más importantes son: oro, plata, platino, cobre, iridio entre otros.

Los e-waste poseen componentes metálicos, plásticos y de otras sustancias. Por ejemplo, un teléfono móvil puede contener cerca de 40 elementos de la tabla periódica

incluyendo metales base como cobre (Cu) y estaño (Sn), metales especiales como cobalto (Co), indio (In), antimonio (Sb) y metales preciosos como plata (Ag), oro (Au) y paladio (Pd). La fracción metálica representa en promedio el 23 % en peso de un teléfono móvil principalmente cobre con un remanente de plástico y de material cerámico. Una tonelada de teléfonos celulares (sin batería) contendría 3.5 kg de Ag, 340 g de Au y 140 g de Pd, así como 130 kg de Cu. Las baterías de ion-litio contienen 3.5 g de cobalto. Si se considera la producción de 1.2 billones de teléfonos vendidos globalmente en 2007, el consumo de cobalto es muy significativo.

Por otro lado en las computadoras personales y de escritorio también se tiene un importante consumo de elementos específicos tal como se muestra en la Figura 2, los elementos usados se encuentran en función de cada una de las partes donde vayan a ser aplicados, debido a que estas requieren materiales con propiedades particulares (conductividad, resistencia a la corrosión, etc.). Cerca de 6 kg de hierro/acero se utilizan en una computadora de escritorio, lo cual equivale a 930 000 toneladas para cubrir la producción de los equipos fabricados en 2007<sup>(8)</sup>.

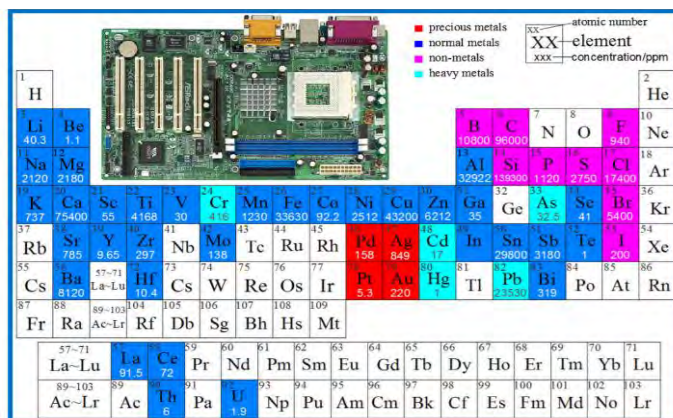


Figura 2. Metales contenidos en computadoras<sup>(8)</sup>.

La Tabla 1 muestra una lista de los usos de algunos metales en computadoras. Entre ellos destacan la Ag con 0.0189 % y el Au con 0.0016 % en peso, dichos elementos son empleados con la finalidad de mejorar la conductividad de ciertas conexiones. Es importante mencionar que el Cu es uno de los metales más utilizados con 6.9287 % en peso, debido a que tiene múltiples aplicaciones como conductor eléctrico<sup>(8)</sup>.



Tabla 1. Uso de algunos metales en computadoras<sup>(9)</sup>.

Nombre	Contenido % en peso	Eficiencia de reciclado %	Uso
Cobre	6.9287	4.2	Conductividad
Bario	0.0315	0.1	Tubo de vacío y conectores
Níquel	0.8503	0.51	Estructural, magnetizador
Zinc	2.2046	1.32	Baterías, emisor de fósforo
Tantalio	0.0157	0.1	Capacitores, dispositivo de encendido
Iridio	0.0016	0.1	Transistores y rectificadores
Vanadio	0.0002	0.1	Emisor de fósforo rojo
Plata	0.0189	0.1	Conductividad, conectores
Oro	0.0016	0.1	Conductividad, conectores
Berilio	0.0157	0.1	Conductividad térmica
Manganeso	0.0315	0.1	Estructural, magnetizador
Antimonio	0.0094	0.1	Diodos
Bismuto	0.0063	0.1	Agente humectante en películas finas
Mercurio	0.0022	0.1	Baterías y switches
Selenio	0.0016	0.00096	Rectificadores

Sin embargo, la fracción metálica de las computadoras, se centra en las tarjetas de circuitos impresos (printed circuit boards o PCB's). También referidas como “urban mines” o “minas urbanas”, se estima que una tercera parte de ellas es metálica y se componen principalmente de Cu (16 %), Sn (4 %), Fe (3 %), Ni (2 %) y Zn (1 %). Adicionalmente, contienen metales preciosos como Au (0.039 %), Ag (0.156 %) y Pd (0.009 %) los cuales son empleados en contactos o chapados debido a su alta conductividad eléctrica y estabilidad química. Los metales preciosos contenidos en los e-waste pueden ser hasta 10 veces mayores que en las menas naturales<sup>(8)</sup>.

Los principales objetivos a alcanzar en cuanto a la recuperación de e-waste en el sentido de su impacto ambiental son:

- La prevención de emisiones secundarias y terciarias
- Recuperar los metales valiosos de la manera más efectiva
- Optimización ecoeficiente (tecnologías sustentables y redituables económicamente)

- Considerar las implicaciones sociales (derrama económica)

Lograr la recuperación de los metales valiosos, adquiere mayor importancia, ya que su comportamiento bursátil tiene un gran impacto en la economía mundial <sup>(8)</sup>.

### **1.3 Demanda y enfoque económico sobre la recuperación metálica**

En los últimos años el uso del **Au** ha aumentado progresivamente en la industria electrónica, fomentando el auge de este negocio a nivel mundial. La necesidad del preciado metal es cada vez mayor, no sólo por esta industria sino también por los inversores mundiales como refugio de valor. Se requirieron 662 toneladas por mes para la India, mientras que China superó estas cifras con gran éxito demandando 1324 toneladas por mes. El crecimiento de la demanda fue impulsado fundamentalmente por la fabricación de cables de conexión, entre otros productos. Las fluctuaciones de la demanda de oro en el mercado apuntan hacia una ola creciente de metodologías de recuperación de Au, debido a la inminente decadencia de la minería.

La **Ag** por su excelente conductividad eléctrica, también se usa en la industria electrónica, en circuitos impresos, interruptores y en pantallas de televisión. Se usa por ejemplo en los interruptores táctiles ya que suelen utilizarse en sustitución de los botones convencionales, también se usa en interruptores de electrodomésticos. Esto debido a que la tecnología táctil se consigue actualmente gracias a una membrana especial hecha de Ag <sup>(10)</sup>.

El **Pt** se destina a la producción de unidades de disco duro en ordenadores y en cables de fibra óptica. El empleo cada vez mayor de ordenadores personales seguirá teniendo un efecto muy positivo en la demanda de Pt en el futuro. Otras aplicaciones del Pt incluyen dispositivos (termocouples) que miden la temperatura en las industrias de vidrio, acero y semiconductores, o detectores infrarrojos para aplicaciones militares y comerciales. También se usa en condensadores cerámicos multicapas.

El **Cu** posee una gran conductividad eléctrica. Esto, unido a su ductilidad y resistencia mecánica, lo han convertido en el material más empleado para fabricar cables eléctricos, tanto de uso industrial como residencial. De igual modo se emplean conductores de Cu en numerosos equipos eléctricos como generadores, motores y transformadores.

También son de Cu la mayoría de los cables telefónicos, los cuales además posibilitan el acceso a internet. Todos los equipos informáticos y de telecomunicaciones contienen Cu en mayor o menor medida, por ejemplo en sus circuitos integrados, transformadores y cableado interno.

El **Zn** es ampliamente utilizado en los procesos de galvanizado, además de alearse con otros metales para soldadura en los circuitos electrónicos.

El **Ni** se usa como un revestimiento decorativo y protector para metales, particularmente hierro, aluminio y acero, que son susceptibles a la corrosión. La lámina de níquel producida mediante depósito por electrólisis en una solución de Ni, se usa en la fabricación de pilas de Ni-Cd y en multitud de componentes electrónicos. El Ni se usa principalmente en forma de aleaciones cuando interesa controlar la dilatación, conferir propiedades mecánicas especiales, aumentar la resistencia a la corrosión, disponer de cualidades magnéticas específicas o disminuir la conductividad eléctrica. Estas aleaciones se aprovechan en la fabricación de resistencias eléctricas, conectores y semiconductores<sup>(11)</sup>.

De acuerdo a las estadísticas del Servicio Geológico Mexicano (SGM) los metales tienen un comportamiento económico relevante:

### *1.3.1 Metales preciosos*

El *Oro* ha presentado una baja con respecto a Febrero de 2011 (Figura 3), cuando alcanzó su precio máximo, se ubicaba entre 1500 y 1895 USD/oz. En 2016 cerró con un precio máximo de 1366 USD/oz, siendo China el principal productor con 370 Ton anuales aproximadamente y puede apreciarse una tendencia a la recuperación de su valor.

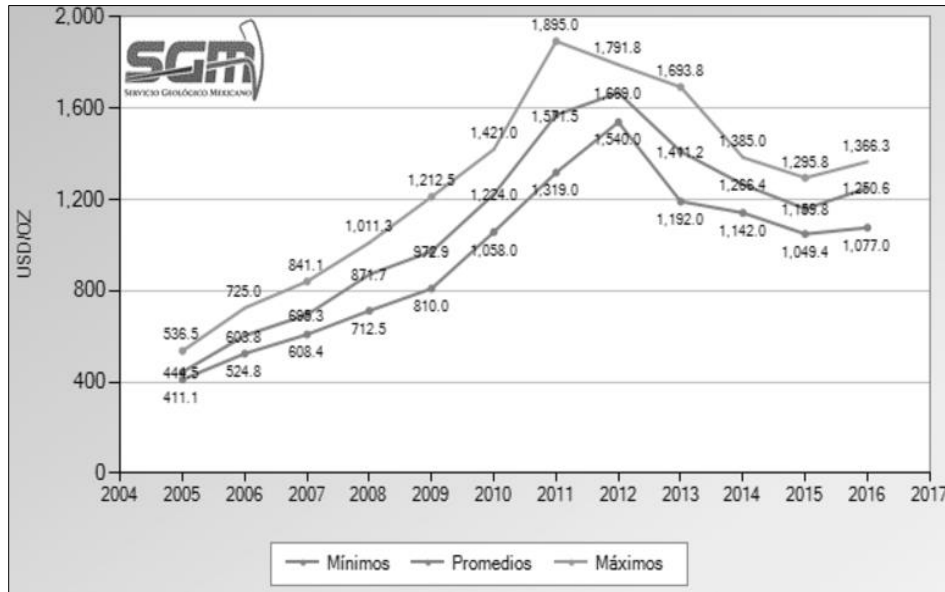


Figura 3. Tendencia del precio del Oro en los últimos años, reporte del SGM<sup>(12)</sup>.

La Plata alcanzó su precio máximo también en 2011 (Figura 4) cuando se cotizaba en 48.7 USD/oz, en 2016 ha alcanzado los 20.7 USD/oz, el primer productor de este metal es México con 4250 Ton anuales aproximadamente.

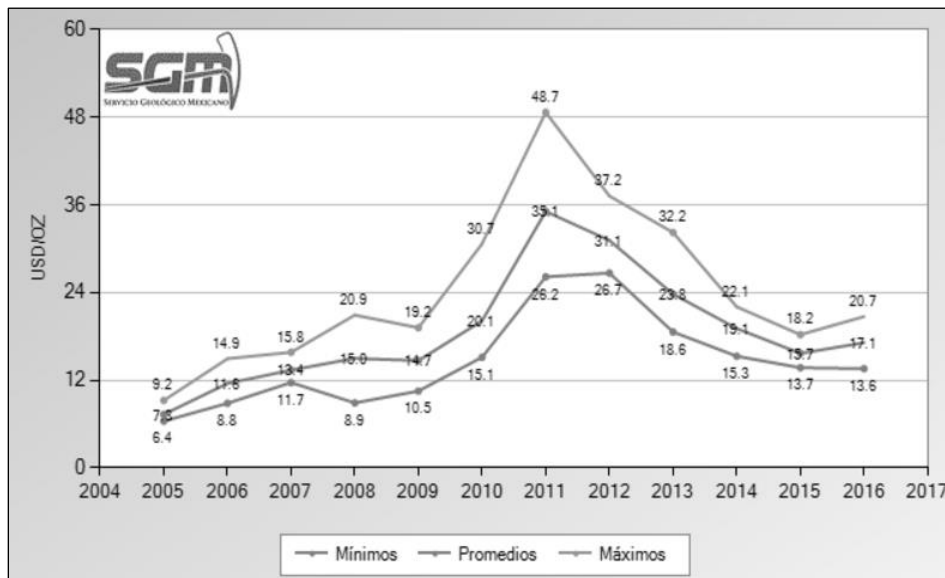


Figura 4. Tendencia del precio de la Ag en los últimos años, reporte del SGM<sup>(12)</sup>.

El Platino se encuentra como uno de los metales de mayor valor. Su precio fluctúa entre los 1000 y 1200 USD/oz (Figura 5). El SGM no cuenta con el historial del comportamiento económico de este metal.

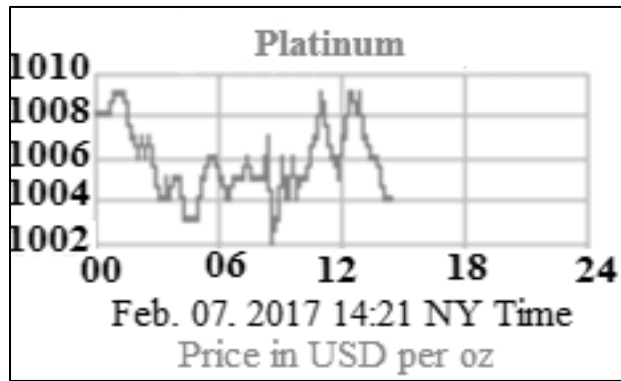


Figura 5. Precio del Pt el día 18 de Mayo de 2015 a las 13:30 reportado por el SGM<sup>(12)</sup>.

### 1.3.2 Metales no ferrosos

El Zinc ha tenido un desempeño relativamente estable en los últimos años (Figura 6), y continua bajo esa tendencia. En 2013 fluctuaba entre los 0.5 y 1.1 USD/oz. En 2016 se mantiene con un precio de entre 0.9 y 1.2 USD/oz.

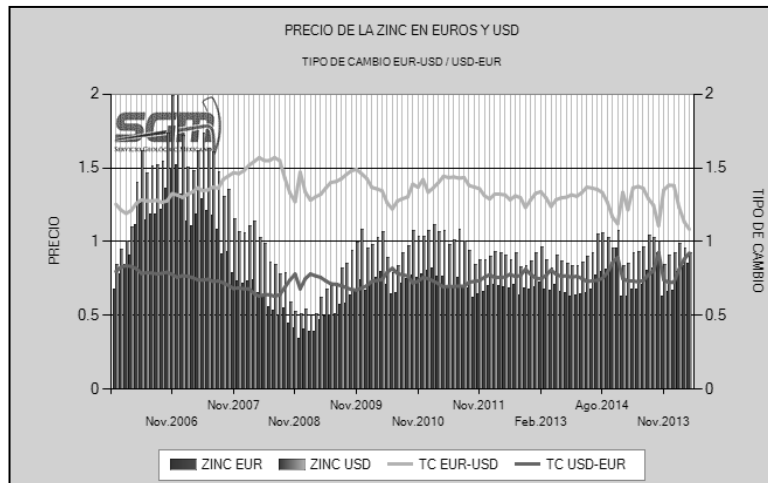


Figura 6. Tendencia del precio del Zinc en los últimos 10 años, reporte del SGM<sup>(12)</sup>.

El Níquel comenzó a aumentar su precio desde Junio de 2016 (Figura 7) partiendo de 4.7 USD/lb. Pero fue a finales del 2016 donde alcanzó su valor máximo de 5.5 USD/lb y con una tendencia de recuperación a la alza.



Figura 7. Tendencia del precio del Níquel en el último año, reporte del SGM <sup>(12)</sup>.

El Cobre ha mostrado un comportamiento relativamente estable en su precio desde 2011 (Figura 8) ubicándose entre 2 y 4 USD/oz con una tendencia estable. Sin embargo es importante reconocerlo como uno de los metales de mayor demanda debido a sus aplicaciones en la fabricación de equipos electrónicos.

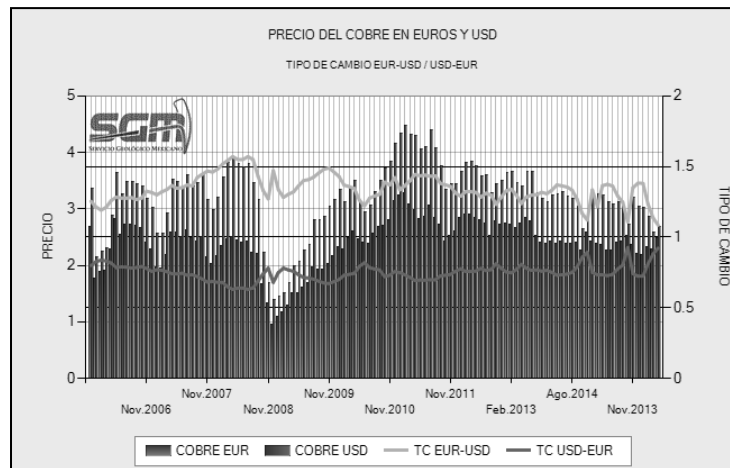


Figura 8. Tendencia del precio del Cobre en los últimos 10 años, reporte del SGM <sup>(12)</sup>.

El Estañó del 20 de Abril de 2015 (Figura 8) al 15 de Mayo del mismo año ha reportado un comportamiento relativamente estable de entre 7.05 a 7.35 USD/oz, sin embargo el SGM no cuenta con el historial actualizado de este metal.



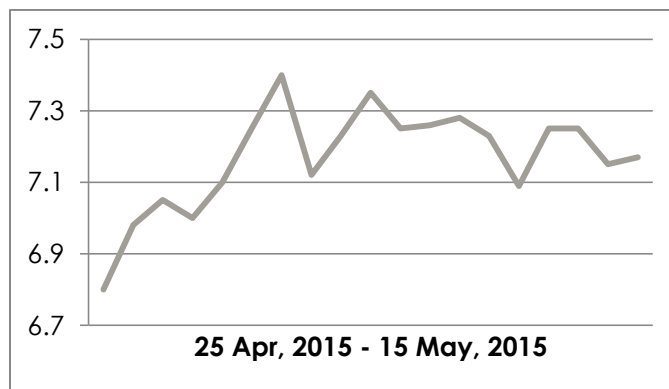


Figura 9. Tendencia del precio del estaño Abril y Mayo de 2015, reporte del SGM<sup>(12)</sup>.

Desde la perspectiva económica, recuperar los metales contenidos en los e-waste es una alternativa atractiva ya que se estima que una tonelada únicamente de teléfonos móviles contiene 130 kg de Cu, 3.5 kg de Ag, 0.3 4kg de Au y 0.4 kg de Pd en promedio<sup>(13)</sup>, por lo cual, es primordial desarrollar tecnologías para su recuperación selectiva.

Un porcentaje de la producción minera anual de los metales ya mencionados es destinado a la industria electrónica, lo que incrementa su valor debido a su gran demanda. En la Tabla 2, se observa que México se ubica en buenas posiciones como productor de metales a nivel mundial. Sin embargo, esto podría mejorarse si el país invierte en el desarrollo de tecnología para la recuperación de estos metales derivados de e-waste. Dichas acciones permitirían que el país lograra competir con las grandes potencias económicas como China y USA<sup>(12)</sup>.

Tabla 2. Primeros productores de metales a nivel mundial<sup>(9)</sup>.

Metal	Consumo en la industria electrónica	Primer productor Ton/año	Producción de México Ton/año	Posición de México a nivel mundial
Cobre	23%	Chile 5,370,000	500,000	10
Zinc	8%	China 4,600,000	630,000	7
Níquel	3%	Filipinas 330,00	No figura	No figura
Plata	35%	México 4250	4250	1
Oro	5%	China 370	87	11

### 1.4 Desechos electrónicos problemática en México

En México solo se reciclan el 4 % de e-waste generado en un año mientras que en Europa; se trata el 96 % de los remanentes electrónicos. Además la ley europea establece que cada empresa manufacturera, debe tener una planta procesadora de estos desechos <sup>(2)</sup>.

Las empresas mexicanas que se dedican a la preparación de los e-waste para la posterior recuperación de los metales que contienen; en la mayoría de los casos, efectúan una destrucción inicial; que consiste en cortar conectores, sacar placas de circuitos impresos, circuitos integrados y demás. Las otras partes que no contienen metales son separadas durante este desmontaje manual inicial. Normalmente pueden generar renta suficiente para pagar esta etapa del proceso. Las fracciones típicamente separadas por el desmontaje son hierro, aluminio, hilo de cobre y sólidos, mezcla de partes rotas, materiales que contienen metales y piezas reutilizables <sup>(14)</sup>. Dentro de la industria mexicana dedicadas al proceso de reciclaje de los equipos electrónicos de desecho utilizan los métodos mecánicos de trituración y la clasificación de las diferentes fracciones de metales. Entre las que se encuentra la empresa Corporación de Valores Reciclados S.A. de C.V. El proceso que utiliza esta empresa se esquematiza en la Figura 10 para efectuar la concentración de los metales presentes:

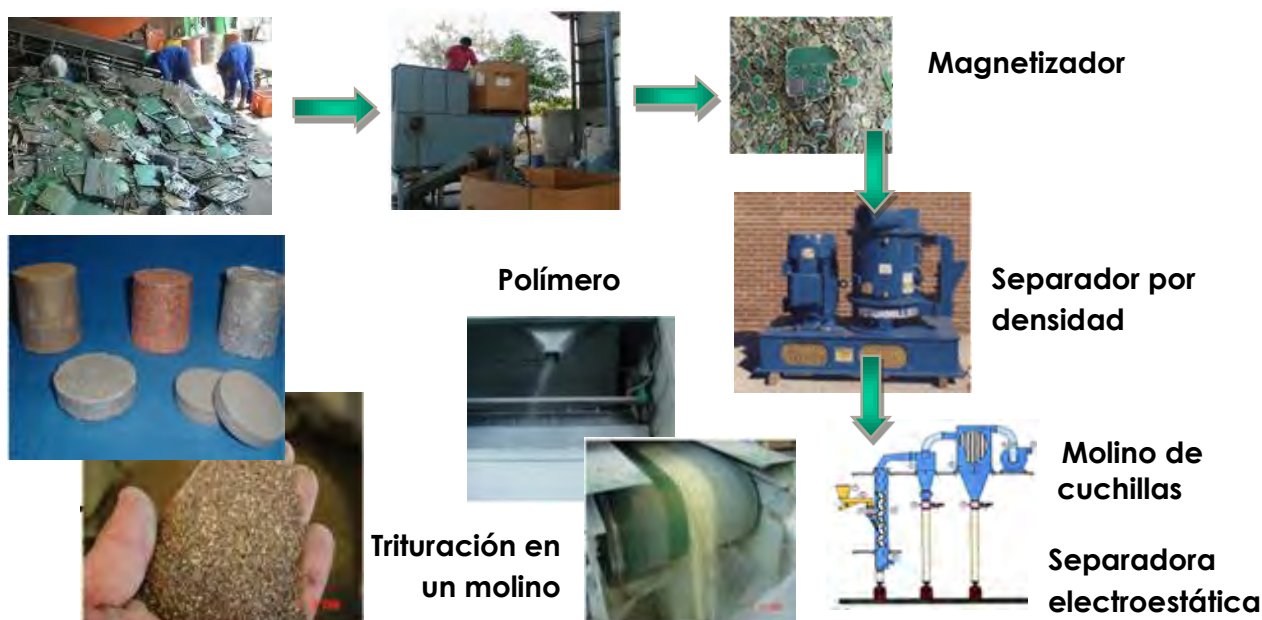


Figura 10. Proceso de obtención de metales a partir de desechos electrónicos <sup>(15)</sup>.

Las etapas del proceso son:

- Primeramente se reúne el material de desecho entre los que podemos encontrar tarjetas electrónicas, cables eléctricos, circuitos integrados.
- Los e-waste son triturados por un molino desgarrador a un tamaño promedio de 3 cm.
- El producto obtenido de la molienda pasa a un sistema magnetizador el cual separa los componentes ferrosos del resto del material.
- El material metálico libre de elementos ferrosos es procesado en un molino de martillos hasta un tamaño de entre 0.5 a 1 cm y es llevado por succión a un molino pulverizador obteniendo un tamaño promedio de entre 1 a 3 mm.
- El material metálico es clasificado por una criba.
- El producto obtenido pasa a un sistema de separación por densidades donde se logra una separación parcial de los metales y los polímeros.
- El material metálico pasa posteriormente a un sistema de separación electrostático que permite la recuperación del 99.95 % del metal y deja al polímero prácticamente limpio de metales.
- La parte metálica se recupera en forma de pequeños gránulos, los cuales pueden venderse a granel para su refinación.
- Si se requiere compactar la parte metálica, está pasa a prensas en donde se comprime a 50 Ton de presión<sup>(15)</sup>.

De acuerdo con el análisis químico del material industrial metálico obtenido a partir del proceso anterior, el contenido de los metales es Au 600 g/Ton, Ag 2400 g/Ton, Cu 9700 g/Ton, Ni 3600 g/Ton, Zn 700 g/Ton<sup>(16)</sup>.

Tabla 3. Composición química del material industrial metálico<sup>(16)</sup>.

Metales (%)								
Cu	Fe	Ni	Pb	Zn	Al	Au	Ag	Sn
97	0.26	0.36	0.03	0.07	0.001	0.06	0.24	0.315

El compactado obtenido (briqueta) que se ilustra en la Figura 11 es exportado a USA ya que en México no se cuenta con la infraestructura necesaria para la recuperación de metales ni con las metodologías adecuadas de procesamiento. Contar con esta tecnología, aportaría un gran beneficio debido a la derrama económica que se desplegaría además de impulsar el desarrollo tecnológico en el país.



*Figura 11. Compactado de e-waste elaborado por Corporación de Valores Recicladados S.A. de C.V. (14).*

### **1.5 Extracción de metales valiosos**

Actualmente, la recuperación metálica no es sencilla ni directa. La extracción es muy diferente con respecto a la refinación de menas naturales, en primer lugar, porque se tienen cerca de 60 elementos presentes que se vinculan entre sí mediante enlaces complejos como lo son los metales Cu, Fe, Al, Pb y Sn de la misma manera que los metales preciosos, cuyas propiedades físicas y químicas son muy diferentes entre sí. Adicionalmente, los metales se encuentran soportados en materiales orgánicos con tendencia a la bioacumulación y altamente tóxicos tales como retardantes de flama bromados, dibenzo-p-dioxinas policloradas, dibenzofuranos, éteres difenil polibromados, dioxinas cloradas, y policíclicos aromáticos. Durante las actividades de extracción no regulada, estas sustancias tóxicas son desechadas, teniendo como consecuencia un grave impacto al ambiente y a la salud humana (8), (17).

Países en vías de desarrollo como China, India, Nigeria y México, aun emplean procedimientos rudimentarios para la recuperación de metales. En estos métodos, los PCB's son calentados en hornillas de carbón para derretir las soldaduras con el propósito de remover los componentes electrónicos con herramientas artesanales sin medidas de protección ni regulaciones ambientales. Posteriormente, los materiales que contienen los metales preciosos son quemados y sometidos a baños ácidos. Adicionalmente, los

trabajadores encargados de estas actividades, se enfrentan a condiciones de operación peligrosas que involucran la inhalación de gases en el transcurso de emisiones primarias, secundarias y terciarias, el manejo inapropiado de soluciones ácidas, humos tóxicos y cenizas contaminadas ya que laboran sin protección alguna.

Las técnicas pirometalúrgicas más utilizadas, se resumen en la Tabla 4, aunque han demostrado ser eficientes en cuanto a la recuperación de valores metálicos. Es evidente, que su impacto ambiental y el costo energético que representan, hace que estas técnicas no sean la mejor alternativa para la recuperación de la fracción metálica de los e-waste<sup>(2)</sup>.

**Tabla 4.** Resumen de los métodos pirometalúrgicos típicos para la recuperación de metales contenidos en e-waste<sup>(17)</sup>.

<b>Técnicas</b>	<b>Metales recuperados</b>
Proceso Noranda	Cu,Au,Ag,Pt,Pd,Se,Te,Ni
Horno de fundición Boliden Rönnskar	Cu, Au, Pd, Ni, Se, Zn y Pb
Proceso de refinación de metales preciosos Umicore´s	Metales base, metales preciosos, metales del grupo del platino y del selenio, telurio e indio.
Proceso de horno de fundición de escala completa en Umicore´s	Metales contenidos en residuos electrónicos.
Refinado de Au Dunn´s patentado	Au
Proceso patentado para desechos de metales preciosos con cerámicos refractarios.	Metales preciosos como paládio y platino.
Patente de Aleksandrovich´s para la recuperación de oro de desechos electrónicos.	Au

### **Hidrometalurgia:**

En comparación con los métodos pirometalúrgicos, el procesamiento hidrometalúrgico es más exacto, predecible y más fácil de controlar<sup>(9), (18)</sup>. Las etapas principales en el procesamiento consisten en una serie de lixivitaciones ácidas o cáusticas<sup>(19), (20), (21), (22)</sup>. Las soluciones lixiviadas producidas son sujetas a purificaciones posteriores como; la precipitación de sus impurezas, extracción por solvente, adsorción e intercambio iónico para concentrar los metales de interés. Acto seguido, las soluciones son tratadas por electrorefinación, reducción química o cristalización. En la Tabla 5 se

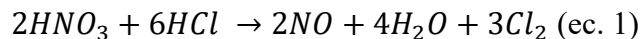
enlistan algunos de los agentes oxidantes más empleados en la hidrometalurgia tradicional, para la extracción de metales preciosos. En ella destacan los procedimientos habituales de tiourea, cianuros, agua regia y tiocianato<sup>(17)</sup>.

Tabla 5. Agentes lixiviantes utilizados para la extracción de metales en hidrometalurgia<sup>(17)</sup>.

Agente lixiviante	Intervalos de pH	Química Básica
Amonio	8-10	Simple
Amonio/cianuro	9-11	Simple
Tiosulfato de Amonio	8.5-9.5	Compleja
Electrolisis con CN	9-11	Simple
Sulfito de sodio	8-10	Simple
$\alpha$ -hidroxinitrilo	7-8	Muy simple
Malononitrilo	8-9	Muy compleja
Álcali cianoformo	9	Poco definida
Cianuro de calcio	9	Poco definida
Polisulfato alcalino	8-9	Poco definida
Hipoclorito/cloruro	6-6.5	Bien definida
Bromocianuro	4-5	Poco definida
Yoduro	3-10	Poco definida
Bacterias	7-10	Muy compleja
Ácidos orgánicos naturales	5-6	Muy compleja
DMSO, DMF	7	Poco definida
Bromuros	1-3	Bien definida
Tiourea	1-2	Bien definida
Tiocianato	1-3	Bien definida
Agua regia	Por debajo de 1	Bien definida
Cloruro férrico ácido	Por debajo de 1	Bien definida
Etilentiourea	1-2	Poco definida
Proceso Haber	**	**
Cloración de alta temperatura	6-7	Simple

\*\* Procesos de propiedad particular, especificaciones bajo patente.

Uno de los medios más utilizados, es agua regia debido a que no solo disuelve al Au, sino también a los metales del grupo del Pt. Está constituida por una mezcla de tres partes de ácido clorhídrico a una parte de HNO<sub>3</sub>. Las reacciones involucradas con la ec.1 y 2.



El agua regia ha demostrado ser muy eficiente en la digestión para la caracterización de los metales contenidos en los e-waste <sup>(13)</sup>. Es importante destacar que la formación de óxidos nitrosos en estas reacciones de lixiviación, son indeseables debido a que contribuyen a la degradación de la capa de ozono y que el gas cloro producido es venenoso. Además, se requiere de materiales especiales que resistan la gran corrosividad de la mezcla ácida <sup>(17)</sup>.

Sin embargo, estos procedimientos son altamente contaminantes, requieren de mucho control en las emisiones y en los licores producidos. Además en los sistemas de e-waste (que contienen varios elementos) lograr una recuperación selectiva eficiente es mucho más complicado.

En los últimos 40 años, muchos han estudiado la aplicación de la biotecnología. La biolixiviación ha sido aplicada exitosamente para la extracción de cobre y metales preciosos para minerales de menor grado. En los procesos biotecnológicos, la solubilización de metales está basada en la interacción de los metales con los microorganismos. Esta técnica permite el reciclado de metales, semejante al ocurrido en los ciclos bioquímicos naturales y son amigables con el ambiente a bajo costo y bajo requerimiento de energía <sup>(9)</sup>. La lixiviación microbiana utiliza microorganismos aerobios en medios sulfurosos y hierro oxidantes, que tienen la capacidad de eludir los metales pesados. Sin embargo, se requiere de condiciones específicas para el control de los microorganismos y la mezcla resultante requiere de más etapas de separación.

## **1.6 Recuperación de metales valiosos a partir de e-waste por técnicas electroquímicas**

En general, los métodos hidrometalúrgicos tradicionales, no son siempre recomendables, ya que recuperan metales como soluciones concentradas y requieren posteriores procedimientos de purificación, lo que incrementa los costos de proceso <sup>(13), (23), (24), (25), (26)</sup>. Las técnicas electroquímicas son una buena opción en la recuperación de

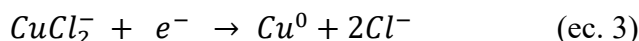


metales ya que proporcionan una disminución económica, además de generar menos desperdicios, lo que en consecuencia, es más amigable con el medio ambiente <sup>(27), (28), (29), (30), (31), (32), (33)</sup>.

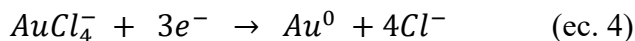
Hoy en día la lixiviación electroquímica y el electrodepósito son una gran alternativa a utilizar para la recuperación de metales provenientes de los equipos electrónicos de desecho ya que puede competir con los procesos de lixiviación químicos tradicionales (amalgamación, cianuración, nitruración, fundición) <sup>(34), (35), (36), (37)</sup>. Esto debido a que se pueden obtener productos de alta pureza, a bajo costo, con una generación baja de desechos indeseables. Del mismo modo, el electrodepósito ha mostrado ser una técnica adecuada tanto en la recuperación metálica como en el recubrimiento de superficies logrando productos de alta pureza y calidad estructural a bajo costo <sup>(38)</sup>.

La problemática de la recuperación de metales valiosos ha sido abordada empleando las técnicas de lixiviación química y el depósito electroquímico.

Lekka, realizó un estudio de factibilidad de la recuperación de Au mediante el depósito a partir de soluciones obtenidas a partir de la lixiviación química de tarjetas de circuitos impresos con agua regia (30 ml HCl y 10 ml HNO<sub>3</sub>). Para ello, las tarjetas fueron cortadas en piezas de 2x2 cm. Un pretratamiento térmico para separar las partes no metálicas se llevó a cabo. Se realizaron voltamperometrías cíclicas utilizando como electrodos Pt y una rejilla recubierta de Ti además de un electrodo de referencia de Ag/AgCl/KCl<sub>3M</sub>, con soluciones sintéticas con el fin de evaluar la interferencia producida por los elementos presentes (Cu, Sn, Zn, Ni, Al, Fe y Pb). Los resultados mostraron, primeramente que se tenía una cinética predominante de depósito de Cu (ec. 3) debido a su alta concentración en el sistema electroquímico.



Y que debido a que el Au se encontraba en baja concentración, su proceso de reducción no era lo suficientemente evidente en los voltamperogramas. Razón por la cual tuvo que añadirse Au al sistema para poder ser estudiado. Así se encontró que el proceso de reducción de Au podía atribuirse a la (ec. 4), lográndose el depósito en 0.55 V y que la presencia de los demás metales en el sistema, provocó un desplazamiento de los potenciales de reducción hacia valores más negativos <sup>(39)</sup>.



Lo anterior demuestra que en los sistemas multielementales de e-waste, la recuperación selectiva se encuentra limitada por la cinética de los elementos predominantes como Cu. Es importante por ello seleccionar un medio electrolítico en el que la manipulación de los metales, pueda controlarse de mejor manera.

Fu-Rong Xiu estudió la recuperación de Cu y Pb en un sistema de PCB's digeridos con agua supercrítica, demostrando que esta es capaz de disolver los compuestos orgánicos que contienen, además de formar óxidos de CuO,  $\beta$ -PbO<sub>2</sub> en el proceso. A esta digestión, se añadió HCl 1 M. Se emplearon electrodos de trabajo de Pt. De esta manera encontró un depósito despreciable en el ánodo. Las condiciones óptimas para la recuperación de Cu y Pb fueron de una densidad de corriente de 20 mA/cm<sup>2</sup> y 11 h de tiempo de electrólisis. Bajo estas condiciones, logró una recuperación de 74 % de Cu con una pureza del 97.6 % mientras que solo un poco de Pb pudo ser depositado en los electrodos. Puntualizó que se tiene una gran contribución de las reacciones secundarias como la reacción de evolución de hidrógeno y que aún hay mucho por hacer en cuanto a mejorar la selectividad<sup>(40)</sup>.

Fogarasi estudió la recuperación de Cu de la lixiviación de PCB's con Fe<sup>3+</sup> combinando el proceso con el depósito del metal y la regeneración del agente oxidante. Indicó que es necesario desarrollar metodologías que resuelvan la velocidad de lixiviación, donde se mejore la selectividad y se disminuya el consumo de reactivos. Empleando cátodos de Cu, encontró condiciones óptimas hidrodinámicas a 400 mL/min, con lo cual se logró una disolución del 75 % de metales y un consumo energético de 1.59 kW/kg de Cu depositado. Se observó una importante influencia de los elementos presentes debido a que modificaban la conductividad del medio, por lo cual la selectividad, se vio comprometida además de la presencia de metales preciosos en los lodos susceptibles de ser recuperados<sup>(41)</sup>.

Groot es uno de los pocos autores que estudia la lixiviación electroquímica de e-waste. Sin embargo, propone la fundición del polvo metálico de e-waste. Obteniendo de esta forma una aleación cuyo contenido es principalmente de bronce y plomo. Encuentra varios elementos minoritarios como Ni, Zn, Ag y Au. El estudio, se desarrolló empleando electrodos de disco rotatorio de los metales puros y de la aleación de e-waste. Como medio

electrolítico se empleó ácido sulfúrico y ácido clorhídrico. Además de un contraelectrodo de grafito. Los resultados mostraron que la oxidación de cobre puro es un proceso de dos etapas y que se tiene la pasivación de la superficie en el potencial de 0.3 V debido a la formación de un sulfato cúprico hidratado (sólido). Un incremento en la concentración del ácido, provoca un desplazamiento de la pasivación (mayor velocidad de oxidación) en el metal puro. En la aleación de e-waste, se tiene un comportamiento similar ya que predomina la concentración de cobre. Sin embargo la pasivación ocurre en un potencial mayor que en el cobre puro. El autor indicó que la disolución ocurre frecuentemente cuando el contenido de metales nobles en la aleación constituye una porción pequeña <sup>(42)</sup>.

Cherevko, estudió la lixiviación electroquímica de Au y Pt en un medio ácido de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.1 M. Utilizó como ánodo una lámina de Au y otra de Pt, como cátodo una barra de grafito. Demostró que la especie de Au<sup>3+</sup> es termodinámicamente la más estable (bajo cierta incertidumbre en la naturaleza de las especies disueltas de Au en el sistema electrolítico). Determinó que la disolución de Au es un proceso dependiente del potencial y del tiempo. El incremento en alguno de estos parámetros resulta en un incremento en la disolución de Au. Contrario a lo que ocurre en otros metales nobles como Pt y Rh, el óxido formado durante el proceso de disolución genera solo una leve pasivación, lo que no contribuye significativamente a la disolución que ocurre a partir de 1.4 V. El Pt, por otra parte forma una capa de óxido que impide su disolución que se encuentra a partir de 0.4 V <sup>(36)</sup>.

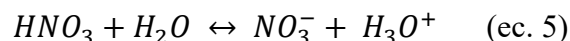
Es importante notar que el Cu tiene una importante predominancia sobre los sistemas de e-waste, por lo que es apremiante, disminuir su posible interferencia en la recuperación de metales como Au, Ag y Pt. Es por ello necesario elegir un medio electrolítico donde la cinética de lixiviación de los metales nobles se vea favorecida, que sea amigable con el medio ambiente y que proporcione mayor control en el proceso de lixiviación de Cu.

Como ya se ha visto, el medio electrolítico empleado y su concentración, juegan un papel importante en la recuperación metálica. Por lo que elegir un medio cuyo comportamiento pueda controlarse mejor bajo la influencia del campo eléctrico, es apremiante. Considerando además, que los elementos presentes en los e-waste, pueden interferir de sobremanera en la recuperación selectiva de los metales más nobles Ag, Au y

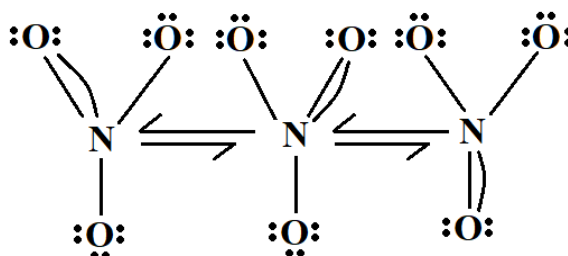
Pt. Aunque el agua regia, como ya se vio, puede ser muy útil en la recuperación metálica, su impacto ambiental debido a la formación de NOx y de gas cloro es indeseable.

Por otra parte, el HNO<sub>3</sub> presenta la ventaja de ser más controlable y que con ayuda de la movilidad que proporciona el campo eléctrico a los iones, podría demostrar su efectividad en la recuperación metálica electrolítica.

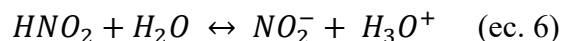
Loera Gallardo en su capítulo sobre “nitritos, nitratos y compuestos de n-nitroso”, describe al ion nitrato (NO<sub>3</sub><sup>-</sup>) como la base conjugada del ácido nítrico disociado en agua:



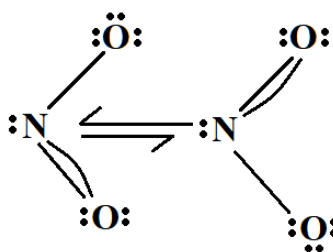
Las sales formadas con ion nitrato, tienen una alta solubilidad debido a la alta polaridad que produce su estructura plana de gran estabilidad ya que cada uno de sus enlaces es un híbrido de un enlace sencillo y uno doble:



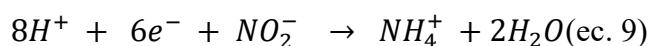
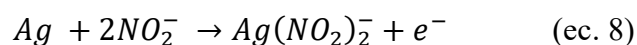
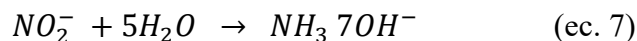
El ion nitrito NO<sub>2</sub><sup>-</sup> por su parte es la base conjugada del ácido nitroso que se descompone fácilmente y que solo existe en solución acuosa fría.



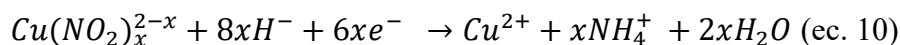
El ion nitrito como tal es muy reactivo, menos estable que el ion nitrato, lo cual se atribuye a que la distribución de la nube electrónica en el caso del nitrato es más homogénea y esta sostenida por cuatro núcleos, a diferencia de los tres del nitrito, aunque también cuente con la deslocalización del doble enlace<sup>(43)</sup>



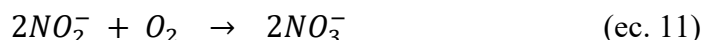
Alvarado-Macías estudio la lixiviación química de Ag en un sistema de nitrito-cobre, el cual puede bosquejar un poco el comportamiento de la plata en estos sistemas. El estudio fue desarrollado con la intención de remplazar los agentes oxidantes altamente contaminantes como cianuro y tiosulfatos en los procesos de lixiviación de PCB's. Se basa en la premisa de que los iones nitrito pueden oxidar a la plata metálica (ec. 7 y 9). Sin embargo utilizó soluciones sintéticas.



La plata metálica puede oxidarse en un potencial mayor a 0.49 V en un intervalo de pH de 5.0 a 6.5. La plata estabilizada produce iones de nitrito de plata predominantemente (ec. 6). Además, los iones Cu pueden complejarse con los iones nitrito (ec. 10), por lo que podrían actuar como portadores de nitritos lo que logra catalizar la disolución de plata.



Existe una posibilidad de que los iones nitrito se descompongan en iones nitrato y que esta descomposición se deba al oxígeno presente en la solución lixiviada (ec. 11)<sup>(44)</sup>.



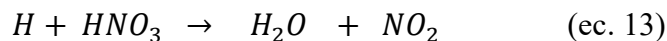
Es importante mencionar que en este sistema, no se tiene la influencia debida al campo eléctrico, o a la interferencia de grandes cantidades de otros metales. Por lo que en un sistema multielemental de e-waste, se tendría un desplazamiento en el comportamiento cinético.

El-Taib Heakal, caracterizó las aleaciones Sn-Ag en soluciones de ácido nítrico. Encontró que las variaciones de potencial en las diferentes concentraciones de ácido, se debían posiblemente a la formación de una capa pasiva en la superficie metálica<sup>(45)</sup>. Además, propone un mecanismo bajo el cual se desarrolla el ataque auto catalítico del ácido nítrico:

Inicialmente, el ácido se protona:



El hidrogeno producido recude el ácido no disociado:



El  $NO_2$  formado, se asume que es adsorbido en la superficie del metal donde toma un electrón del metal disuelto para formar un anión:



En la solución, el nitrito desasociado forma ácido nitroso no asociado que reaccionará con el  $HNO_3$ :



Reduciéndose de esta forma el ácido en la superficie del metal.

El incremento en la velocidad de oxidación debido al aumento en la concentración del ácido indica que la disolución está gobernada por el ion nitrato más que por la acidez general. Se registraron cambios de color de las soluciones de amarillo a café debido a la presencia del nitrito. Incrementar la concentración del ácido incrementa la corriente, desplazando el potencial de oxidación a valores más positivos.

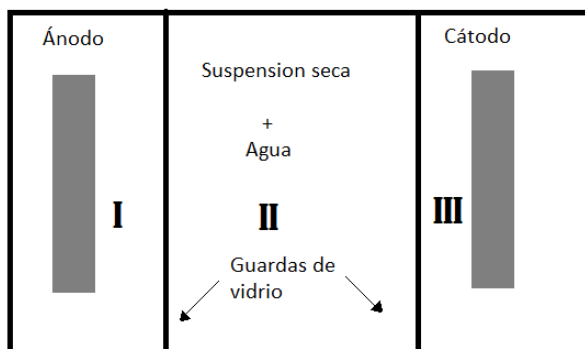
Dicho esto, es de suponer que el  $HNO_3$  puede ser utilizado para la lixiviación de los metales Ag, Au y Pt ya que la influencia del campo eléctrico podría mejorar la movilidad de especies, permitiendo mantener una concentración baja de ácido y propiciar una mejor selectividad.

### **1.7 Reactores electroquímicos para la recuperación metálica de e-waste**

Las investigaciones llevadas a cabo en cuanto a la lixiviación química y al electrodepósito de metales contenidos en e-waste, no siempre se ha realizado en celdas electroquímicas típicas. El estado físico de la muestra (polvo metálico o tarjetas de circuitos impresos embebidas en plásticos), ha conducido al diseño de reactores con diferentes geometrías. Se ha hecho énfasis en diseños que utilizan flujo hidrodinámico.

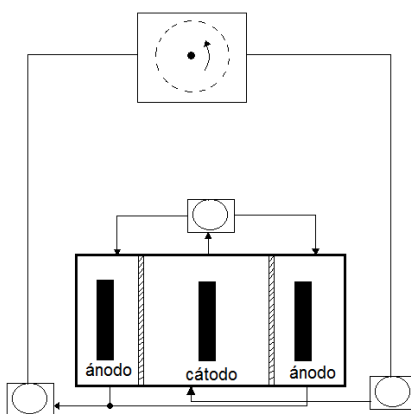
Fu-Rong Xiu diseño un reactor al que denomino; “*dispositivo electrocinético*”, para la recuperación mediante depósitos de Cu y Pb. Este dispositivo fue alimentado con una suspensión constituida por la lixiviación química de tarjetas de circuitos impresos PCB's, para lo cual, se utilizó agua supercrítica como agente oxidante. Esta suspensión entra al

compartimento II (Figura 12) donde se mantiene bajo agitación. El anolito y el catolito se separan mediante guardas de vidrio. Como electrodos de trabajo se emplearon placas revestidas de Pt, este dispositivo no acopla la técnica de lixiviación química<sup>(40)</sup>.



*Figura 12. Dispositivo electrocinético para la recuperación de Cu y Pb, provenientes de la lixiviación química de PCB's<sup>(40)</sup>.*

Fogarasi empleó un reactor electroquímico de tres cámaras dividido por dos separadores cerámicos (Figura 13). Como cátodo se usó una placa de Cu y como ánodos varillas de grafito. Se emplearon  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$  como agentes oxidantes con una velocidad de flujo de 400 ml/min. Bajo el diseño de este reactor se obtuvo una recuperación de 99.95 % de Cu. Sin embargo, Fogarasi encontró que no es posible la disolución de Au, ya que se tuvo un remanente en los lodos de 0.22 % y 0.15 % de Ag y Au respectivamente. Y acotó que sería necesario disminuir el contenido de Cu de los lodos, para la extracción pura de Ag y Au<sup>(41)</sup>.



*Figura 13. Reactor de lixiviación y electrodeposición en serie para la recuperación de Cu, empleando  $\text{FeCl}_3$  y  $\text{HCl}$ <sup>(41)</sup>.*



E. Lister diseñó un proceso de electroreciclado que conjuga las técnicas de lixiviación y depósito. Utilizó ánodos de los metales puros de Sn, Ni, Cu, Ag, Au y Pt para la parte de corrosión, también se emplearon aleaciones Ni-Cu-Ni. Los agentes oxidantes  $I_2$  y  $Cl_2$  se generaron en dispositivos independientes a partir de NaCl y NaI. El dispositivo electroreciclador (Figura 14) tiene una configuración donde el cátodo (una placa de Cu) se encuentra suspendido en el bulk (compartimento catódico). En el compartimento anódico, se tiene un electrodo DSA (*dimensional stable anode*) con un recubrimiento de  $H_2IrO_3$ . Ambos compartimentos, se separaron mediante una malla de PTFE (*polietilen tereftalato*). Se empleó una solución sintética semejante a una solución de los metales de interés (Cu, Ag, Au, Pd y Nd-Fe-B). Se impusieron corrientes de 0.5 A a 2.0 A durante 71 h. Al inicio del proceso se adicionó un litro 1 M de  $H_2SO_4$  + 0.2 M de  $Fe_2SO_4$ . Bajo estas condiciones se logró una recuperación de 95 %de Cu y Ag. Dejando Au y Pd intactos para una segunda etapa de recuperación como depósitos dendríticos luego de varias horas de proceso. Sin embargo, esta eficiencia aún es susceptible de mejorarse<sup>(46)</sup>.

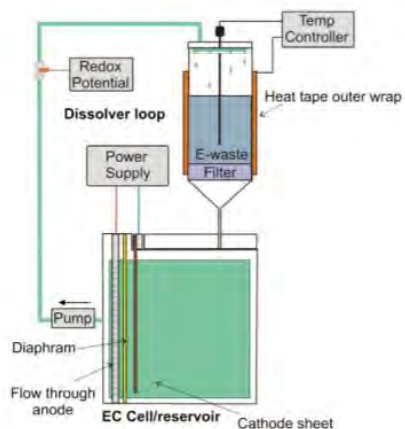


Figura 14. Electroreciclador de Lister<sup>(46)</sup>.

Como se ha podido ver en los trabajos antes mencionados, el electrodeposición ha sido ampliamente estudiado. En cambio la lixiviación selectiva electroquímica de e-waste es un área de oportunidad para la investigación científica. La lixiviación electroquímica, puede generar una solución selectiva; que contenga la menor interferencia de Cu y una mayor concentración de Ag, Au y Pt que en consecuencia, genere depósitos de mejor calidad. También cabe mencionar que podrían emplearse herramientas analíticas con la finalidad de mejorar el diseño de los reactores electroquímicos.

El método del elemento finito (MEF) es un método de aproximación de soluciones para ecuaciones diferenciales parciales; por lo que puede ser utilizado en diferentes tipos de sistemas. Estas ecuaciones, están asociadas a problemas físicos y geometrías que pueden llegar a ser muy complicadas. El desarrollo de computadoras con procesadores más potentes ha permitido la implementación del método del elemento finito en sistemas de ecuaciones constitutivas y de evolución temporal. Sobre la estructura geométrica donde se aplica el método, también llamada *dominio*; estarán definidas las ecuaciones que gobiernan el fenómeno físico o químico que se pretende estudiar. Este dominio, será dividido en un gran número de subdominios (*elementos finitos*). En cada elemento, se tendrán una serie de puntos representativos “nodos” que juntos formaran una *malla* <sup>(47)</sup>. La malla constituye familias matriciales de las ecuaciones representativas de los fenómenos, físicos, químicos o electroquímicos en cuestión, que al solucionarse con respecto del tiempo describirán los procesos de transformación implícitos en una geometría determinada.

Se ha empleado el método de elemento finito con la ayuda de softwares avanzados como: COMSOL MULTIPHYSICS, ANSYS entre otros, para resolver problemas de transferencia de calor, transporte de fluidos y diseño de reactores.

En el caso de procesos electroquímicos, se ha recurrido el método de elemento finito, para el diseño de reactores electroquímicos de depósito, corrosión, galvanoplastia y electrodiálisis.

Rivero E.P, realizó la simulación del reactor FM-01 con promotores de turbulencia a la entrada y a la salida para el electrodeposición de Cu a partir de soluciones acuosas de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, que contenían CuSO<sub>4</sub>. En el sistema, cuando la electrólisis comienza, los iones cúpricos son transportados del bulk a la superficie del electrodo con una velocidad local dependiente de la hidrodinámica. La simulación se hizo en régimen turbulento, por lo cual utilizó el modelo de  $\kappa$ - $\xi$ , mientras que para el transporte de masa se usó la ecuación de Nernst-Planck. Para describir la cinética en el electrodo, utilizó la ecuación de Butler-Volmer, con las condiciones de frontera de Neuman. Obtuvo que las distribuciones de potencial y de densidad de corriente son más intensas y no homogéneas en las zonas cercanas a los promotores de turbulencia, mientras que en el lecho del reactor, fueron homogéneas <sup>(48)</sup>.

Tzayam Pérez realizó la simulación en 3D de una celda tipo filtro prensa, usando el modelo RANS expresado en términos de la viscosidad turbulenta con el modelo  $\kappa$ - $\xi$ . Además, calculó las distribuciones de corriente primaria, secundaria y terciaria. Utilizó los parámetros de la reducción de  $\text{Fe}(\text{CN})_6^{3-}$  en  $\text{Na}_2\text{CO}_3$  a 293 K. Encontró que la distribución primaria decrece en la entrada y salida de la celda y se vuelve uniforme a lo largo del lecho. También, que la distribución secundaria, predomina a lo largo del electrodo y que los efectos de borde aparecen solo en las esquinas del compartimento del electrolito donde se espera una menor reducción<sup>(49), (50)</sup>.

Abishek Kamaraj, simuló la migración de especies iónicas en el proceso de depósito en ultra micro electrodos (UME), para la manufactura aditiva electroquímica, que consiste en el depósito tridimensional localizado. Esto con el fin de comprender el efecto cerca de los UME de los parámetros; tamaño de la herramienta, espacio interelectrodos, voltaje y espesor de la capa de difusión cerca y lejos del UME. Los resultados de la simulación confirmaron dos mecanismos de depósito. Además, que el efecto del espacio interelectrodo es muy significativo ya que altera el proceso de migración/difusión de los iones depositados<sup>(51)</sup>.

C.T.J. Low, realizó la simulación numérica de las distribuciones de corriente no uniforme, potencial y concentración a lo largo del cátodo de una celda Hull de cilindro rotatorio (*rotator cilinder Hull RCH*). Para lo cual utilizó un sistema de electrodeposición de Cu a partir de ácido sulfúrico. Encontró que aplicando corrientes bajas las condiciones límite prevalecen, por lo tanto, se obtiene una distribución de densidad de corriente relativamente uniforme. Además, que la corriente aplicada al incrementarse la distribución de potencial debido a la resistencia óhmica se vuelve más significativa<sup>(52)</sup>.

Recapitulando, es necesario encontrar procedimientos que mejoren la selectividad en la recuperación de metales provenientes de los e-waste. El efecto del campo eléctrico en la movilidad de las especies metálicas a través de una interface, puede optimizar la lixiviación electroquímica y el depósito selectivo de metales contenidos en la mezcla multielemental de e-waste. Es necesario trasladar las condiciones energéticas de pequeña escala a reactores que permitan la recuperación masiva de los metales de interés. Es importante además

emplear herramientas analíticas como el análisis del elemento finito en favor del diseño y elucidación de las condiciones de operación de reactores electroquímicos.

En el presente trabajo se evalúa la recuperación de metales de las muestras provenientes de la empresa “*Corporación de Valores Reciclados S.A. de C.V.*”, que se encarga del pre tratamiento de desechos electrónicos. Con el objetivo de lograr la recuperación de Ag, Au y Pt en presencia de Cu, Zn, Ni y Sn mediante el uso de electrodos compactados de los desechos en presentación briqueta y un contraelectrodo de Ti. Además se propone un reactor para la lixiviación selectiva de e-waste, mediante la simulación y validación experimental de este reactor con una configuración que permita disminuir las operaciones unitarias del proceso.

## 1.8 OBJETIVOS

### 1.8.1 Objetivo general

Establecer las condiciones de recuperación selectiva de Cu, Zn, Ni, Ag, Au y Pt a partir de e-waste utilizando técnicas electroquímicas.

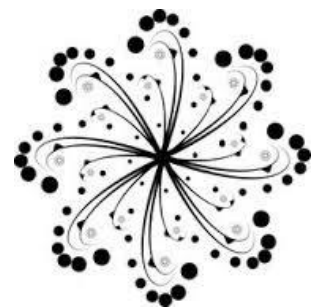
### 1.8.2 Objetivos particulares

- ❖ Encontrar las condiciones energéticas para la lixiviación selectiva de Ag, Au y Pt en presencia de Cu, Zn, Ni, Sn, utilizando un medio de HNO<sub>3</sub> y electrodos compactados de e-waste.
- ❖ Determinar las condiciones energéticas para el depósito selectivo de Ag, Au y Pt en presencia de Cu, Zn, Ni, Sn, sobre Ti, de las soluciones generadas en el proceso de oxidación.
- ❖ Encontrar la configuración adecuada para el diseño de un reactor electroquímico para la lixiviación selectiva de e-waste, mediante simulación empleando el método de elemento finito.
- ❖ Trasladar las condiciones energéticas encontradas para la lixiviación masiva de Ag, Au y Pt en presencia de Cu, Zn, Ni, Sn, en un medio electrolítico de HNO<sub>3</sub> en un reactor electrolixiviador proponiendo un arreglo más adecuado para el electrodo de e-waste.
- ❖ Proponer un mecanismo general de reacción para cada etapa de los procesos oxido-reducción de los metales Ag, Au y Pt en presencia de Cu, Zn, Ni, Sn, en el medio electrolítico de HNO<sub>3</sub>.

# Capítulo II

---

## Estrategia y Desarrollo Experimental



## CAPÍTULO II ESTRATEGIA Y DESARROLLO EXPERIMENTAL

### **Estrategia Experimental**

Con el fin de alcanzar los objetivos propuestos en esta investigación, se establece la siguiente estrategia experimental:

- ∞ Estudio de caracterización de una muestra de e-waste, con el propósito de conocer los elementos que la componen y cuantificar los metales de mayor valor económico.
- ∞ Estudio termodinámico mediante Diagramas de Pourbaix a fin de elucidar el comportamiento de los diferentes metales presentes en los e-waste frente al medio electrolítico (en diversas concentraciones) y a la influencia del campo eléctrico.
- ∞ Estudio de lixiviación electroquímica mediante voltamperométrias (diferentes tipos de modulación de pulsos) que permitan encontrar los intervalos de potencial donde se lleva a cabo la lixiviación selectiva de los metales de interés.
- ∞ Estudio de lixiviación electroquímica masiva mediante transitorios potencioestáticos empleando tiempos relativamente más largos que permitan generar una solución lixiviada selectiva de e-waste.
- ∞ Estudio de depósito mediante el análisis de la carga anódica en función del potencial de reducción a fin de encontrar las regiones de potencial donde se depositan preferentemente los metales de interés, a partir de la solución lixiviada generada en el estudio de lixiviación electroquímica masiva.
- ∞ Estudio de transitorios potencioestáticos con el fin de corroborar la tendencia de los metales a depositarse y codepositarse en las distintas regiones de potencial.
- ∞ Simulación de un reactor para la electrolixiviación de e-waste, mediante análisis del elemento finito, para bosquejar el comportamiento de la distribución de potencial y perfiles difusivos de especies a través del reactor.
- ∞ Evaluación experimental del reactor con polvo de e-waste, con el fin de encontrar las variables que afectan al reactor propuesto con la finalidad de acotar los parámetros que permitan clarificar el proceso de lixiviación electroquímica de e-waste.



Con la intención de establecer una idea clara de la estrategia experimental se presenta un diagrama de bloques de esta (Figura 15).



Figura 15. Diagrama esquemático de la estrategia experimental utilizada en el presente proyecto de investigación.

## Desarrollo Experimental

### 2.1 Caracterización de la muestra de e-waste

La muestra de metales fue proporcionada por la empresa Corporación de Valores Reciclados S.A. de C.V., constituida por un polvo multielemental proveniente de la molienda general de desechos electrónicos. Para tal efecto se emplearon las técnicas de:

- a) Microscopía electrónica de barrido (MEB-EDS)
- b) Difracción de rayos X (DRX)
- c) Espectroscopia de plasma acoplado inductivamente (*Inductively coupled plasma ICP*)

Se recurrió al método de cuarteo para seleccionar una porción de muestra representativa. Se pesó 1 g de polvo de e-waste, el cual se digestó en parrilla de calentamiento, usando HCl y HNO<sub>3</sub> concentrados en proporción de 1:2 a una temperatura constante de 300 °C por 15 min sin agitación, se filtró y aforó a 250 ml y se realizaron

diluciones de 1/100 y 1/50 para posteriormente efectuar la lectura de los metales de interés. Se prepararon curvas de calibración de los diferentes metales puros en concentraciones según se requirieron para lo cual se emplearon estándares de 1000 ppm grado analítico.

## 2.2 Estudio termodinámico

Se simularon en el Software HSC Chemistry 5 los Diagramas de Pourbaix de los elementos de interés para concentraciones de 10, 8, 6, 4 y 2 %<sub>v/v</sub> de HNO<sub>3</sub>, considerando como electrodo de referencia calomel saturado (*saturated calomel electrode SCE*) a 25 °C y presión de 1 atmósfera. Se consideraron las concentraciones de los metales encontrados mediante las lecturas de ICP.

## 2.3 Estudio de lixiviación de los metales (LM) contenidos en e-waste

Se hicieron pruebas empleando como electrodo de trabajo una “*briqueta de e-waste*” y tres materiales diferentes para el contraelectrodo; grafito, rutenio y titanio. La briqueta de e-waste se obtuvo compactando 10 g de polvo de e-waste en un molde rectangular de 1.2 x 3.0 x 0.5 cm (Figura 16). Obteniéndose voltamperometrías comparativas en una ventana de potencial de 2.0 V a -2.0 V vs SCE.

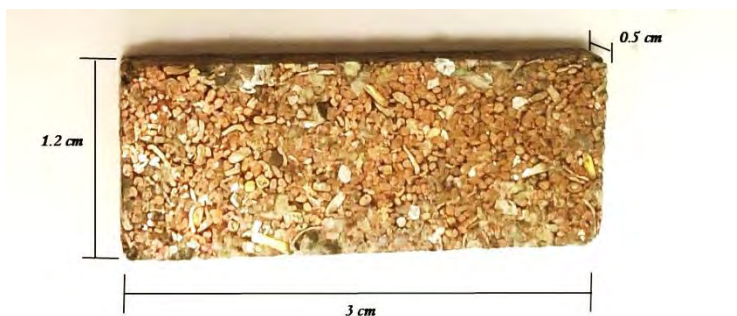


Figura 16. Briqueta de e-waste

### 2.3.1 Pruebas de DPV para LM

Se realizaron voltamperometrías diferenciales de pulso (*differential pulse voltametry DPV*) para la lixiviación de los metales puros Cu, Zn, Ni, Ag, Au, Pt y una briqueta de e-waste. Utilizando los parámetros mostrados en la Tabla 6, de acuerdo con valores obtenidos por Bolea<sup>(53)</sup>.

**Tabla 6.** Parámetros utilizados en las pruebas DPV de LM.

<b>Parámetros</b>	
Electrodos de trabajo	Cu, Ni, Zn, Sn, Au, Ag, Pt, briqueita de e-waste
Electrodo de referencia	SCE
Contraelectrodo	Ti
Tiempo de modulación	0.5 s
Tiempo de intervalo	0.8s
Potencial de inicio	0V
Paso de potencial	0.0255V
Modulación de amplitud	0.01
Potencial final	1.5V

Se emplearon como electrodos de trabajo placas de los metales puros Ag, Cu, Zn, Ni y Sn con un área de 1 cm<sup>2</sup> cada uno excepto Ni que tuvo un área de 2.5 cm<sup>2</sup>. Para los metales de Au y Pt se utilizaron recubrimientos hechos sobre placas de Cu de 0.5 cm<sup>2</sup>. Además se utilizó un ánodo compactado de polvo metálico de e-waste (briqueita), que contenía los metales Au, Ag, Pt Cu, Ni, Zn y Sn. Como medio electrolítico se utilizó HNO<sub>3</sub> al 10 %<sub>v/v</sub> (pH 1.06) para Cu, Ni, Au, Ag y Pt, mientras que para Sn y Zn fue de 0.07 % y 1 % respectivamente. Las soluciones obtenidas fueron caracterizadas mediante ICP.

### 2.3.2 Pruebas de VC y VL para LM

Se realizaron voltamperometrías cíclicas (VC) iniciadas en dirección anódica de placas de Au y Pt, empleando titanio como contraelectrodo en una ventana de potencial de 1.5 V a -0.5 V vs SCE.

Se evaluó la respuesta voltamperométrica lineal (VL) iniciada en dirección anódica para los electrodos compactados de 0.1 V a 1.3 V vs SCE.

Todas las pruebas mencionadas se evaluaron a una velocidad de barrido de 25 mV/s.

### 2.3.3 Pruebas de TP para LM

Se evaluó la respuesta de los transitorios potencioestáticos (TP) anódicos de las briqueitas de e-waste en tiempos de electrólisis de 600 s, imponiendo potenciales desde 0.1 V a 1.5 V. Las soluciones obtenidas se caracterizaron por la técnica de ICP.

## 2.4 Estudio de depósito selectivo de metales (DM) contenidos en e-waste

En el estudio electroquímico del depósito de los metales de interés se evaluaron tres arreglos de electrodos: Ti/Grafito, Ti/Ti-RuO<sub>2</sub> y Ti/A304 con un electrodo de referencia de SCE, utilizando una solución de HNO<sub>3</sub> al 10 %<sub>v/v</sub> únicamente.

### 2.4.1 Pruebas DPV para DM

Se utilizó la técnica de DPV para evaluar el comportamiento del depósito de los metales contenidos en e-waste, empleando los parámetros de la Tabla 7, en base a los datos obtenidos por Bolea<sup>(53)</sup>. Se utilizaron distintas soluciones:

- una solución de HNO<sub>3</sub> al 10 %<sub>v/v</sub> sin iones metálicos
- soluciones de los metales puros que se prepararon utilizando soluciones estándar grado analítico que tienen como base HNO<sub>3</sub> al 2 %<sub>v/v</sub> (la concentración se ajustó a 10 %<sub>v/v</sub>)
- una solución lixiviada de e-waste que se preparó; atacando un compactado metálico (briqueta) mediante 25 transitorios potenciostáticos a 1.17 V durante 600 s, con ello se obtuvieron 500 ml de solución lixiviada de e-waste.

Tabla 7. Parámetros utilizados en las pruebas DPV para DM

Parámetros	
Electrodos de trabajo	Ti
Electrodo de referencia	SCE
Contraelectrodo	Ti/RuO <sub>2</sub>
Tiempo de modulación	0.5 s
Tiempo de intervalo	0.8s
Potencial de inicio	0V
Paso de potencial	0.0255V
Modulación de amplitud	0.01
Potencial final	-1.5V

### 2.4.2 Pruebas VC para DM

Se realizaron voltamperometrías cíclicas de inversión catódica a una velocidad de barrido de 25 mV/s en ventanas de potencial de -1.5 V a 2.0 V vs SCE para la solución sin iones metálicos y de -0.2 a -1.0 V vs SCE para la solución con los iones metálicos Au, Ag, Pt, Cu, Ni, Zn, y Sn.

### 2.4.3 Pruebas de TP para DM

Se obtuvo la respuesta de los transitorios potenciostáticos (TP) para el depósito de los metales contenidos en las soluciones de metales puros y de la solución lixiviada de las pruebas de DPV para DM, imponiendo potenciales de  $-0.2\text{ V}$  y  $-0.75\text{ V}$  vs SCE, durante 150 s.

También se evaluaron los TP para el depósito de metales, imponiendo potenciales en el intervalo de  $-0.2$  a  $-1.0\text{V}$  vs SCE durante 150s, en la solución lixiviada como parte del estudio de VC para DM.

Los depósitos producidos fueron caracterizados mediante MEB-EDS.

## 2.5 Simulación del reactor de electrolixiviación

### 2.5.1 Geometría del reactor electrolixiviador

En el reactor electrolixiviador que se ha propuesto en esta investigación, se tiene una geometría cilíndrica (Figura 17), no se encuentra sometido a un flujo hidrodinámico.

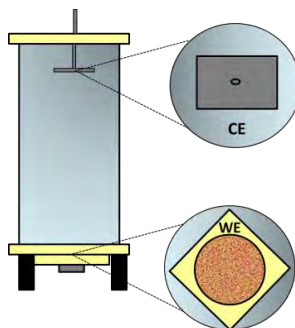


Figura 17. Geometría del reactor electrolixiviador de e-waste.

La geometría aprovecha el efecto de la gravedad permitiendo que el polvo descansa en el fondo del reactor (Figura 18), por lo que no requiere de un soporte adicional o compactación alguna. El contraelectrodo reside en la parte superior cerrando de esta manera el circuito eléctrico.



*Figura 18. Reactor electro-lixivador de e-waste real*

### 2.5.1 Simulación del reactor electrolixivador

Se evaluaron mediante simulaciones en el Software COMSOL MULTYPHISICS versión 5.0; el efecto de las variables de: potencial (0.13 , 0.2 y 0.3 V), tiempo de electrolisis (150, 600 y 1000 s) y distancia entre los electrodos (50, 80 y 100 mm).

El sistema se diseñó en régimen no estacionario, en dos dimensiones y dependiente del tiempo. Para ello se utilizó la ecuación de Nernst-Planck (ec.14) para el movimiento de especies a través del medio electrolítico y la ecuación de Buttler-Volmer (ec. 15 y 16) para la cinética en el electrodo, considerando las reacciones de la fase predominante Cu. Los parámetros utilizados se enlistan en la Tabla 8.

$$N_i = -D_i \nabla C_i - Z_i U_{mj} F C_i \nabla \phi_i + u C_i \quad (\text{ec. 14})$$

$$j = j_0 \left\{ \exp \left[ \frac{\alpha_a z F}{RT} (E - E_{eq}) \right] - \exp \left[ \frac{\alpha_c z F}{RT} (E - E_{eq}) \right] \right\} \quad (\text{ec. 15})$$

$$n * j = 0, \quad -n * j = j_c, \quad -n * j = j_a \quad (\text{ec. 16})$$

Tabla 8. Parámetros de la simulación en COMSOL MULTYPHYSICS5.0

Nombre	Expresión	Valor	Descripción
Cinit	1 [mol/m <sup>3</sup> ]	1 mol/m <sup>3</sup>	Concentración inicial
T0	298 [K]	298 K	Temperatura del sistema
i0	150 [A/m <sup>2</sup> ]	150 A/m <sup>2</sup>	Densidad de corriente de intercambio
Eeq_rel	0 [V]	0 V	Potencial relativo de equilibrio
Phis_anode	0.13 [V]	0.13 V	Potencial anódico
Phis_cathode	-0.13 [V]	-0.13 V	Potencial catódico
Alpha_c	0.5 [1]	0.5	Factor sistema
Alpha_a	1.5 [1]	1.5	Factor sistema
z_net	2 [1]	2	Carga completa de las especies
z_c1	z_net [1]	2	Carga de las especies c1
z_c2	-z_net [1]	-2	Carga de las especies c2
D_c1	2e-9 [m <sup>2</sup> /s]	2E-9 m <sup>2</sup> /s	Difusividad de la especie c1
D_c2	8e-8 [m <sup>2</sup> /s]	8E-8 m <sup>2</sup> /s	Difusividad de la especie c3

La geometría del reactor fue dibujada con las dimensiones reales del reactor y mallada con una malla triangular “normal”, produciendo de esta manera 10,657 nodos, (Figura 19). La predominancia de los nodos se ubica principalmente en el ánodo y una zona predominante en los bordes de cátodo debido a sus proximidades con las paredes del reactor, que intervienen directamente en los perfiles difusivos.

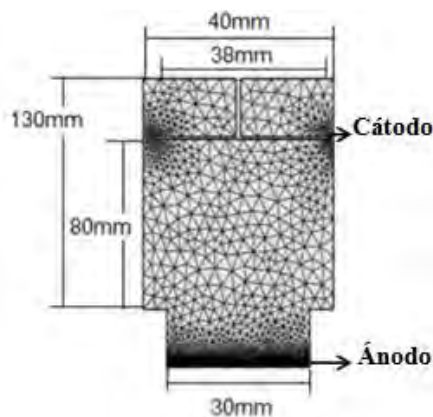


Figura 19. Reactor electrolizador mallado mediante COMSOL MULTYPHYSICS.

## 2.6 Estudio experimental del reactor de electro-lixiviación

Se evaluó el comportamiento del reactor de electrolización imponiendo potenciales de: 1, 1.5, 2, 3, 4, 5 y 6 V. Durante tiempos de electrolisis de 300 y 600 s, con una distancia interelectrodo invariable de 130 mm. El volumen del electrolito empleado fue de



300 ml con una concentración de 10 %<sub>v/v</sub> de HNO<sub>3</sub> grado reactivo, preparado con agua desionizada. Tomando una lectura de corriente cada 60 s. Se estudiaron muestras: a) cambiando el polvo en cada experimento y b) utilizando el mismo polvo desde la primera imposición de potencia de 2V hasta el último potencial impuesto de 6 V.

# Capítulo III

---

**Caracterización de la muestra de E-waste**



### CAPÍTULO III CARACTERIZACIÓN DE LA MUESTRA DE E-WASTE

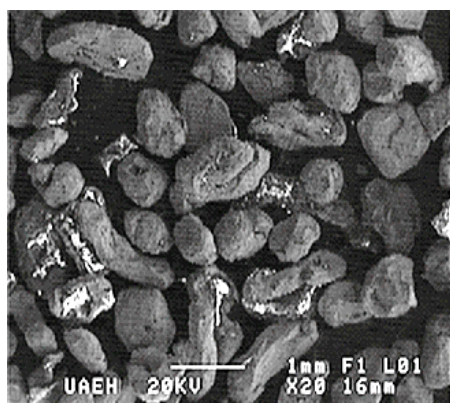
Se realizó un análisis exhaustivo de caracterización de la muestra de e-waste empleando las técnicas de MEB-EDS, DRX e ICP para identificar los elementos presentes y su contenido incluidos los metales preciosos (Au, Ag y Pt). Aunque las técnicas MEB-EDS y DRX son semicuantitativas, proporcionan una primera indicación de la presencia de los metales en el polvo de residuos electrónicos. Mientras que a través de la técnica ICP se determinó de manera cuantitativa el contenido metálico de los e-waste.

#### 3.1 Caracterización mediante MEB-EDS

La Figura 20 muestra una micrografía del polvo de e-waste suministrado por la empresa "Corporación de Valores Reciclados S.A. de C.V.", con un aumento de 20X. En ella se puede apreciar que las partículas metálicas tienen una morfología irregular debido a la molienda de la que proceden. Las áreas blancas que se pueden observar corresponden a restos de polímero procedentes de la estructura original de los residuos electrónicos.

La Tabla 9 muestra los porcentajes en peso de los metales contenidos en la muestra, obtenidos mediante energías dispersivas.

*Tabla 9. Porcentajes de los metales encontrados en los e-waste mediante MEB-EDS*



Elemento	%
Cu	56.9
Ni	23
Zn	0
Ag	0.08
Au	10.02
Sn	10
Pt	0
Total	100

*Figura 20. Micrografía de SEM obtenida de polvo de e-waste a 20X.*

Se puede observar que los metales de interés Au y Ag tienen un porcentaje en peso de 10.02 % y 0.08 %, respectivamente. Los metales con mayor concentración fueron Cu y Ni, con concentraciones de 56.9 % para Cu, 10 % y 23 % para Ni, mientras que Pt no se

observó. Este primer análisis, demuestra que si se tiene presencia de los metales de interés Au y Pt, sin embargo es necesario estudiar la muestra con mayor profundidad.

### 3.2 Caracterización mediante DRX

La Figura 21 muestra el difractograma derivado del polvo de e-waste obtenido por DRX. Los picos de mayor intensidad corresponden a las fases de interés de Pt, Ag y Au, además de Cu, Zn, Ni y Sn.

La Tabla 10 muestra las concentraciones de todas las especies metálicas, obtenidas al indexar el difractograma mencionado anteriormente.

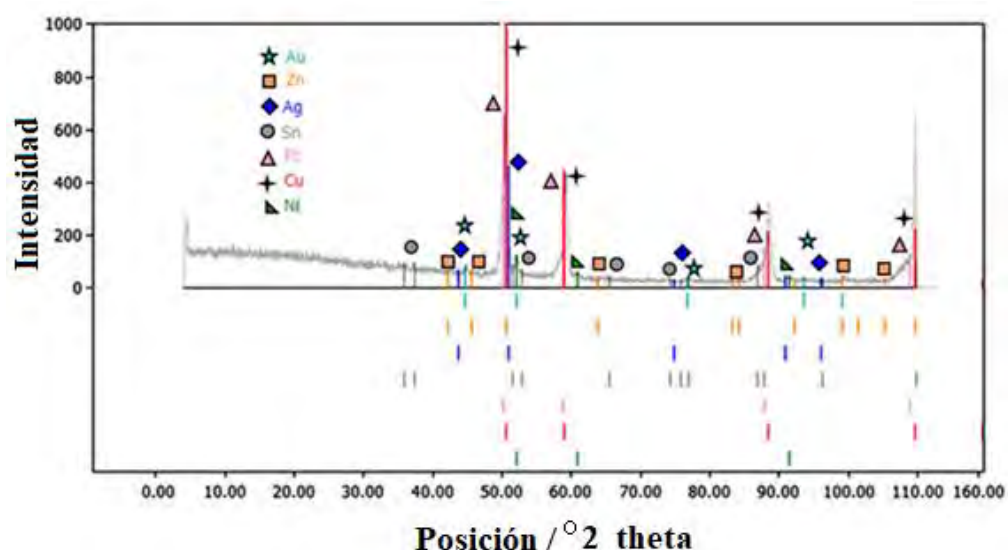


Figura 21. Difractograma obtenido por XRD en la muestra de polvo de residuos electrónicos.

Tabla 10. Porcentajes de metales obtenidos en la muestra de residuos electrónicos indexados a partir del difractograma de DRX.

Patrón de difracción	Fase	%
96-901-3053	Ag	11.1
96-210-4030	Pt	6.8
96-901-3036	Au	6.6
96-900-8571	Sn	18.8
96-901-3016	Cu	18
96-901-1600	Zn	19.7
96-901-8571	Ni	19
Total		100

La Tabla 10 muestra la concentración de metales preciosos en la muestra: Ag con 11.1 %, Au con 6.6 % y Pt con 6.8 %. Mientras que los metales con mayor concentración fueron como Cu, Ni, Zn y Sn, que tienen concentraciones del 18 %, 19 %, 19.7 % y 18.8 %, respectivamente, se pudo observar la presencia de platino, la cual no se había observado en el análisis SEM-EDS.

### 3.3 Caracterización mediante ICP

La Tabla 11 muestra las concentraciones de metales presentes en el polvo de desechos electrónicos obtenido por ICP en un gramo de muestra, siendo el contenido de Ag 0.05 %, Au 0.04 % y Pt 0.0043 %, mientras que los metales tales como Cu, Ni, Zn y Sn eran de 97.64 %, 0.9 %, 0.83 % y 0.53 %, respectivamente. Estos resultados confirman que los metales preciosos están presentes (Au, Ag y Pt) en la muestra de residuos electrónicos. Con ello se demuestra que los residuos electrónicos son una fuente potencial de metales valiosos, debido a la cantidad encontrada en comparación con las cantidades obtenidas por extracción minera que son relativamente menores (es decir, Au 0.000567 %, Ag 0.01 % y Pt 0.0004 %, en un gramo de muestra). Teniendo en cuenta además, factores como el tiempo de extracción, el costo y el impacto ambiental, los depósitos pueden ser mucho mayores.

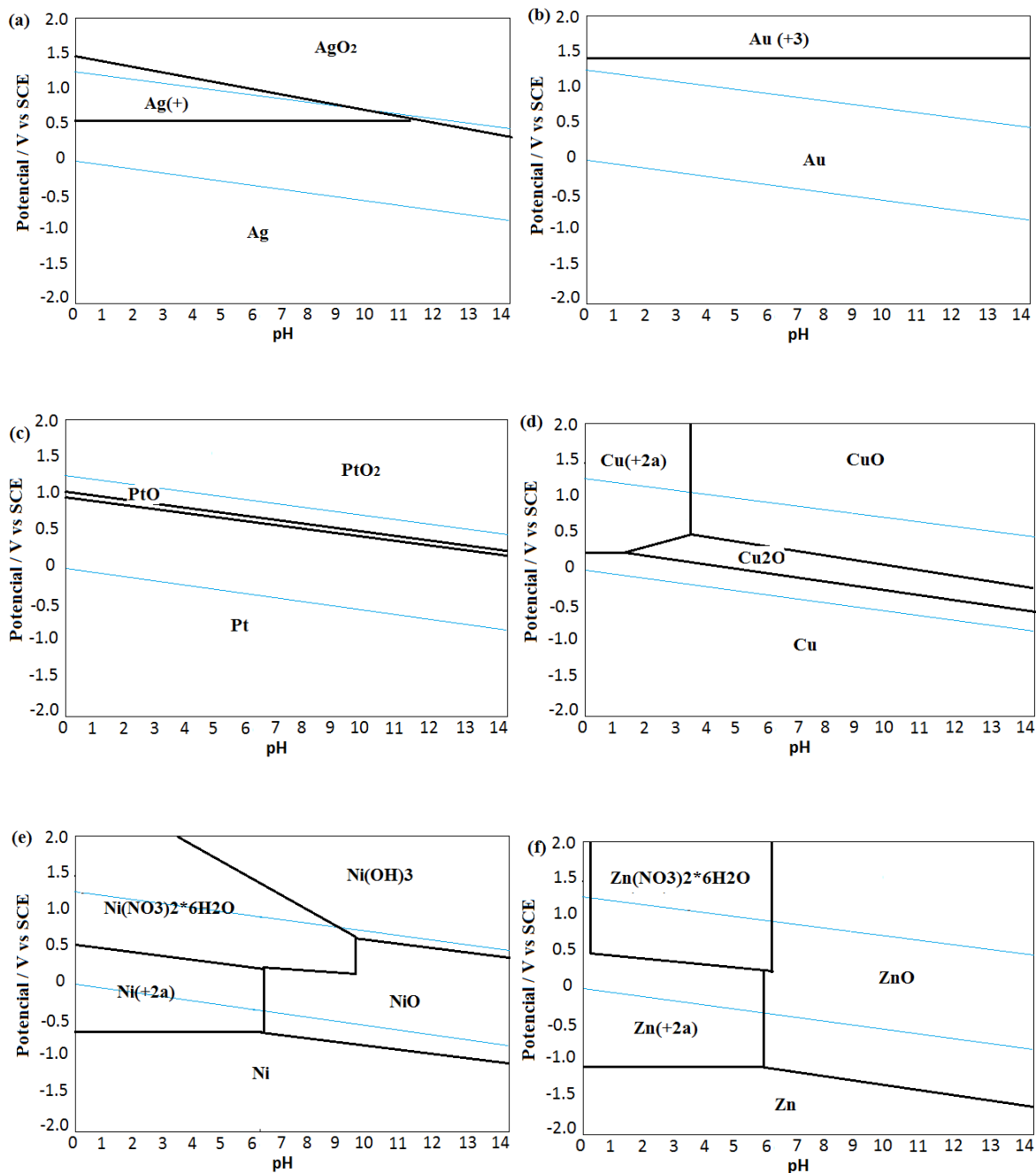
*Tabla 11. Concentraciones de metales obtenidas por ICP a partir de la muestra de residuos electrónicos.*

Elemento	ppm	%
Cu	18324.00	97.64
Ni	168.82	0.90
Zn	155.52	0.83
Ag	9.82	0.05
Au	8.40	0.04
Sn	99.66	0.53
Pt	0.80	0.0043
Total		100

Es necesario realizar una aproximación general sobre el comportamiento de los metales frente al medio electrolítico ( $\text{HNO}_3$ ) y la influencia del campo eléctrico, mediante diagramas de Pourbaix, que nos permita tener disponibles las especies iónicas de los metales inicialmente en solución y posteriormente lograr depositarlas.

### 3.4 Estudio termodinámico de los metales Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Zn y Sn en HNO<sub>3</sub>

La Figura 22 muestra los diagramas de Pourbaix obtenidos para Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Zn y Sn. Se consideraron para su construcción, las concentraciones determinadas por ICP (9.1E-5 M, 4.2E-5 M y 4.1E-6 M), además se consideraron variaciones en la concentración del medio electrolítico (HNO<sub>3</sub>) de 2, 4, 6, 8 y 10 %<sub>v/v</sub>.



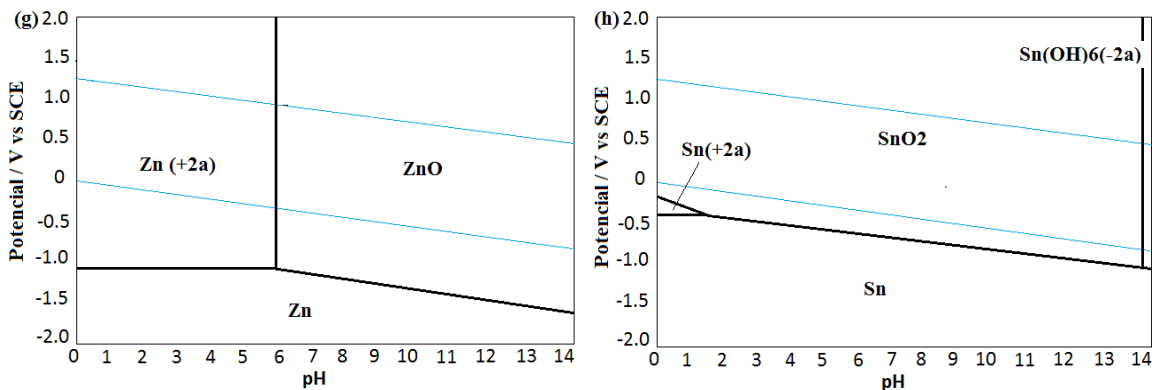
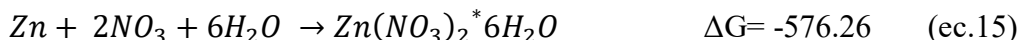
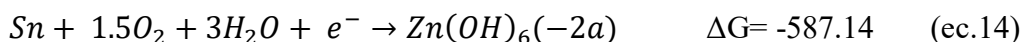


Figura 22. Diagramas de Pourbaix para los sistemas: a)  $[Ag] = 9.1 E-2 \text{ mM}$ , b)  $[Au] = 4.2 E-2 \text{ mM}$  and c)  $[Pt] = 4.1E-3 \text{ mM}$ , en medio de  $\text{HNO}_3$  10 %.

En la Figura 22 se pueden observar los diagramas de Pourbaix obtenidos para los metales analizados contenidos en e-waste. Los metales Ag, Au, Pt, Cu, Ni y Sn no presentaron cambios significativos al cambiar las concentraciones de ácido nítrico. El Zn por otra parte presenta una especie complejada de  $\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$  en un intervalo de potencial de 0.5 V a 2.0 V vs SCE en valores de pH menores de 6 para las concentraciones de ácido de 10, 8 y 6 %  $v/v$ , desapareciendo esta especie al evaluar la concentración de 4 y 2 %  $v/v$  permitiendo ampliar la zona de predominio de la especie iónica  $\text{Zn}^{(+2a)}$ . Este comportamiento sugiere que disminuir la concentración del medio electrolítico podría favorecer a la lixiviación selectiva. Sin embargo esta consideración está sujeta al desempeño no únicamente del Zn en los procesos interfaciales sino también de los demás metales cuyo comportamiento bajo la influencia del campo eléctrico puede generar una competencia en la movilidad de las especies.

La Tabla 12 resume los intervalos bajo los que predominan las especies complejadas, iónicas y metálicas frente al  $\text{HNO}_3$  de los elementos Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Sn y Zn, que provienen de las reacciones asociadas (ec. 13 a 24) debido a la formación de especies iónicas de los metales antes mencionados, que por sus valores de energías libres, tienen una alta posibilidad de ocurrir:





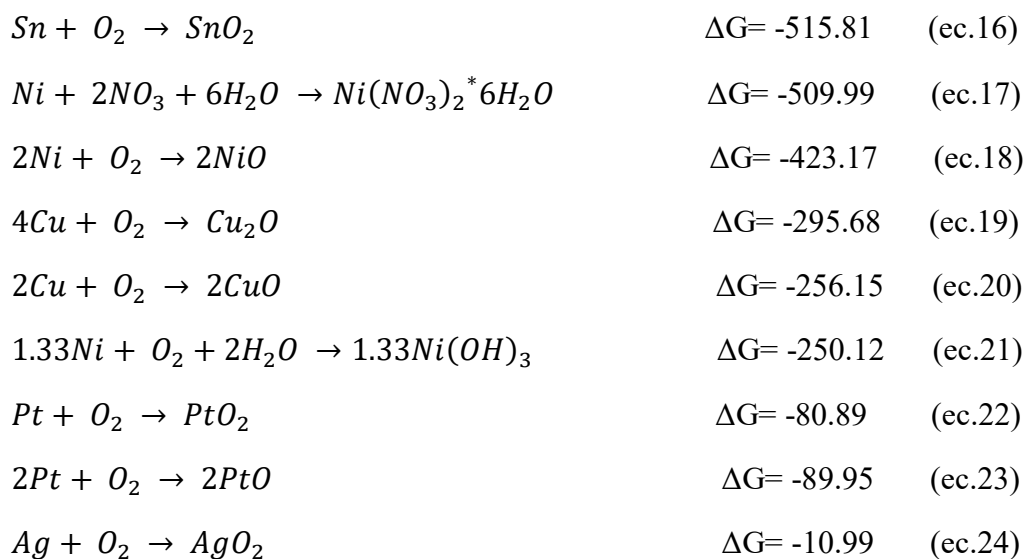


Tabla 12. Comportamiento de las especies complejadas, iónicas y metálicas predominantes frente al  $\text{HNO}_3$

Elemento	Especies	Intervalo $E / V$ vs SCE	Acopla ev. de oxígeno	Especies en otros intervalos de pH
<b>Ag</b> $\text{HNO}_3$ 10%	Ag (+)	0.55 a -1.48	SI después de 1.3V	
	$\text{AgO}_2$	1.48 a 2.0		
<b>Au</b> $\text{HNO}_3$ 10%	Ag	0.5 a -2.0		
	Au(3+)	1.5 a 2.0	SI desde el inicio	
<b>Pt</b> $\text{HNO}_3$ 10%	Au	1.5 a -2.0		
	$\text{PtO}_2$	1.1 a 2.0		
<b>Pt</b> $\text{HNO}_3$ 10%	$\text{PtO}$	0.9 a 1.1		
	Pt	0.9 a -2.0		
<b>Cu</b> $\text{HNO}_3$ 10%	Cu(2+)	0.3 a 2.0	SI después de 1.1V	CuO pH (3.7 a 14)
	Cu	0.3 a -2.0		$\text{Cu}_2\text{O}$ pH (1.7 a 14)
<b>Ni</b> $\text{HNO}_3$ 10%	$\text{Ni}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.5 a 2.0		$\text{Ni}(\text{OH})_3$ pH (4 a 14)
	$\text{Ni}(2+)$	0.5 a -0.5	NO	$\text{NiO}$ pH (6.5 a 14)
<b>Sn</b> $\text{HNO}_3$ 10%	Ni	-0.5 a -2.0		
	$\text{SnO}_2$	-0.5 a 2.0	NO	$\text{Sn}(\text{OH})_6(2-)$ pH 13.8 a 14
<b>Zn</b> $\text{HNO}_3$ 10%	$\text{Sn}(2+)$	-0.3 a -0.5		
	Sn	-0.5 a -2.0		
<b>Zn</b> $\text{HNO}_3$ 10%	$\text{Zn}(\text{NO}_3)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$	0.5 a 2.0		
	$\text{Zn}(2+)$	-1.2 a 0.5	NO	$\text{ZnO}$ pH (6 a 14)
<b>Zn</b> $\text{HNO}_3$ 6%	Zn	-1.2 a -2.0		
	$\text{Zn}(2+)$	-1.2 a 2.0	SI después de 1.2V	$\text{ZnO}$ pH (6 a 14)
<b>Zn</b> $\text{HNO}_3$ 6%	Zn	-1.2 a -2.0		$\text{ZnO}$ pH (6 a 14)

Se puede observar que todos los metales presentan una especie iónica con excepción del Pt. Esto debido a su alta resistividad frente al medio electrolítico. Es posible suponer entonces que el Au (perteneciente a la misma familia en la tabla periódica) comparte esta característica resistiva. Sin embargo el Au alcanza la especie iónica  $\text{Au}^{(+3)}$  por arriba de 1.5 V vs SCE. Este comportamiento indica que el Pt no podría ser recuperado en estas condiciones. La  $\text{Ag}^{(+)}$  por su parte, es obtenible desde 0.55 V vs SCE.

En cuanto a los metales menos nobles se puede observar que el Cu y Ni aparecen en potenciales de entre 0.3 V y desde -0.5 V vs SCE respectivamente, por lo que se espera que sean los de mayor movilidad. Es importante además considerar la gran afinidad de estos metales con el medio electrolítico.

El  $\text{Sn}^{(+)}$  predomina en una pequeña región de potenciales negativos por lo que se esperaría movilidad nula en los procesos interfaciales y que no se lixivie en el medio permaneciendo en su forma metálica. El  $\text{Zn}^{(2+)}$  para 10 %<sub>v/v</sub> predomina entre -1.2 V a 0.5 V vs SCE y aumenta esta región hasta 2.0 V al disminuir la concentración de  $\text{HNO}_3$ .

Cabe destacar que para la recuperación de los metales nobles se tendría acoplada la reacción de evolución de oxígeno desde un inicio para Au, mientras que para Ag se tendría a partir de 1.3 V vs SCE. En lo que a los metales Ni, Sn y Zn respecta no acoplan la reacción de evolución de oxígeno con excepción del Cu a partir de 1.1 V vs SCE y Zn a partir de 1.2 V vs SCE para 4 y 2 %<sub>v/v</sub> de  $\text{HNO}_3$ .

El  $\text{HNO}_3$  como lo menciona los trabajos citados <sup>(44), (45)</sup> puede actuar como acarreador de cargas o catalizar las reacciones de lixiviación debido al carácter auto catalítico del ion nitrato más que a la acidez. Aunque el estudio termodinámico indica que sería favorable disminuir la concentración del medio, es preferible trabajar en una concentración que permita garantizar la movilidad de los metales de interés Ag, Au y Pt por lo cual se decide elegir 10 %<sub>v/v</sub> (pH 1.03) como condición de trabajo para lograr la recuperación selectiva.

En resumen, de acuerdo al estudio termodinámico, se esperaría que en el sistema multielemental de e-waste, se tengan las especies iónicas de los metales en el siguiente orden: Ni y Zn (0 V), Cu (0.3 V), Ag (0.55 V), Au (1.3 V) con ausencia de Sn y Pt. Sin embargo es importante mencionar que esta aproximación teórica, no considera la naturaleza

de los electrodos ni las interacciones entre los metales o el efecto de la naturaleza auto catalítica del ion nitrato. Es por ello que pueden existir desplazamientos en los potenciales de oxidación de los metales.

# Capítulo IV

---

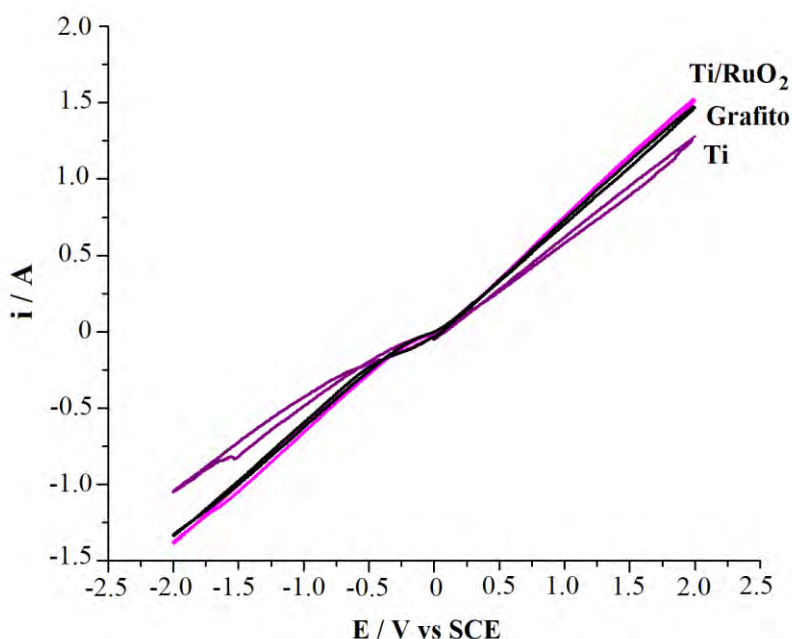
**Lixiviación electroquímica de E-waste**



## CAPÍTULO IV ESTUDIO DE LIXIVIACIÓN DE LOS METALES CONTENIDOS EN E-WASTE (LM)

### 4.1 Selección del arreglo electroquímico para LM

La Figura 23 muestra la respuesta voltamperométrica cuando el barrido es iniciado en dirección anódica en un intervalo de potencial entre 2.0 V a -2.0 V vs SCE con una velocidad de 25 mV/s para la briqueta de e-waste evaluando tres materiales como contraelectrodo: Ti, Ti/RuO<sub>2</sub> y grafito.



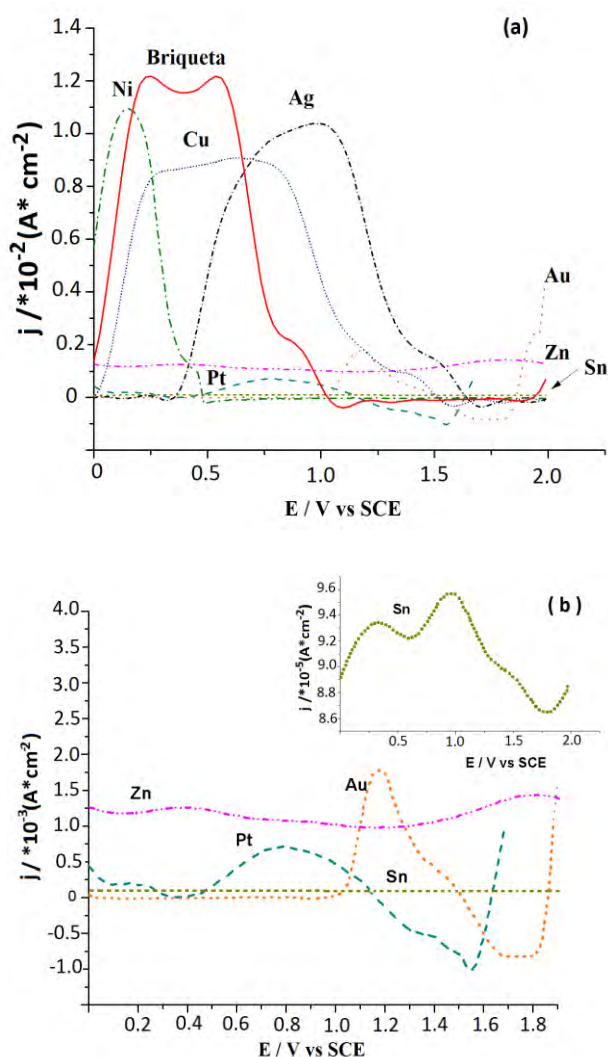
**Figura 23.** Voltamogramas de e-waste empleando tres contraelectrodos: Ti, grafito y Ti-RuO<sub>2</sub>, iniciados en dirección anódica usando 10 % de HNO<sub>3</sub> a una velocidad de 25 mV/s.

En la Figura 23 se puede observar la respuesta del proceso de oxidación con su correspondiente proceso de reducción para los arreglos de electrodos: briqueta/Ti, briqueta/grafito y briqueta/Ti-RuO<sub>2</sub> en intervalos de potencial de 2.0 a -2.0 V vs SCE. Estos procesos son atribuidos a la lixiviación y reducción de los metales contenidos en la briqueta de e-waste. El arreglo que alcanza la mayor corriente de oxidación es el briqueta/Ti-RuO<sub>2</sub> con 1.6 A seguido de briqueta/grafito con 1.55 A y briqueta/Ti con 1.3 A. Una mayor corriente de oxidación revela mayor transformación de los metales de interés, por lo que los resultados indicarían que el mejor arreglo para la lixiviación de los metales sería briqueta/

Ti-RuO<sub>2</sub>. Sin embargo, este contraelectrodo y el de briqueta/grafito se disolvieron en el barrido inverso. Por lo que se decidió trabajar con el arreglo briqueta/Ti, debido a su mejor estabilidad.

#### 4.2 Pruebas de DPV para LM

La Figura 24 (a y b) muestra las curvas de oxidación de los demás metales puros Ag, Au, Ni, Cu, Sn, Zn y de la briqueta de e-waste obtenidas mediante DPV en un intervalo de 0 a 2 V vs SCE. En ellas se encontraron los procesos de oxidación de los metales (resumidos en la Tabla 13).



**Figura 24.** (a) y (b) Curvas voltamperométricas de pulso diferencial de placas de los metales puros de Ag, Au, Cu, Ni, Zn, Sn y briqueta de E-waste en un medio de HNO<sub>3</sub> al 10% en una ventana de potencial de 0 a 2.0 V vs SCE.

**Tabla 13.** Procesos de oxidación obtenidos para los metales Sn, Cu, Zn, Ag, Au y briqueta de e-waste.

Metal	$E_{ox}$ /V vs SCE	$j$ / (A/cm <sup>2</sup> )	Reacción esperada
Ni	0.125V	0.011	$Ni^0 \rightarrow Ni^{2+} + 2e^-$
Sn	0.3	9.2E-5	$Sn^0 \rightarrow Sn^{2+} + 2e^-$
	1.0	9.57E-5	$Sn^{2+} \rightarrow Sn^{4+} + 2e^-$
Cu	0.3	0.0081	$Cu^0 \rightarrow Cu^{2+} + 2e^-$
			$Cu^0 \rightarrow Cu^+ + 2e^-$
Zn	0.4	0.00125	$Zn^0 \rightarrow Zn^{2+} + 2e^-$
Pt	0.8	0.0055	$Pt^0 \rightarrow Pt^{2+} + 2e^-$
Ag	1.0v	0.015	$Ag^0 \rightarrow Ag^{2+} + 2e^-$
Au	1.17V	0.00175	$Au^0 \rightarrow Au^{3+} + 3e^-$
Briqueta	0.22	0.0122	<i>Reacciones acopladas</i>
	0.6	0.0123	

De acuerdo a los potenciales observados para los metales puros (Tabla 13) los metales se oxidan por orden de potencial comenzando con el Ni, Sn, Cu, Zn, Ag y Au. Mientras que en la briqueta de e-waste, las reacciones oxidativas de los diferentes metales se encuentran acopladas. Es importante mencionar que la lixiviación electroquímica multielemental se encuentra limitada por las concentraciones en que los metales están presentes en la briqueta y por las interacciones galvánicas de dichos metales. Estas interacciones provocan desplazamientos en los potenciales en que las oxidaciones se llevan a cabo lo cual afecta directamente a la recuperación selectiva. En los e-waste el Cu es el principal interferente debido a que se encuentra en mayor concentración y a que tiene una gran afinidad con el medio electrolítico de trabajo, por lo que su transformación es predominante. El Sn y Zn específicamente, iniciaron su proceso de oxidación de forma espontánea en el medio de 10 %<sub>v/v</sub> de HNO<sub>3</sub>. Por tal razón, la concentración del medio tuvo que disminuirse a 0.7 %<sub>v/v</sub> y 1 %<sub>v/v</sub> respectivamente. Esto sugiere que en la lixiviación de la briqueta de e-waste sometida a 10 %<sub>v/v</sub> de HNO<sub>3</sub>, no se esperaría lograr la transformación efectiva de dichos metales, pues se pasarían.

Todos los procesos de oxidación de los metales se caracterizaron por un aumento súbito de la corriente anódica atribuido a la lixiviación del metal, para luego descender. Este comportamiento en la corriente anódica, puede ser atribuido a la formación de óxidos en la interface. Excepto por el Au cuya disminución de corriente anódica se debe a que la especie se agotó en la interface. En la curva de DPV de la briqueta parece tenerse una pasivación de la superficie debido a la disminución de la corriente anódica en un potencial



de 0.8V vs SCE antes de 1.17V vs SCE donde se espera el proceso de oxidación del Au. Se tiene la expectativa entonces de que no se pueda lograr la lixiviación de Au o que dicho proceso se encuentra acoplado con los procesos oxidativos de los diferentes metales.

Es necesario caracterizar las soluciones generadas se mediante ICP con el fin de verificar la disolución de los metales.

La Tabla 14 muestra las concentraciones de los metales contenidos en las disoluciones generadas en las pruebas de DPV.

*Tabla 14. Conc. de los metales Ag, Au, Cu, Ni, Zn y Sn de las soluciones generadas mediante DPV en ppm.*

	<b>Metales puros ppm</b>	<b>Briqueta e-waste ppm</b>
Cu	364.4	900.7
Ni	595.7	86
Zn	324.5	42.8
Sn	465.7	66.9
Au	515.5	0.125
Ag	0.22	0.219

Se puede observar que se tienen concentraciones importantes en solución de los metales de interés Ag y Au 515.5 ppm y 0.22 ppm respectivamente. Lo cual verifica que los potenciales anódicos encontrados (Tabla 14) corresponden a los procesos de oxidación en las condiciones que se están trabajando. Por otra parte, en la solución obtenida de la lixiviación del ánodo de E-waste, se puede observar la presencia significativa de Cu (900.7 ppm), lo cual demuestra la inminente interferencia del cobre debido a que se tiene en gran concentración desde la muestra inicial. También se puede observar que contrariamente a lo que se esperaba, el Zn y Sn si se lixivian en el medio electrolítico de HNO<sub>3</sub> al 10 %, esto debido a las interacciones galvánicas que favorecen las condiciones energéticas adecuadas para que la lixiviación de Zn y Sn ocurra antes de que se pasiven. En el Au, también se tiene una desviación del comportamiento esperado ya que sí se logra la lixiviación de Au (0.125 ppm) lo cual indica que su proceso de oxidación se logra antes de 1.17 V vs SCE debido a las interacciones galvánicas ya mencionadas. Por esta razón, para lograr la electrolixiviación selectiva se debe trabajar máximo en este valor de potencial, recordando que se tiene una limitación por la concentración en que el Au se encuentre presente.

### 4.3 Pruebas voltamperométricas para LM

La Figura 25 muestra la respuesta voltamperométrica de un electrodo de trabajo de Au (a) y Pt (b) cuando el barrido de potencial comienza en la dirección anódica, en una solución de  $\text{HNO}_3$  al 10 %<sub>v/v</sub>. El barrido se llevó a cabo en una ventana de potencial entre 1.5 V a -0.5 V vs SCE con una velocidad de 25 mV/s.

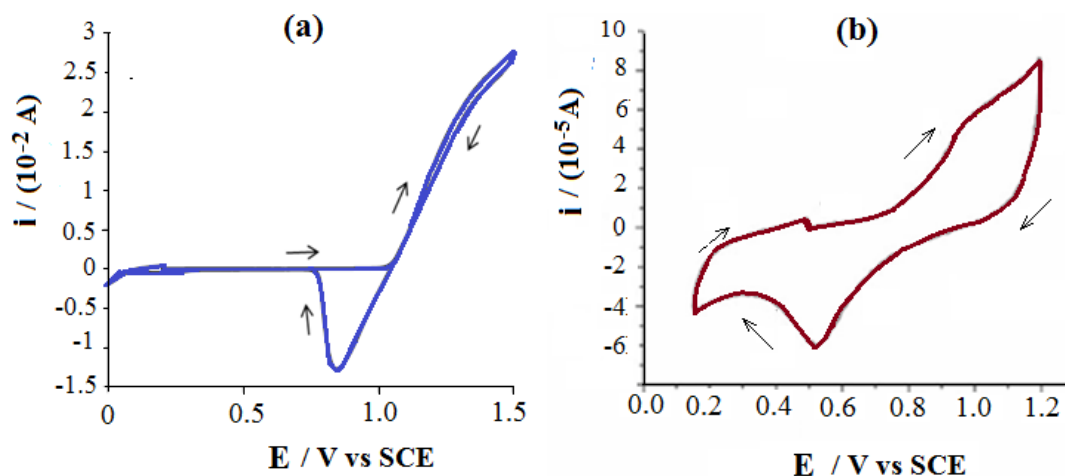


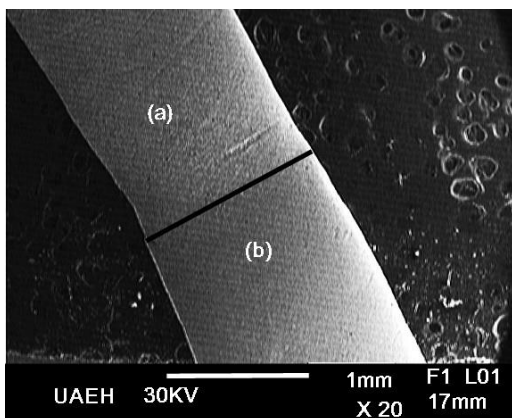
Figura 25. Voltamperogramas cíclicos obtenidos de placas de Au y Pt en  $\text{HNO}_3$  al 10 % pH (1.03)

En el caso del Au, se puede observar en la figura (a) se tiene un proceso de oxidación que inicia a partir de 1.0 V vs SCE y su correspondiente proceso de reducción con un máximo de 0.8 V vs SCE. El proceso de oxidación observado es atribuido a la disolución del Au superficial (es importante recordar que la placa de Au tiene una matriz de Cu). Se puede observar por el diagrama de la figura (b) que el proceso de oxidación de Pt se llevó a cabo en un intervalo de potencial entre 0.8 V y 1.2 V vs SCE, con una corriente de oxidación máxima de 0.085 mA, mientras que su correspondiente proceso de reducción se llevó a cabo a un intervalo de potencial entre 0.6 V a 0.2 V vs SCE. Esto verifica que la lixiviación electroquímica de Pt es posible bajo las condiciones de trabajo.

Se decidió caracterizar la región de la placa de Au mediante SEM-EDS con la finalidad de verificar la disolución del Au superficial.

La Figura 26 muestra la micrografía obtenida por SEM de la placa de Au antes y después del ataque electroquímico mediante la voltamperometría cíclica anterior y la Tabla 15 muestra la composición superficial de dicha placa obtenida por EDS.

*Tabla 15. Composición de la placa antes y después del ataque electroquímico efectuado por la voltamperometría cíclica.*



Elemento	Antes Región (a)	Después Región (b)
Au	85.69	55.86
Cu	0	11.72
Zn	0.44	2.85
Ni	0	2.51
Ag	0.73	13.39

*Figura 26. Placa de Au antes y después del ataque electroquímico efectuado en la voltamperometría cíclica de oxidación.*

Se puede observar que no hay una modificación significativa en la morfología o apariencia de la superficie metálica. Sin embargo, al evaluar la composición mediante EDS de la región (a) y (b) antes y después de atacar la placa electroquímicamente (Tabla 15) se puede observar que inicialmente la placa tenía un contenido de Au superficial de aproximadamente 85.69 %, después de ser atacada, la placa presenta una disminución del Au superficial hasta alcanzar un valor de 55.86 %. Aunque el análisis de EDS es semicuantitativo, permite verificar que es posible la movilidad de las especies de Au en la interface.

Con el fin de identificar los intervalos de potencial en los que se lleva a cabo la lixiviación selectiva de Pt, Au y Ag a partir de briquetas de residuos electrónicos, se evaluó la respuesta voltamperométrica anódica en un intervalo de potencial de 0.2 V a 1.3 V vs SCE (Figura 27).

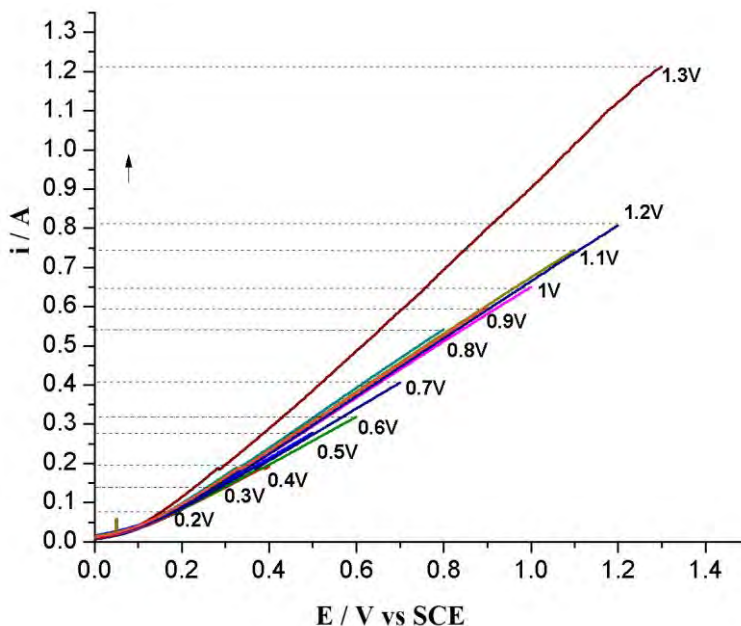


Figura 27. Voltamperométrías lineales obtenidas de la briqueita de e-waste en  $\text{HNO}_3$  al 10%, pH (1.03) con inversiones de potencial de 0.2 V a 1.3 V vs SCE en una velocidad de barrido de 25 mV/s.

En la Figura 27, se puede observar un aumento en la corriente de oxidación en los potenciales anódicos. Este aumento se atribuyó a la lixiviación de los metales presentes en la briqueita como Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Zn y Sn. Sin embargo, debe tenerse en cuenta que a partir de 0.8 V vs SCE que un aumento de la corriente fue ligeramente superior. Este comportamiento se debe a las modificaciones superficiales en la briqueita, atribuibles a un aumento de la superficie debido al desprendimiento de partículas metálicas de las briqueitas, lo que libera nuevos espacios activos; así como a la reacción de evolución del oxígeno. Además, se observó un aumento mayor por encima de 1.2 V vs SCE, probablemente debido a un fenómeno de transpasivación.

Con el fin de obtener datos más precisos sobre los cambios de superficie en la briqueitas y el comportamiento de la lixiviación de metales, también se llevó a cabo un estudio de las respuestas de los transitorios potencioestáticos.

#### 4.4 Pruebas de transitorios potenciostáticos para LM

La Figura 28, muestra las respuestas de los transitorios potenciostáticos en una ventana de potencial entre 0.2 V a 1.2 V en una solución con HNO<sub>3</sub> al 10 %<sub>v/v</sub>).

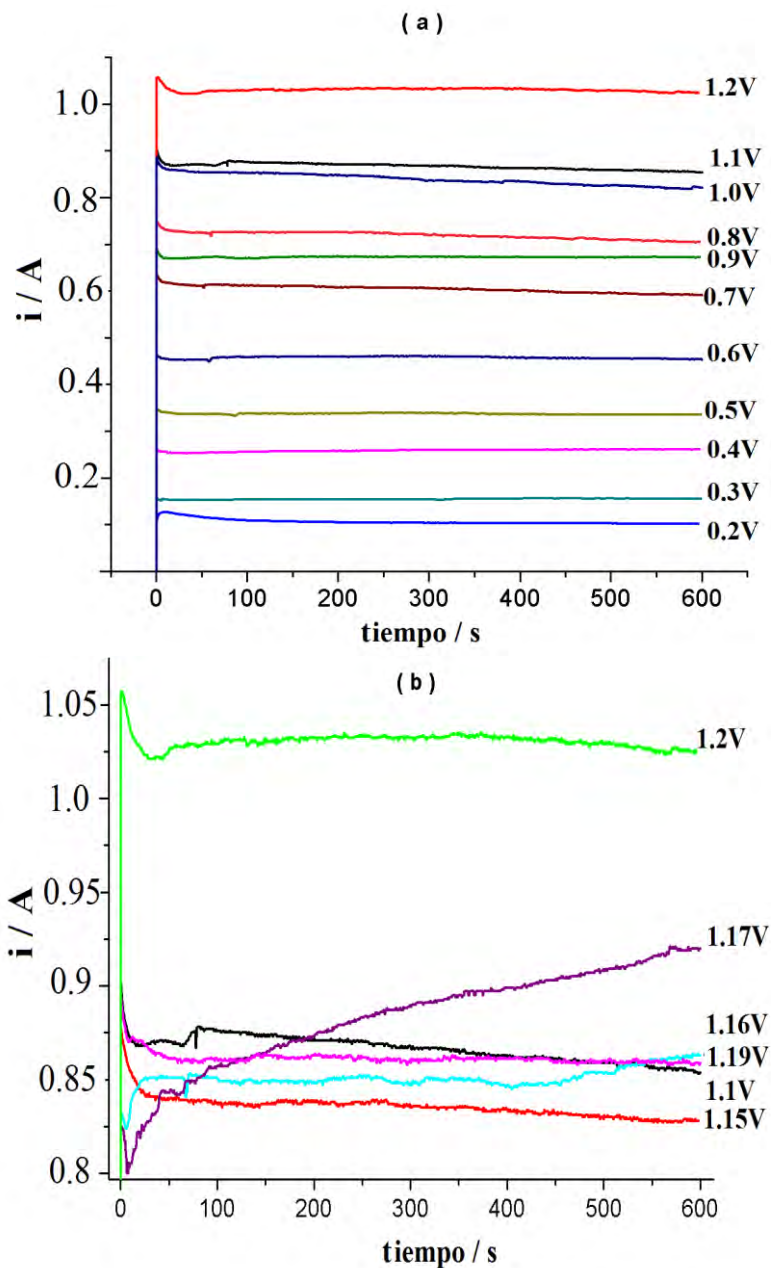


Figura 28. Transitorios potenciostáticos obtenidos de la briqueta de e-waste en HNO<sub>3</sub> al 10%, pH (1.03), imponiendo potenciales de: a) 0.2 V a 1.2 V vs SCE y b) 1.0 V a 1.19 V vs SCE, durante 600s.

En la Figura 28 (a), se puede observar que al aumentar gradualmente el potencial anódico, la corriente de oxidación también aumenta pero por encima de 0.8 V vs SCE los cambios en la corriente son irregulares. Además, un aumento mayor de la corriente ocurre entre 1.1 V y 1.2 V vs SCE. Este hecho fue atribuible a tres contribuciones importantes en el sistema multielemental de desechos electrónicos. Se trata de a) desprendimiento de material debido a que el polvo metálico se compacta sin ningún soporte y mientras se lixivia tiende a separarse de la briqueta, b) la reacción de evolución del oxígeno que se puede observar macroscópicamente por encima de 0.8 V y c) una capa pasiva formación similar a lo que observa Deyab <sup>(54)</sup>. De esta manera, se llevó a cabo un estudio detallado sobre briquetas de basura electrónica en un intervalo de potencial de 1.0 V a 1.2 V, bajo las mismas condiciones de trabajo Figura 28 (b). Se observó un comportamiento irregular en la corriente, con aumento y disminución de la respuesta de los transitorios potenciostáticos, atribuido a la formación de una capa pasiva o a las interacciones galvánicas de los metales.

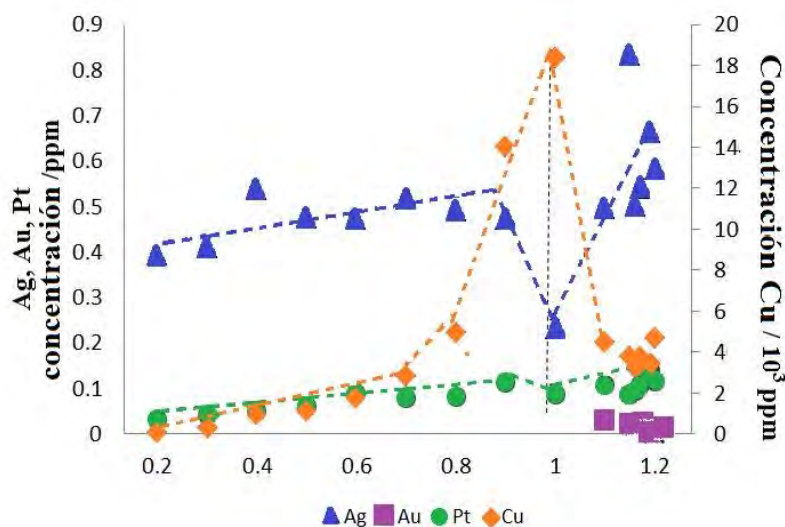
Fu-Rong Xiu <sup>(40)</sup> estableció que el Cu está parcialmente oxidado, probablemente debido a su interacción con el medio. Deyab <sup>(54)</sup> encontró la formación de una capa pasiva en un electrodo de acero al carbono con ácido clorhídrico. En este sistema, descubrió que después de una zona potencial caracterizada por un pico de oxidación donde se lleva a cabo la disolución de iones ferrosos, produce un óxido sólido en la superficie, lo que provoca una disminución de la corriente anódica, indicando generación pasiva de zonas (pasividad parcial) en la superficie del electrodo de trabajo.

Teniendo en cuenta la alta concentración en la que el Cu está presente en el sistema, su alta afinidad con el medio electrolítico y la energía suministrada, es muy probable que la formación de una capa pasiva parcial se produzca sobre la superficie de las briquetas. Para corroborar este hecho, fue necesario caracterizar las soluciones generadas para identificar los metales que están siendo lixiviados en cada potencial impuesto; además de caracterizar la superficie de la briqueta por XRD para verificar la formación de óxidos metálicos.

La Figura 29 muestra las concentraciones obtenidas por ICP de las soluciones generadas en el estudio de transitorios potenciostáticos anterior. Estas concentraciones indican que los metales lixiviados aumentan en la solución a medida que aumenta el potencial anódico. El Cu presenta un comportamiento muy activo de lixiviación de 0.2 V y



un aumento importante de concentración entre 0.8 V y 1.0 V, donde alcanza su valor máximo. Sin embargo a 1.1 V, su lixiviación disminuye drásticamente y es precisamente en este potencial donde el Au comienza a ser lixiviado. Además, se observa que Ag y Pt empiezan a lixiviar desde 0.2 V, pero por encima de 1.1 V y cerca de 1.2 V es donde se alcanza la mayor cantidad, probablemente debido a una menor interferencia de Cu. Los resultados indican que para lograr la lixiviación de Ag, Au y Pt, es necesario trabajar a potenciales por encima de 1.1 V, donde la formación probable de capas pasivas limita la lixiviación de Cu y favorece la lixiviación de metales de los interés. También es importante mencionar que la desviación en el comportamiento de lixiviación de Pt con respecto a lo observado en los diagramas de Pourbaix es probablemente debido a la presencia de otros elementos (Cu, Zn, Ni, Sn, Ag y Au) que favorecen su lixiviación.



**Figura 29.** Concentraciones metálicas obtenidas mediante ICP de las soluciones lixiviadas producidas en las transitorios potencioestáticos.

Para corroborar si existe la formación de alguna capa pasiva, es necesario caracterizar la superficie de la briqueta y de esta manera verificar la formación de óxidos metálicos.

La Figura 30 muestra el difractograma obtenido por XRD a partir de la superficie de briquetas modificadas electroquímicamente a 1.17 V durante el tiempo de electrólisis de 300 s. La concentración de las fases encontradas se presenta en la Tabla 16, donde la mayor concentración de óxidos fue  $\text{NiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{SnO}$ , con 51.4 %, 26.8 % y 17.4 % respectivamente, seguido por  $\text{ZnO}$  y  $\text{AgO}$  con 2.6 % y 1.8 %, respectivamente. Esto



confirma la formación de una capa pasiva por los óxidos de Cu, Ni, Zn, Sn y Ag, lo que limita la lixiviación de Cu y favorece la lixiviación de los metales de interés. Es importante mencionar que no hay óxidos de Au y Pt, ya que posiblemente requieran más energía para su formación.

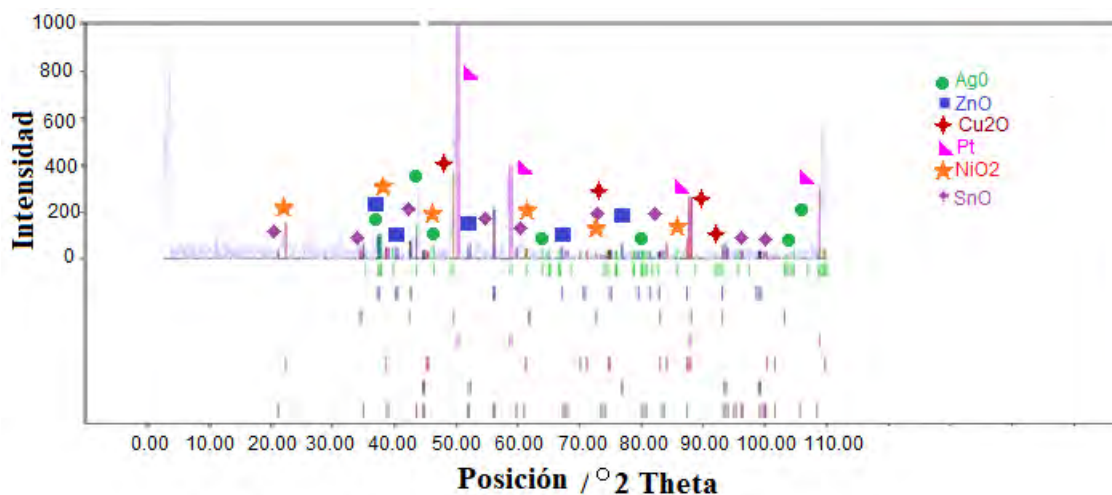
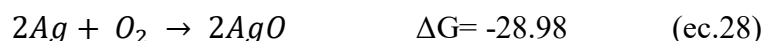


Figura 30. Diffractograma obtenido mediante DRX de la superficie de la briqueta de e-waste modificada electroquímicamente durante 300 s a 1.17 V vs SCE.

Tabla 16. Porcentajes de óxidos metálicos obtenidos en la superficie de la briqueta de e-waste modificada electroquímicamente durante 300 s a 1.17 V vs SCE.

Patron de difracción	Fase	%
96-231-0066	AgO	1.8
96-230-0114	ZnO	2.6
96-901-2141	SnO	17.4
96-900-5770	Cu <sub>2</sub> O	26.8
96-901-6309	NiO <sub>2</sub>	51.4
		100

Se puede atribuir la formación de los óxidos a las reacciones ec. 25 a 28, que por sus valores de energía libre ocurren fácilmente debido a la evolución de oxígeno del medio electrolítico:



Por lo tanto, es pertinente atribuir a la generación de una capa pasiva las diferencias producidas en la corriente anódica durante la lixiviación y la aparición de una zona de potenciales donde se produce selectividad, es decir donde se tiene la menor interferencia de Cu.

# Capítulo V

---

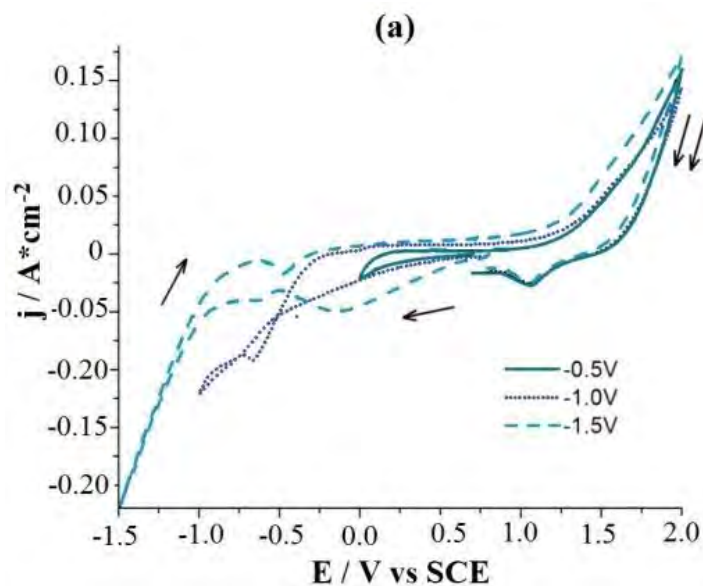
**Depósito electroquímico de E-waste**

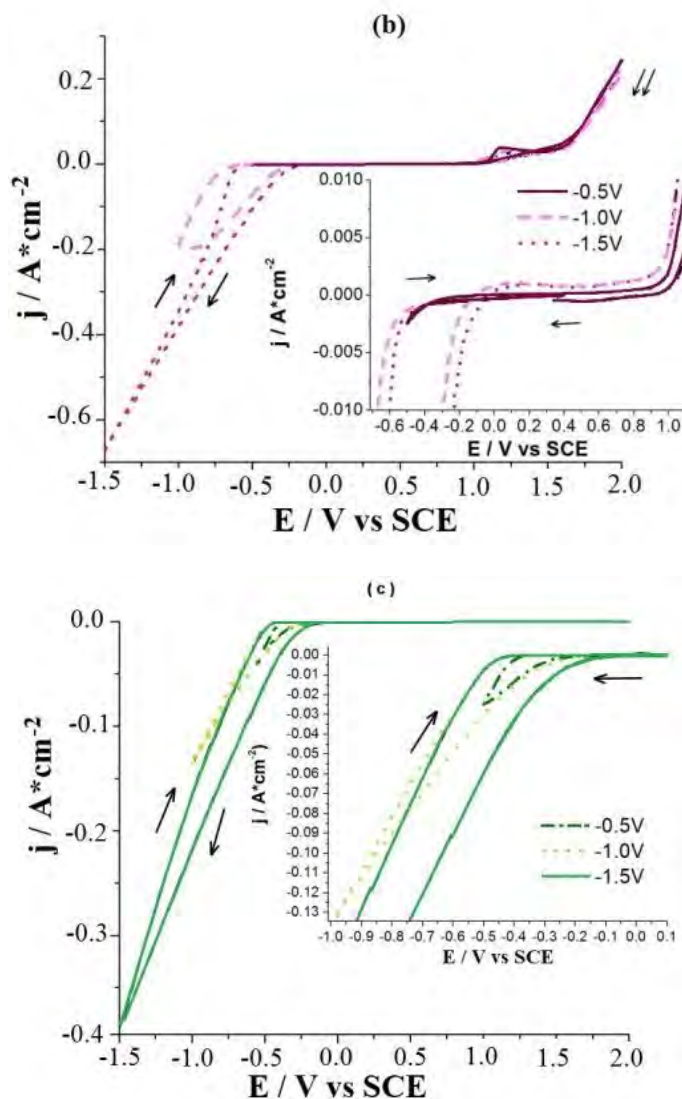


## CAPÍTULO V DEPÓSITO ELECTROQUÍMICO DE METALES E-WASTE (DM)

### 5.1 Selección de arreglo electroquímico para DM

La Figura 31 muestra los voltamperogramas de inversión catódica en un intervalo de -0.5 V a -1.5 V vs SCE de los blancos (solución de medio electrolítico  $\text{HNO}_3$  sin iones metálicos) en una velocidad de barrido de 25 mV/s para electrodos de: a) grafito, b) A304 y c) Ti respectivamente. Puede observarse que en los potenciales de inversión analizados se lleva a cabo el proceso de reducción del medio de  $\text{HNO}_3$  al 10 %, en los tres electrodos estudiados. También se puede observar que el material con mayor densidad de corriente catódica es A304 seguido de Ti y grafito, con un potencial de -0.68 V, -0.37 V y -0.225 V vs SCE respectivamente. Estos resultados indican que la ventana de electroactividad con la menor interferencia del medio es de -0.5 V a 2 V vs SCE. Es importante mencionar que aunque los experimentos con los electrodos de A304 y grafito mostraron gran estabilidad, se oxidaron contaminando la solución ácida durante el barrido inverso. Sin embargo, el electrodo de Ti, probó ser el de mejor desempeño manteniendo su estructura.





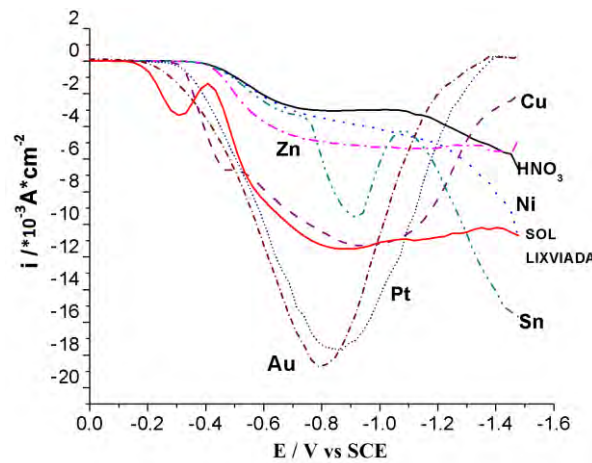
**Figura 31.** Voltamperométrías cíclicas en dirección catódica, usando los electrodos a) grafito, b) A304 y c) Ti, en el medio electrolítico de  $\text{HNO}_3$  (sin iones metálicos). En inversiones de potencial de -0.5 V y -1.0 V, -2.0 V y -0.5 V vs SCE con una velocidad de 25 mV/s.

Los estudios voltamperométricos de inversión catódica en diferentes medios electrolíticos han hecho posible identificar los intervalos de potencial donde se lleva a cabo el depósito de metales preciosos en varios sistemas <sup>(35), (34)</sup>. Por dicha razón se realizan estudios voltamperométricos de inversión catódica usando el electrodo de Ti con la solución lixiviada de e-waste.

## 5.2 Pruebas de DPV para DM

Tener los metales en solución representa una primera aproximación para la recuperación selectiva, sin embargo, se requiere que estos se encuentren en su forma más pura (metálica). Por lo que es necesario llevar a cabo pruebas de depósito selectivo.

La Figura 32 muestra las curvas de reducción obtenidas mediante DPV de soluciones de los metales puros en HNO<sub>3</sub> al 10 %<sub>v/v</sub> y de una solución obtenida de la lixiviación masiva de e-waste. Los potenciales de reducción encontrados de cada proceso se muestran en la Tabla 17.



**Figura 32.** Curvas voltamperométricas de pulso diferencial de soluciones de los metales puros de Ag, Au, Cu, Ni, Zn, Sn y de la lixiviación masiva de e-waste en un medio de HNO<sub>3</sub> al 10 % en una ventana de potencial de 0 a -1.5 V vs SCE.

**Tabla 17.** Procesos de reducción obtenidos para los metales en solución Ag, Au, Sn, Cu, Zn, Ni y la solución obtenida de la lixiviación masiva de e-waste.

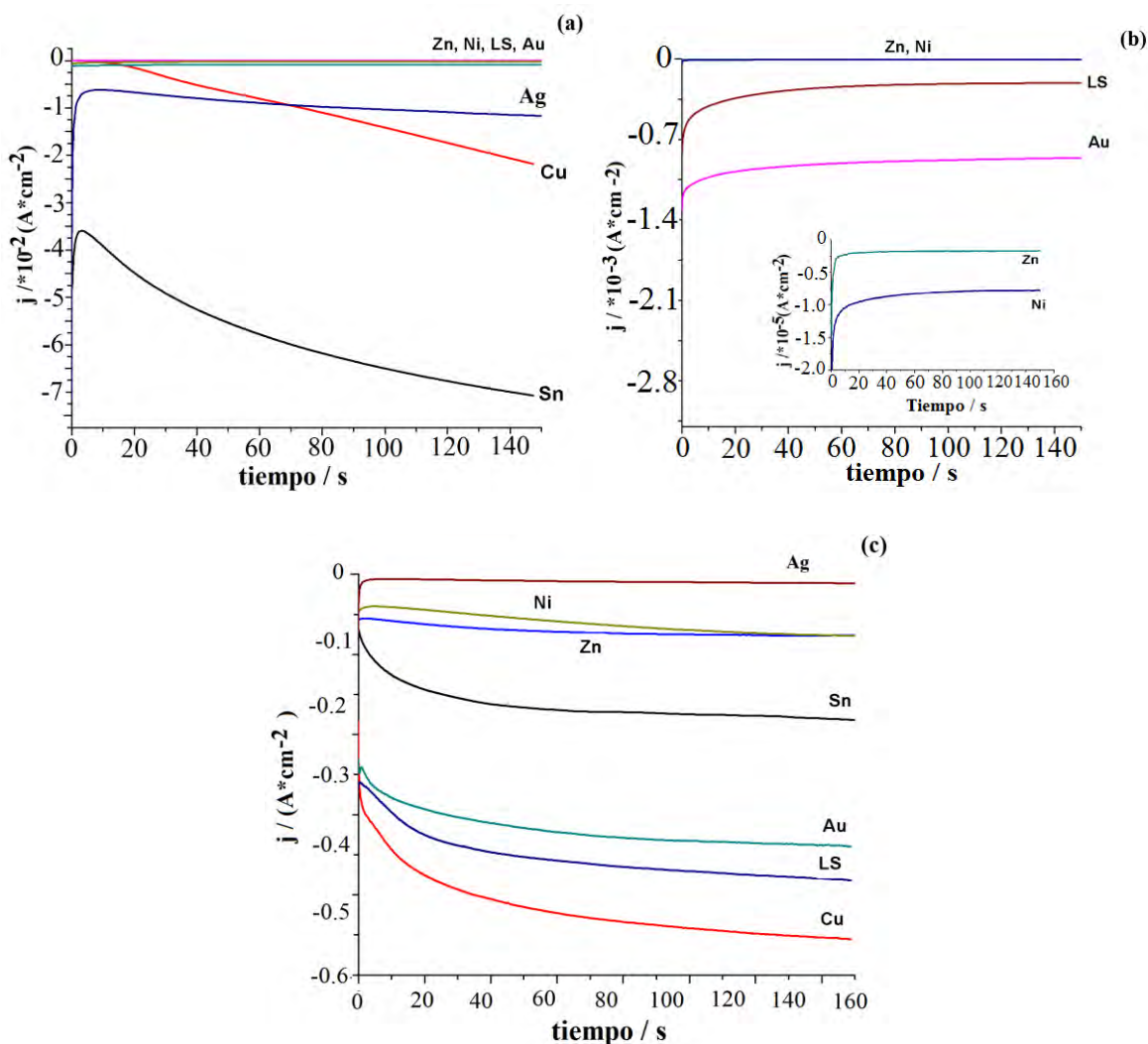
Curva	E <sub>red</sub> /V vs SCE	j / (A*cm <sup>-2</sup> )	Reacciones esperadas
HNO <sub>3</sub>	-0.7	-0.003	H <sup>+</sup> + e <sup>-</sup> → H H <sup>+</sup> + HNO <sub>3</sub> → H <sub>2</sub> O + NO <sub>2</sub> NO <sub>2</sub> + e <sup>-</sup> → NO <sub>2</sub> <sup>-</sup> *[8]
Ni	-0.74	-0.0035	Ni <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ni <sup>0</sup>
Zn	-0.65	-0.0045	Zn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Zn <sup>0</sup>
Sn	-0.9	-0.0089V	Sn <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sn <sup>0</sup> Sn <sup>4+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Sn <sup>2+</sup>
Cu	-0.45	-0.0065	Cu <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cu <sup>0</sup>
	-0.88	-0.011	Cu <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Cu <sup>0</sup>
Au	-0.8	-0.0185	Au <sup>3+</sup> + 3e <sup>-</sup> → Au <sup>0</sup>
Pt	-0.84	-0.0182	Pt <sup>2+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Pt <sup>0</sup>
Ag	-0.9	-0.011	Ag <sup>+</sup> + 2e <sup>-</sup> → Ag <sup>0</sup>
Sol. lixiviada	-0.27	-0.005	Reacciones acopladas
	-0.8	-0.0011	

Se puede observar primeramente en la curva de la solución sin iones metálicos que la reducción del medio se encuentra antes de todos los procesos catódicos de los metales, por lo que se esperaría que la reacción este acoplada en todos los potenciales de reducción por encima de  $-0.4$  V vs SCE. Cabe mencionar que la reducción del medio, da lugar a la formación de nitritos que podrían complejarse con las especies en solución <sup>(45)</sup>.

Todos los metales presentes, muestran procesos de reducción caracterizados por un aumento en la densidad de corriente para luego descender. Este comportamiento en la densidad de corriente es atribuido a la generación de depósitos en la superficie del electrodo de Ti y a la modificación superficial que tiene lugar. Se esperaría entonces que los elementos Cu (dos procesos de reducción), Zn, Ni, Sn, Au y Ag, se depositen en ese orden. Sin embargo, los sistemas multielementales pueden tener desplazamientos en los potenciales de reducción debido a la influencia de los demás metales presentes. La curva de DPV de reducción de la lixiviación masiva de e-waste presenta dos procesos de reducción en  $-0.2$  V y  $-0.75$  V. Otros trabajos <sup>(17), (24), (44)</sup> han demostrado que en el depósito de metales nobles como Ag y Au en presencia de altas concentraciones de Cu como es el caso, se presenta en potenciales menos negativos. Por lo cual, el primer proceso de  $-0.2$  V vs SCE es atribuido al depósito de los metales nobles, mientras que el segundo proceso puede ser atribuido al codepósito de los demás metales. Es necesario aplicar pulsos de mayor tiempo de electrólisis para verificar dichos procesos de depósito.

### 5.3 Pruebas de transitorios potenciostáticos a partir de DPV para DM

La Figura 33 muestra las respuestas de los transitorios potenciostáticos obtenidas de los metales puros en solución y la solución proveniente de la lixiviación masiva de e-waste imponiendo potenciales de (a y b)  $-0.2\text{ V}$  y (c)  $-0.75\text{ V}$  durante 150s.



**Figura 33.** Curvas de transitorios potenciostáticos de soluciones de los metales puros de Ag, Au, Cu, Ni, Zn, Sn y de la lixiviación masiva de e-waste en un medio de  $\text{HNO}_3$  al 10% en potenciales de (a,b)  $-0.2\text{ V}$  y (c)  $-0.75\text{ V}$  durante 150s.

En la figura (a) se puede observar que la respuesta de los transitorios potenciostáticos es distinta para los diferentes metales a pesar de tener la misma concentración. Esto debido a la forma en que cada uno se desempeña frente al medio electrolítico.



Los metales con mayor densidad de corriente son Cu, Ag y Sn con  $-0.025$ ,  $-0.018$  y  $-0.07$   $\text{A}/\text{cm}^2$  respectivamente, lo cual indica que sufren una mayor transformación que el resto de los metales al generarse el depósito debido a que tienen una mayor transferencia de masa. Le siguen el Au, la solución lixiviada, Ni y Zn con densidades de corriente máximas de  $-0.00105$   $\text{A}/\text{cm}^2$ ,  $-0.00003$   $\text{A}/\text{cm}^2$  (figura b),  $-1.5\text{E}^{-5}$   $\text{A}/\text{cm}^2$  y  $-0.25\text{E}^{-5}$   $\text{A}/\text{cm}^2$  respectivamente (ampliación de la figura b). Las densidades de corriente tan bajas del Ni y Zn, sugieren una generación muy leve de depósito, en caso de que se lleven a cabo. El Au, por su parte, presenta una densidad de corriente baja, debido a su naturaleza más noble y a la concentración baja del medio electrolítico. La solución lixiviada presenta una densidad de corriente baja, por lo que probablemente requiera de mayores tiempos de electrólisis o imponer un potencial mayor.

En la figura (c) se puede observar que la respuesta de los transitorios potencioestáticos debida a la imposición del potencial de  $-0.75$  V vs SCE difiere de la presentada en el potencial impuesto de  $-0.2$  V vs SCE. El Cu, Au y la solución lixiviada sufren una mayor transferencia de masa alcanzando densidades de corriente máximas de  $-0.57$ ,  $-0.48$  y  $-0.4$   $\text{A}/\text{cm}^2$  respectivamente. Le siguen el Sn, Zn, Ni y Ag con densidades de corriente de  $-0.25$ ,  $-0.22$ ,  $-0.07$ ,  $-0.07$  y  $-0.02$   $\text{A}/\text{cm}^2$ . Esto indica que al imponer un mayor potencial de reducción se generará una mayor transferencia de masa en la interface. Se debe recordar que en el sistema multielemental, las interacciones galvánicas favorecerán el depósito de alguno de los metales preferentemente. Este estudio comprende una primera aproximación, es necesario emplear una metodología que permita elucidar los intervalos de potencial donde se lleva a cabo el depósito de los metales de interés Ag y Au de manera más clara. Es necesario entonces caracterizar los depósitos obtenidos.

La Tabla 18 presenta las concentraciones de los depósitos generados en las pruebas de los transitorios potencioestáticos anteriores para los metales puros Ag, Au, Sn, Cu, Zn, Ni y la solución obtenida de la lixiviación masiva de e-waste en potenciales de  $-0.2$  V,  $-0.75$  V vs SCE durante 150s.

**Tabla 18.** Conc. de los metales Ag, Au, Sn, Cu, Zn, Ni y la solución obtenida de la lixiviación masiva de e-waste (SL) depositados en los transitorios potenciostáticos de -0.2 V, -0.75 V durante 150 s, expresados en ppm.

	-0.2V	-0.75V	SL (-0.2V)	SL (-0.75V)
Cu	13.42	144	2.568	51.52
Zn	0	0	0	0
Au	10.05	61.302	1.26	5.52
Sn	0.009	0.063	0	0
Ni	0.017	0.064	0.07	0.034
Ag	3.23	0.043	3.5	0.15

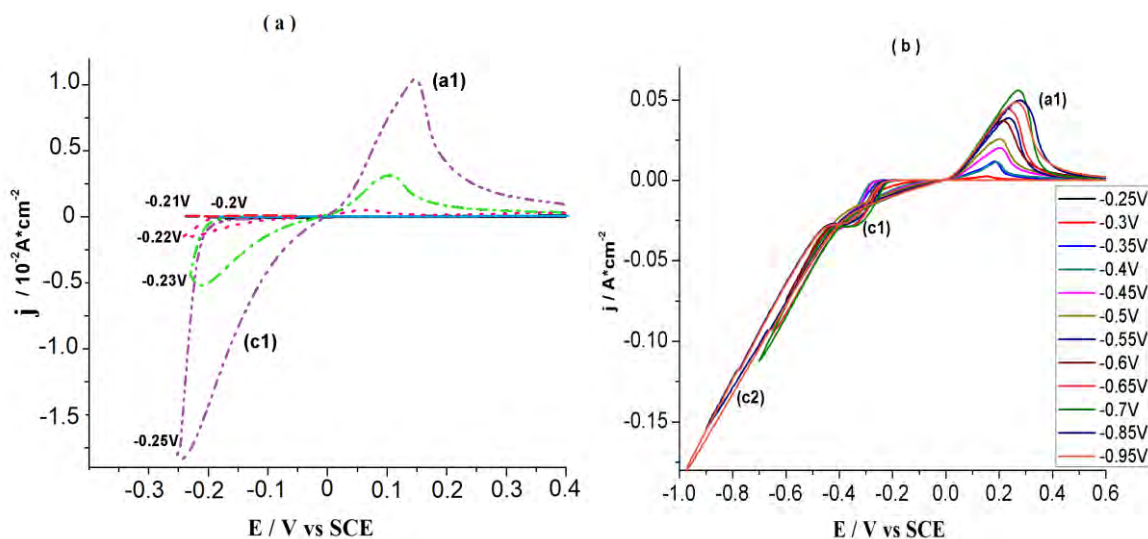
Se puede observar que todos los metales puros Au, Cu, Sn y Ni en el potencial impuesto de -0.2V presentaron un depósito menor que el generado en el potencial impuesto de -0.75V. Excepto el Zn que no presentó ningún depósito de acuerdo a lo que se esperaba en las densidades de corriente catódicas observadas. De la misma forma que Ag tuvo un menor depósito en el potencial de -0.75V de acuerdo al desplazamiento en la densidad de corriente observada. Los metales contenidos en la solución lixiviada presentaron un comportamiento similar, pues no se generó el depósito de Zn y el depósito de Ag disminuyó en -0.75V. La condición de selectividad se estima entonces en -0.2V, donde se logra el depósito de Ag y Au con la menor interferencia del resto de los metales presentes.

#### 5.4 Pruebas voltamperométricas para DM

Algunos autores<sup>(32), (34), (35)</sup> han desarrollado una estrategia eficaz para determinar los intervalos en los que se realiza el depósito selectivo de metales. Esta estrategia experimental permite a los investigadores, mediante mediciones voltamperométricas cíclicas, obtener un potencial de reducción como una función de carga anódica. Los cambios de pendiente se atribuyen a las modificaciones de superficie debido al depósito o codepósito de metales.

La Figura 34 muestra los voltamperogramas iniciados en dirección catódica a intervalos de: a) -0.2 V a -0.25 V, b) -0.25 V a -0.95 V, con una velocidad de barrido de 25 mV/s. En todas las pruebas se utilizó la disposición de electrodos Ti/Ti-RuO<sub>2</sub> y la solución lixiviada de residuos electrónicos. Se puede observar que en todos los voltamperogramas existe un proceso de reducción (c1) que comienza entre 0 V y -0.25 V, atribuido al depósito

de metales. Cuando se invirtió el barrido, aparece un proceso de oxidación (a1) en un intervalo de potencial entre 0.4 V a 0.2 V vs SCE atribuido a la lixiviación de metales depositados durante el barrido directo. También se puede observar que la densidad de corriente de pico de oxidación (a1) aumenta a medida que aumenta el potencial catódico incrementa, debido al aumento de la concentración de especies depositada sobre el electrodo de Ti.



**Figura 34.** Voltamperometrías cíclicas obtenidas de las placas de Ti y la solución lixiviada de e-waste, con inversiones de potencial de: a)-0.2 V a -0.25 V y b) -0.25 V a -0.95 V vs SCE con una velocidad de 25 mV/s.

La Figura 34 (b) muestra que a partir del potencial de inversión de -0.3V vs SCE, los voltamperogramas presentan dos procesos de reducción (c1 y c2) en el intervalo de potencial entre 0 V a -0.4 V y de -0.4 V a -0.9 V, que se atribuyeron al depósito de metales así como a la reducción del medio electrolítico. Además, dos cruces a -0.4 V y -0.3 V pueden verse también en las respuestas voltamperométricas, lo que indica la modificación de la superficie del Ti debido a la formación de nuevos depósitos. La densidad de corriente anódica (pico a1) aumenta a medida que aumenta el potencial de inversión catódica, hasta -0.7 V vs SCE, pero por encima de este potencial disminuye la densidad de corriente del pico a1, debido al acoplamiento de la reacción de evolución del hidrógeno en el proceso de reducción c2.

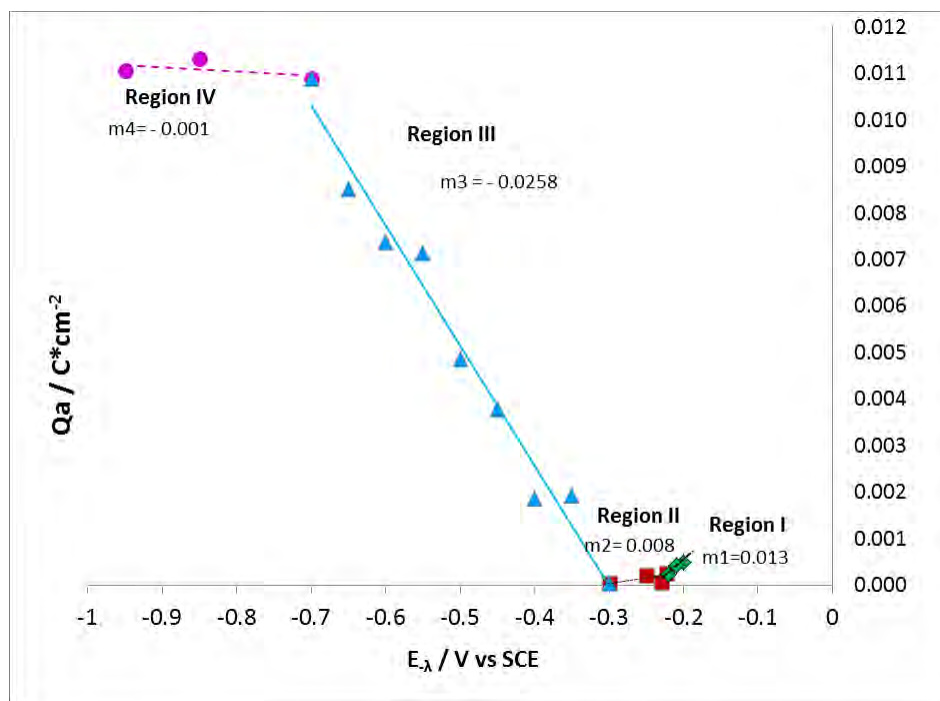
También se observó que se produjo un desplazamiento del pico de oxidación a1 hacia valores más positivos, lo cual es característico de la redisolución de los codepósitos. Por lo

tanto, con el fin de elucidar los potenciales concluyentes donde se realizan depósitos y codepósitos de Ag, Au y Pt en presencia de Cu, Ni, Zn y Sn, se establece la carga anódica en función del potencial de inversión catódica.

#### 5.4.1 Análisis de la carga anódica $Q_a$ en función del potencial de reducción

La Figura 35 muestra la gráfica de cargas anódicas como la función de potencial de inversión catódica ( $E_{-}$ ), donde se muestran cuatro regiones de potenciales con diferentes pendientes. La región I va de -0.2 V a -0.22 V, región II de -0.22 V a -0.3 V (la que puede denominarse zona de transición), región III de -0.3V a -0.7V y finalmente región IV de -0.7 V a -0.95 V. Se espera que en cada una de estas regiones de potenciales, se produzca el depósito selectivo de metales contenidos en la solución lixiviada de residuos electrónicos. Además, se pueden observar valores de pendientes positivos ( $m_1 = 0,013$  y  $m_2 = 0,08$ ) en las regiones I y II, que disminuyen a medida que el potencial se vuelve más negativo. Es probable que aquí los depósitos de metales presentes en pequeñas cantidades se hayan realizado debido a menores magnitudes de carga. Valores de pendientes negativas ( $m_3 = -0.0258$  y  $m_4 = -0.0001$ ) se pueden observar en las regiones III y IV, con una carga anódica mayor. Sin embargo, la Región III muestra un aumento significativo en la carga cuando el potencial es más negativo. Este aumento se atribuye al codepósito masivo de alguno de los metales presentes en mayores proporciones como Cu, sobre los metales previamente depositados.

De esta manera los resultados en la Región I pueden atribuirse a los metales preciosos (Ag, Au y Pt). La región II se puede atribuir al codepósito de metales activos (Ni, Zn y Sn) sobre los depósitos de metales anteriores realizados en la región I. La región III se atribuye al codepósito masivo de cobre sobre los metales previamente depositados, lo cual se expresa en un aumento significativo en la carga anódica, mientras que en la región IV el Cu continúa depositándose pero con la reacción acoplada de evolución de hidrógeno.

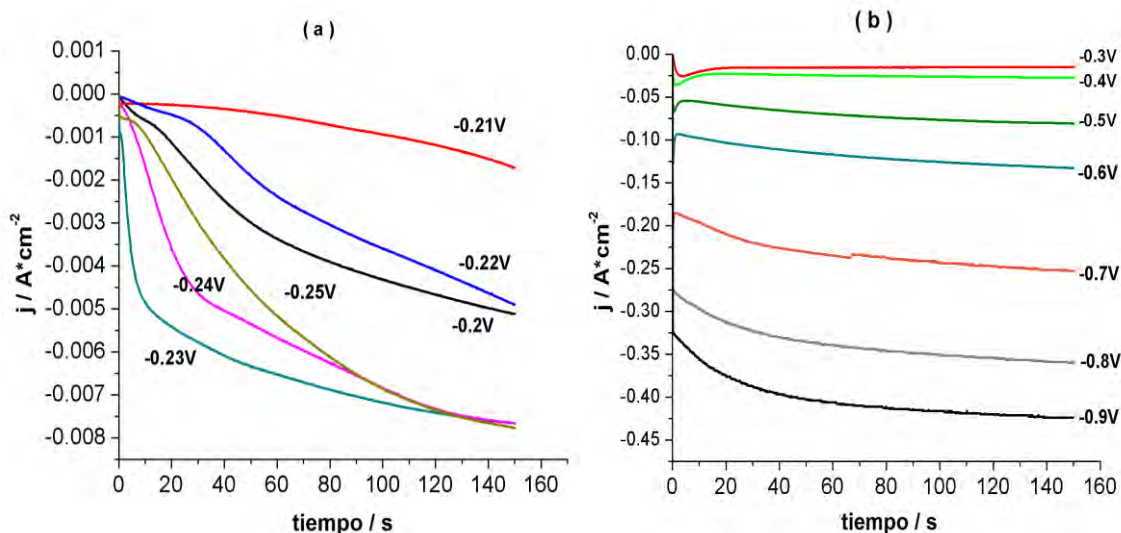


**Figura 35.** Carga anódica  $Q_a$  asociada con el electrodo de Ti de la solución lixiviada, a voltamperometrías de diferentes potenciales de inversión negativos.

Algunos autores han aplicado esta estrategia experimental, sin embargo, han utilizado otros sistemas electrolíticos, menos elementos y soluciones sintéticas, de tal manera que los potenciales de depósito selectivo han mostrado un comportamiento diferente en sus valores de pendientes<sup>(32), (35), (55), (56)</sup>. El comportamiento de las pendientes indica que la cantidad de depósitos de Au, Ag y Pt disminuye, lo que puede atribuirse a la influencia de los elementos Ni, Sn, Zn y Cu contenidos en el sistema sobre el codepósito de metales nobles. En términos del transporte de masa de las especies cabe mencionar que no se tiene un electrolito soporte, por lo que el proceso es controlado por la migración y difusión de especies, lo que hace que disminuya la velocidad de depósito. Aunque este resultado indica que es posible obtener el depósito selectivo de metales de la solución lixiviada, es necesario evaluar los depósitos obtenidos en las cuatro regiones utilizando un análisis de transitorios potencioestáticos.

## 5.5 Estudio de transitorios potenciostáticos para DM

La Figura 36 (a) muestra las respuestas de los transitorios potenciostáticos usando la solución lixiviada de desechos electrónicos cuando se imponen potenciales de -0.2V a -0.3V (Región I y II) durante 150 s. La Figura 36 (b) muestra las respuestas de los transitorios potenciostáticos cuando se imponen potenciales de -0,3 V a -0,9 V (Región III y IV) durante 150 s.



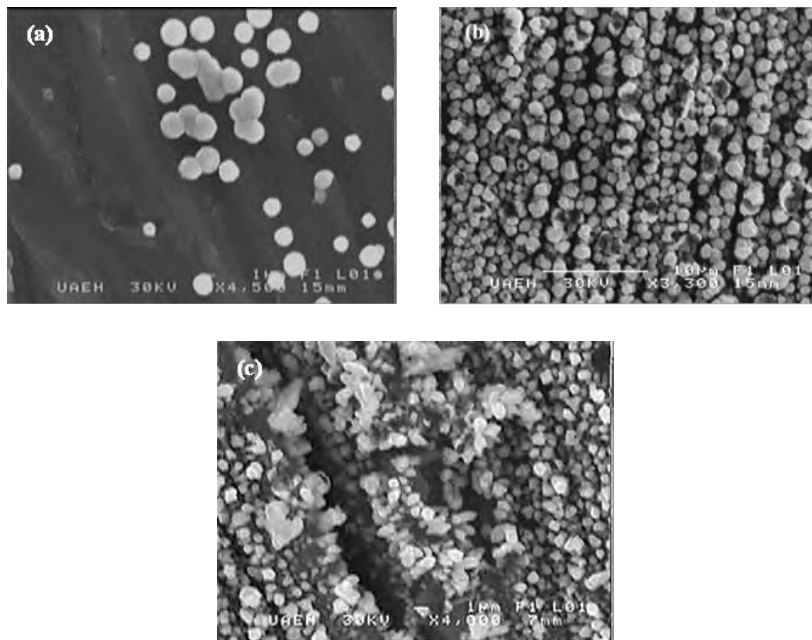
**Figura 36.** Transitorios potenciostáticos obtenidos en la placa de Ti con la solución lixiviada de e-waste en 10% de  $\text{HNO}_3$  pH(1.03), imponiendo potenciales de a) -0.2 V a -0.25 V y b) -0.3 V a -0.9 V vs SCE durante 150s.

En la figura (a) se puede observar que en los potenciales entre -0.2 V y -0.25 V, la corriente catódica no aumentan gradualmente, lo que se atribuye a depósitos de metales preciosos (Au, Pt, Ag) con la interferencia de algunos metales activos (Zn, Ni, Sn y Cu). El depósito resulta en una competencia energética debida a las interacciones galvánicas, que impide que los metales nobles continúen depositándose. Sin embargo, la interferencia de Cu no puede ser completamente evitada, como Reyes-Cruz<sup>(34)</sup> observó. Para potenciales por encima de -0.25 V figura (b) las corrientes catódicas aumentan de forma significativa gradualmente a medida que aumenta el potencial catódico impuesto. Este comportamiento sugiere un depósito de especies de mayor concentración en la solución tal como Cu. Sin embargo, de -0.5 V a -0.9 V el aumento de la corriente de reducción es muy alto, lo que indica que hay suficiente energía para lograr un depósito masivo de Cu, además de la reacción de evolución del hidrógeno.



Por lo tanto, es necesario caracterizar los depósitos obtenidos para definir qué especies se depositan preferentemente en cada región de potenciales.

La Figura 37 muestra las micrográficas de los depósitos obtenidos de la región (a) I y II con una ampliación de 4500X, (b) la región III con una ampliación de 3300X y (c) la región IV con una ampliación de 4000X.



**Figura 37.** Imágenes de MEB obtenidas de los depósitos sobre Ti en las regiones a) I y II, b) región III y c) región IV.

Se puede observar que en las regiones I y II, los depósitos crecen como una morfología redonda de forma regular. En la región III esta morfología prevalece, pero continúa creciendo, mientras que en la región IV los depósitos crecen amorfos y desordenados, lo que se debe a una gran tasa de depósito lograda por el sistema.

La Tabla 19 muestra las concentraciones de los metales depositados en las cuatro regiones de potenciales obtenidas mediante EDS. Las cuales se obtuvieron barriendo 9 áreas de la superficie del electrodo Ti, obteniendo de este modo un promedio de concentraciones de los metales depositados en cada región potencial impuesto.

**Tabla 19.** Porcentaje de metales contenidos en los depósitos obtenidos en cada región de potencial mediante MEB-EDS.

E(V) Element%	Region I			Region II				Region III						Region IV				
	-0.2	-0.21	-0.22	-0.23	-0.24	-0.25	-0.3	-0.4	-0.45	-0.46	-0.47	-0.48	-0.49	-0.5	-0.6	-0.7	-0.8	-0.9
<b>Pt</b>	24.3	13.7	20.3	3.7	0.5	21.0	1.0	1.3	1.2	1.0	1.3	0.8	1.4	0.6	1.2	0.6	1.3	1.3
<b>Au</b>	31.3	4.88	10.7	14.5	0.8	23.3	0.7	0.7	1.1	3.3	2.1	2.0	2.0	1.9	0.9	0.4	0.6	1.3
<b>Ag</b>	13.7	32.2	16.8	19.2	1.8	19.7	1.2	2.2	0.5	1.9	0.5	1.8	1.7	1.3	0.5	1.0	0.4	0.9
<b>Cu</b>	0.0	12.9	16.4	49.2	94.6	0.4	95.3	93.6	96.4	91.1	93.2	92.5	92.8	94.2	96.1	95.8	96.4	95.9
<b>Zn</b>	2.9	4.30	2.4	0.6	0.3	14.7	0.1	0.4	0.0	0.0	1.2	0.5	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
<b>Ni</b>	9.2	18.2	10.8	9.6	0.7	7.0	0.5	1.2	0.2	0.6	1.5	2.6	1.2	0.7	0.6	1.4	0.4	0.3
<b>Sn</b>	18.5	13.8	23.4	3.2	1.4	13.9	1.1	0.5	0.6	1.0	0.1	0.6	0.9	1.1	0.7	0.8	0.3	0.3

Se pudo observar que a  $-0.2$  V se obtuvo una mayor concentración de metales preciosos depositados (Au, Pt y Ag), con menor interferencia de Cu. Desde  $-0.21$  V a  $-0.22$  V una pequeña cantidad de Cu comienza a depositarse. Esto confirma que en la región I hay una zona de potenciales donde puede ocurrir el depósito selectivo de los metales de interés, con la menor interferencia de Cu. A potenciales entre  $-0.23$  V a  $-0.3$  V vs SCE, correspondiente a la región II, se puede observar que no hay tendencia en la cantidad de metales depositados debido a las interacciones galvánicas generadas entre ellos. Sin embargo, a  $-0.25$  V, se deposita una mayor concentración de metales preciosos (Au, Pt y Ag), siendo Cu el menos observado. Por encima de  $-0.3$  V, el Cu es la especie predominante y produce depósitos más uniformes y brillantes a medida que aumenta el potencial impuesto.

Estos resultados indican que la zona de potencial donde se puede llevar a cabo la lixiviación selectiva de Ag, Au y Pt a partir de briquetas de e-waste se encuentra partir de  $1.17$  V vs SCE, dicha condición se ve favorecida por la formación de óxidos (capa pasiva) sobre las partículas de e-waste. También es posible el depósito selectivo de metales los metales Au, Pt y Ag sin la cuantiosa interferencia del Cu u otros elementos presentes en  $0.2$  V vs SCE.

Sin embargo, la industria requiere de tecnologías a gran escala, que posibiliten la recuperación masiva de metales. En este sentido, el diseño de reactores es fundamental.



En el diseño se pretende lograr el control de variables como tiempo de residencia, flujo hidrodinámico, control del potencial o corriente (en el caso de reactores electroquímicos). Es necesario entonces trasladar las condiciones energéticas encontradas en pequeña escala hacia un mayor dimensionamiento del reactor electroquímico. El presente trabajo se orienta al diseño de un reactor para la lixiviación selectiva, ya que es un área de oportunidad para la investigación científica. Para ello se emplean herramientas analíticas como la simulación con el método de elemento finito y se realiza la validación experimental de los resultados. Bajo dicho propósito, se propone un reactor que disminuya las operaciones unitarias como lo es la compresión de los e-waste (técnica empleada para la fabricación de las briquetas) y que además no se requiera agregar sustancias o soportes extras al electrodo de e-waste que puedan encarecer el proceso.

# Capítulo VI

---

**Simulación y validación de un reactor  
electrolixiviador de E-waste**



## CAPÍTULO VI SIMULACIÓN Y VALIDACIÓN DE UN REACTOR ELECTROLIXIVIADOR DE E-WASTE

### 6.1 Simulación del reactor de electrolixiviación

#### 6.1.1 Simulación del efecto: tiempo de electrólisis

La Figura 38 (a, b, c) muestra el efecto de la variación del tiempo de electrólisis en la distribución de concentración y distribución de potencial (d, e y f) de las especies en el reactor electrolixiviador descrito en la metodología (subcapítulo 2.5). Los tiempos fueron de 100 s, 600 s y 1000 s respectivamente, con un potencial impuesto de 0.13 V.

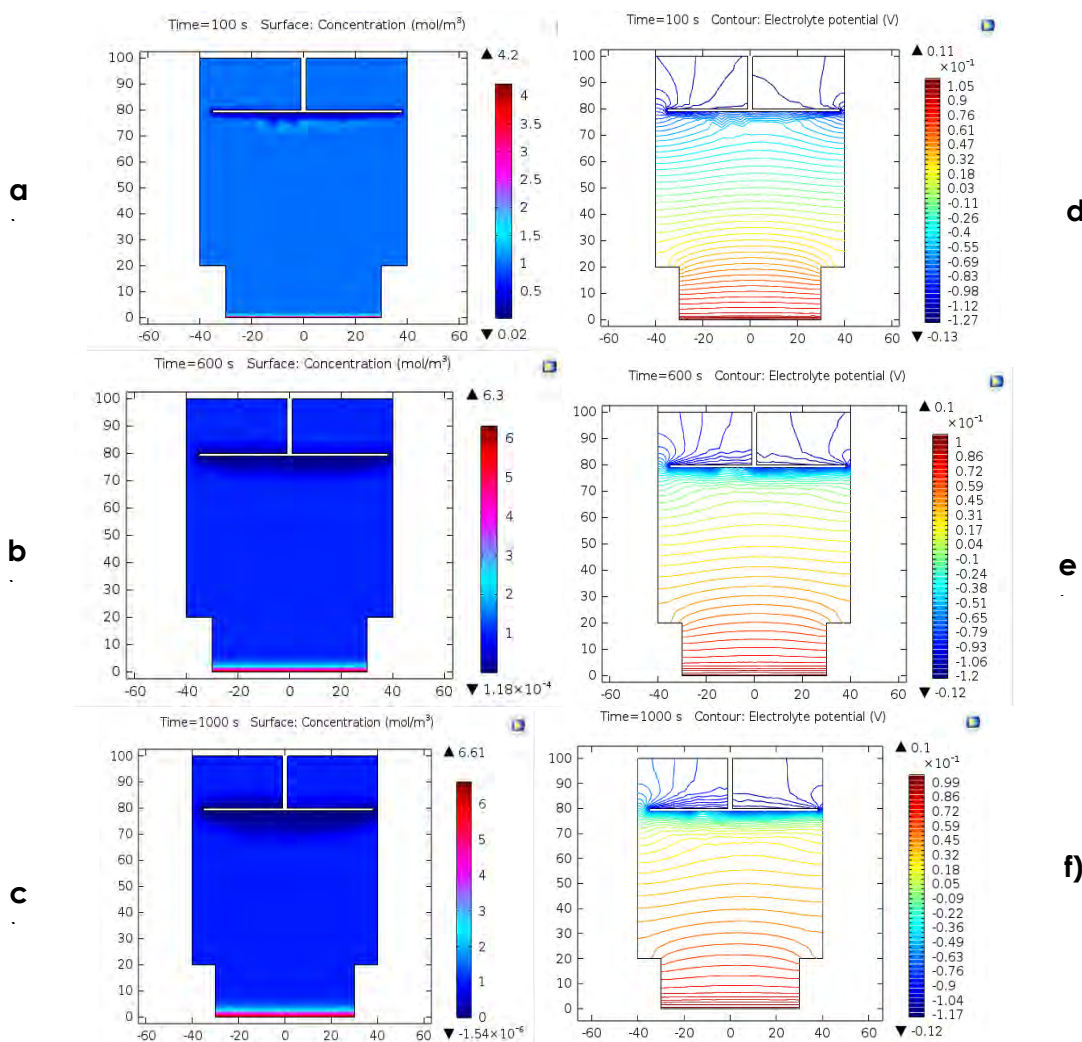


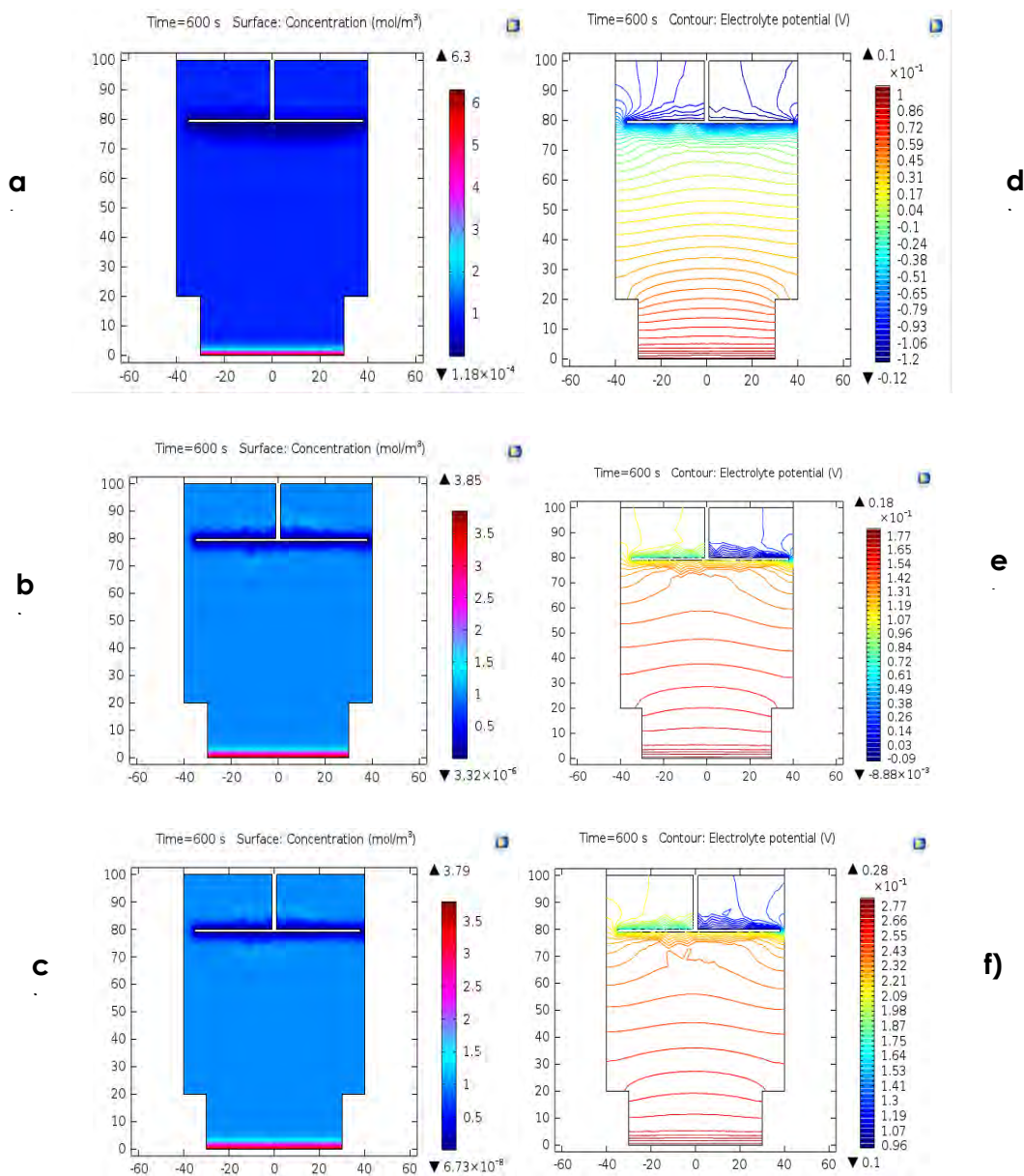
Figura 38. Efecto del tiempo de electrólisis de 100 s, 600 s y 1000 s sobre la distribución de concentración (a, b y c) y la distribución de potencial en el electrolito (d, e y f) con un potencial impuesto de 0.13 V.

En la figura (a), se puede notar que en un tiempo de 100 s, el gradiente de concentración apenas es notorio en el ánodo, mientras que en el cátodo, se puede apreciar el comienzo de un codepósito de Cu. Es importante mencionar, que en los transitorios potenciostáticos de electrólisis en pequeña escala realizadas a 600 s y potenciales desde 0.1 V a 1.2 V vs SCE del capítulo IV se observó también el codepósito de Cu en el contraelectrodo. Esto puede ser atribuido a que se están generando las condiciones termodinámicas adecuadas para que ocurra la reacción espontánea de depósito, considerando que en el cátodo se está efectuando la reacción de reducción. Conforme se aumenta el tiempo de electrólisis, como se puede ver en la figura (b y c) la difusión de los iones lixiviados hacia el medio es mayor, así mismo el depósito en el contraelectrodo, debido a que las especies iónicas continúan migrando/difundiéndose hacia el medio a causa de la lixiviación del ánodo. Del cambio de coloración de azul tenue a intenso en la figura (a) con respecto a (b y c) éste se debe a que en (a) la concentración de iones que han difundido en la solución es menor y que en (b y c) aumenta debido a una mayor lixiviación. En cuanto a la distribución de potencial en el electrolito, a 100 s se puede notar que ésta es homogénea y que la difusión de especies está más próxima al ánodo. En el cátodo, se aprecia que la cara tiene menos líneas de distribución de potencial, lo que indica que el codepósito de Cu es menor con respecto a la cara frontal. Conforme aumenta el tiempo en la figura (e y f), las líneas de distribución de especies se acercan más al cátodo; esto se debe a que se está imponiendo una mayor cantidad de energía y que hay una distribución más homogénea en el electrolito.

Los resultados sugieren que es preferible trabajar en tiempos de electrólisis superiores a los 600 s, sin embargo, es necesario simular otras variables que también afectan la migración/difusión de especies iónicas en la solución.

### *6.1.2 Simulación del efecto: potencial impuesto*

La Figura 39, presenta el efecto sobre la distribución de concentración (a,b,c) y potencial en el electrolito (d, e y f), del potencial impuesto de 0.13 V, 0.2 V y 0.3 V, en un tiempo de electrólisis de 600 s.



**Figura 39.** Efecto del potencial impuesto de 0.13 V, 0.2 V y 0.3 V sobre la concentración (a, b y c) y la distribución de potencial en el electrolito (d, e y f) con un tiempo de electrólisis de 600s

Se puede ver en la Figura 39, que a un potencial impuesto de 0.13 V la difusión de especies es pequeña y que al aumentar el potencial a 0.2 V y 0.3 V hay un importante aumento de la distribución de los iones tanto para el ánodo como para el cátodo. Considerando que el potencial de oxidación estándar para el Cu es de 0.34 V, es evidente que conforme el aumento de potencial se acerca al potencial de oxidación, habrá una mayor lixiviación de la especie. En caso de sobrepasarlo, se esperaría que esta lixiviación aumente, hasta alcanzar las condiciones de corriente límite. Cabe mencionar que no se

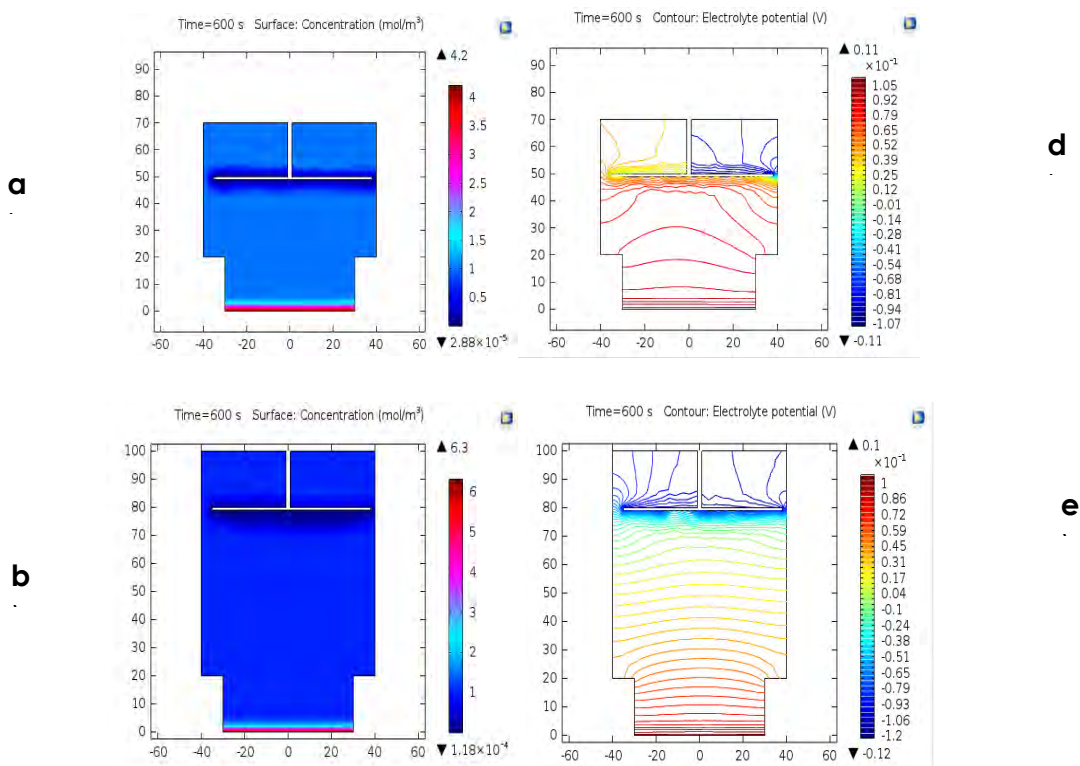


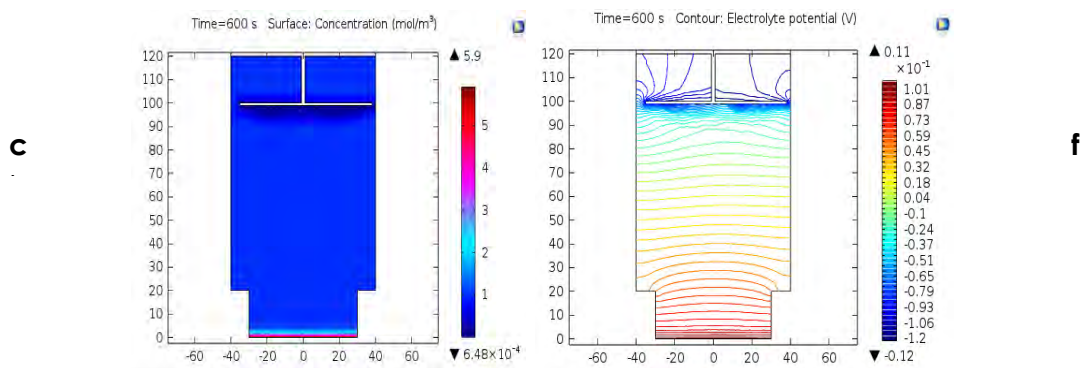
presentan las pruebas realizadas a potenciales mayores, ya que no se lograba la convergencia. Esto sugiere que es necesario aumentar la corriente de intercambio, para poder efectuar la simulación a potenciales mayores. En cuanto a la distribución de potencial en el electrolito, se puede observar que es homogénea en el ánodo para los tres potenciales impuestos, pero que la difusión de especies alcanza al cátodo para los potenciales impuestos de 0.2 V y 0.3 V, además que hay una zona de distribución baja en la parte derecha de la cara posterior. Lo que ocasiona mayor depósito que en potenciales bajos.

Estos resultados indican que a potenciales mayores de 0.13 V se tiene una mayor lixiviación de metales. Es necesario evaluar entonces, el efecto de la distancia entre los electrodos.

### 6.1.3 Simulación del efecto: distancia entre electrodos

La Figura 40, presenta el efecto de la distancia entre los electrodos 50, 80 y 100 mm sobre la concentración (a, b y c) y la distribución del potencial en el electrolito (d,e y f), con un potencial impuesto de 0.13 V y un tiempo de electrólisis de 600 s.





**Figura 40.** Efecto de la distancia entre los electrodos 50, 80 y 100 mm sobre la concentración (a, b y c) y la distribución de potencial en el electrolito (d, e y f) con un tiempo de electrólisis de 600 s y un potencial impuesto de 0.13 V.

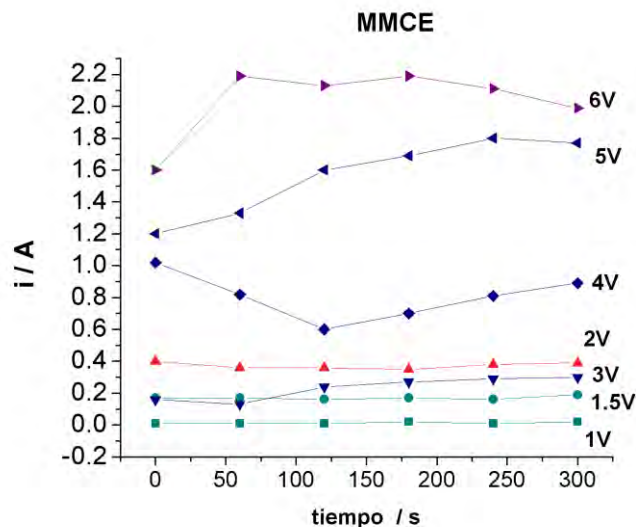
En la figura (a) se puede notar que la distancia de 50 mm, provoca que la lixiviación del ánodo sea mayor y que haya un excesivo depósito en el cátodo. Este comportamiento se confirma con la distribución de potencial en el electrolito, donde las líneas de distribución alcanzan al cátodo predominantemente. Esto se debe a que en una distancia interelectrodo menor, las especies requieren de viajar una menor distancia, por lo que hay una menor resistencia a la migración/difusión. Lo contrario ocurre al aumentar la distancia interelectrodo (b), donde la lixiviación del ánodo es menor, además de que la difusión alcanza al contraelectrodo, pero con menor intensidad, lo que produce menos depósito. Este comportamiento se debe a que una mayor distancia interelectrodo supone una mayor resistencia para la especie que se difunde, por lo que se requeriría de imponer más energía al sistema para tener mayor difusión.

## 6.2 Pruebas experimentales del reactor de electrolixiviación

### 6.2.1 Imposiciones de potencial misma muestra de e-waste (MME)

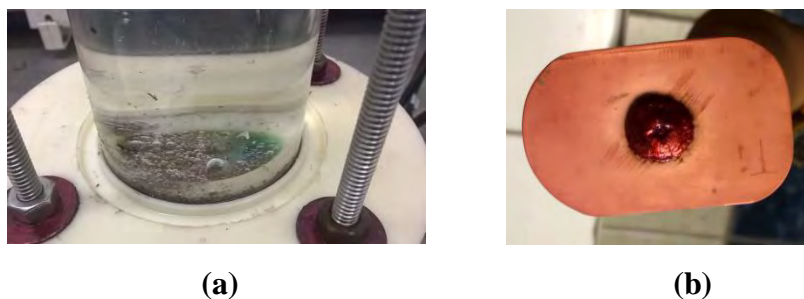
La Figura 41 presenta las curvas de imposición de potencial anódico de 1 V a 6 V durante 300 s en el reactor electrolixiviador, fue utilizada la misma muestra de polvo de e-waste en cada experimento (MME).

Se tiene un incremento progresivo de la corriente conforme aumenta el potencial impuesto, lo que indica una mayor lixiviación de especies, esto es perceptible a simple vista mediante la coloración azul en la solución que se va intensificando debido a la lixiviación de Cu.



**Figura 41.** Potenciales impuestos de 3 V a 6 V sobre el mismo polvo de e-waste durante 300 s.

Al imponer “potenciales bajos” de 1 a 2 V se pudo observar que la coloración en el bulk de la solución se mantuvo transparente. Esto es atribuible a que se tuvo una importante formación de burbujas alrededor de las partículas de e-waste, lo que impide la migración/difusión de especies hacia el seno del líquido (Figura 42a). Las condiciones energéticas son bajas por lo que la lixiviación de los elementos es menor y se puede asumir que se tiene un control predominante por transferencia de carga.



**Figura 42.** Electrolixiviador en potenciales bajos y depósito simultáneo en el contraelectrodo.

Al aumentar el potencial impuesto, se pueden apreciar mayores variaciones en la corriente anódica, esto debido a las interacciones ocasionadas por los diferentes metales presentes. Se tiene una importante interferencia debido a la reacción de evolución de oxígeno que va incrementando conforme aumenta el valor de potencial impuesto.

Al aumentar el potencial hasta 6 V, la coloración azul de la solución se intensifica, debido a que aumenta considerablemente la lixiviación de Cu. La corriente aumenta, no



solo por la lixiviación metálica mayor, sino también por la reacción de evolución de oxígeno que es más violenta.

Por otra parte, en el contraelectrodo, se observa la formación de un depósito simultaneo atribuido principalmente al Cu (Figura 42b), debido a su coloración anaranjada. El depósito aunque es uniforme, es más poroso en potenciales altos, debido a las burbujas de oxígeno ascendentes que interfieren en la cinética de depósito son más grandes y se impactan en la superficie del contraelectrodo con mayor velocidad y continuidad.

El comportamiento en general del sistema de e-waste depende; de la cantidad de energía impuesta en cada experimento, la naturaleza multielemental del polvo de e-waste, donde no existe una distribución realmente homogénea de los metales, además de la predominante presencia de Cu y su facilidad de lixiviación con el medio electrolítico que ocasionan que haya un incremento en la electroactividad del sistema.

Con el fin de observar si este incremento en la energía del sistema, tiende continuar, se realizó una segunda serie de experimentos utilizando el mismo polvo empleado en las pruebas anteriores.

La Figura 43 presenta las curvas de potencial impuesto (MME 2) de 1 V a 6 V durante 300 s empleando el polvo reutilizado de e-waste de las pruebas anteriores (MME).

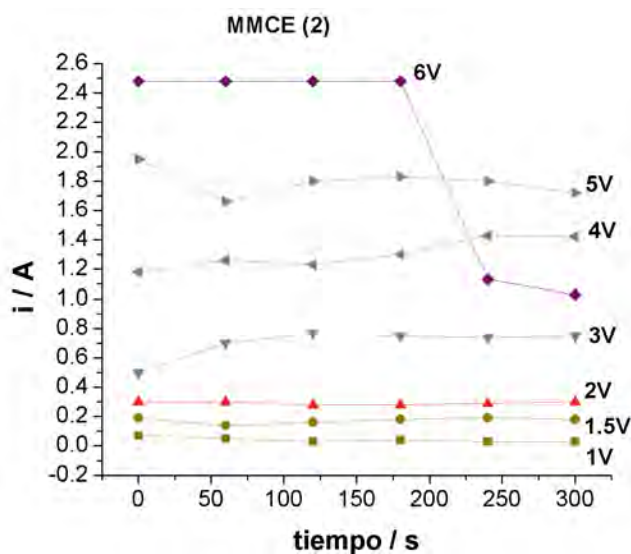


Figura 43. Imposiciones de potencial de 1 V a 6 V en el polvo reutilizado de E-waste, durante 300 s.

Se puede observar un comportamiento similar al encontrado en la primera serie de experimentos. En potenciales bajos de 1 a 2 V se tiene una menor migración/difusión de especies debida a burbujas que atrapan a las partículas. Sin embargo, se tienen corrientes más altas con una tendencia a llegar a la corriente límite con respecto a los experimentos MME. Esto debido al aumento en la electroactividad del sistema. Conforme se aumenta el potencial, las reacciones de evolución de oxígeno y de depósito del contraelectrodo, son más rápidas y el depósito más homogéneo. En el potencial de 6 V se tiene tal cantidad de energía que se pierde por completo el control potestostático del sistema y es la corriente la que comienza a controlar. Es en este cambio, la curva de 6 V registra una disminución de corriente súbita debido a la pérdida de la condición energética. Sin embargo, las reacciones continúan.

La Figura 44 presenta de forma gráfica la relación entre las corrientes encontradas en la primera corrida y la segunda corrida de experimentos. Se puede observar que para todos los potenciales impuestos, se alcanzaron corrientes superiores en la MME 2. Esto indica que se tiene un aumento en la electroactividad del sistema, debido a la modificación superficial de las partículas sufrida en cada experimento. Sin embargo, en el potencial de 2 V la corriente producida es menor con respecto a la segunda corrida. Es precisamente en este potencial donde comienza la transición energética y donde se espera generar la condición de selectividad.

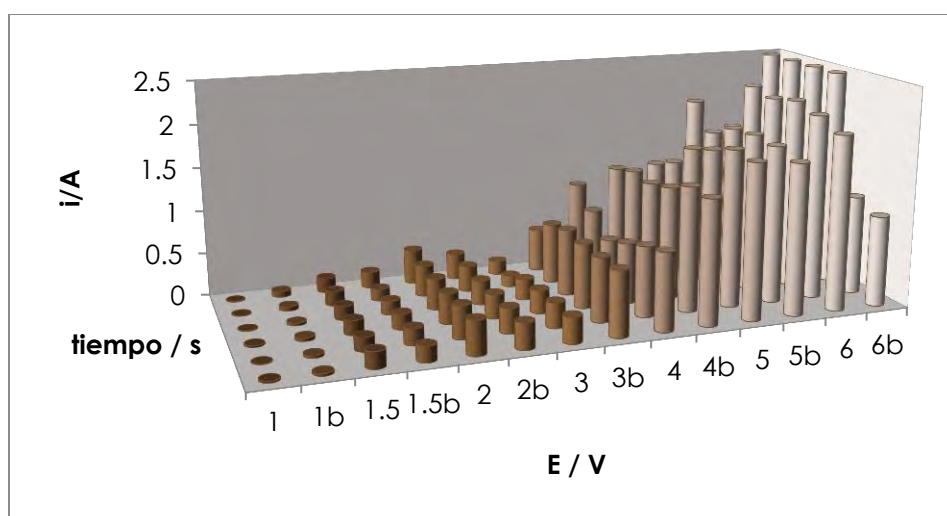


Figura 44. Relación de corrientes encontradas en la primera y segunda serie de experimentos.

Debido a la heterogeneidad del polvo de e-waste y con el fin de evaluar el efecto de las modificaciones superficiales; es necesario realizar experimentos donde el polvo no haya sido atacado electroquímicamente.

### 6.2.2 Imposiciones de potencial muestra nueva de e-waste (MNCE)

La Figura 45 muestra las curvas de los potenciales impuestos de 1 V a 6 V cambiando el polvo en cada experimento. Se puede observar que la tendencia predominante de la corriente, es el aumento, debido a la lixiviación de los metales presentes. Experimentalmente se encontró que se tiene la formación de burbujas alrededor de las partículas de e-waste en todos los potenciales, excepto en 6 V debido a la condición energética alta. La coloración azul debida a la lixiviación de Cu es casi imperceptible a simple vista pero la capa azul en el electrodo es muy evidente en potenciales bajos desde 1 V a 3 V. Lo que sugiere que efectivamente hay una mayor resistencia a la difusión/migración de especies en el polvo que no ha sido modificado superficialmente.

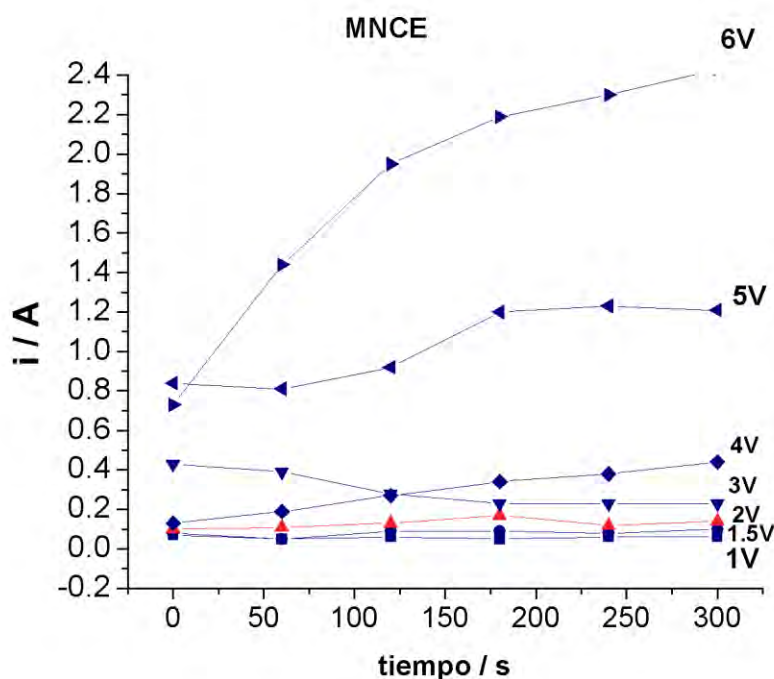


Figura 45 Primera corrida imponiendo potenciales de 1 V a 6 V durante 300 s en polvo de e-waste nuevo por cada experimento.

Con la finalidad de verificar la reproducibilidad de los experimentos, se realizó una segunda serie con polvos nuevos de e-waste por cada experimento.

La Figura 46 muestra las curvas de los potenciales impuestos de 1 V a 6 V cambiando el polvo en cada experimento (MNCE 2), en una segunda corrida de experimentos. El comportamiento es similar las curvas MMCE, sin embargo macroscópicamente no hay un incremento en la velocidad de reacción en cada experimento, como podía observarse en los experimentos MMCE. La reacción de evolución de oxígeno aumento conforme se incrementó el potencial impuesto, mas no con la misma rapidez que en los experimentos MMCE.

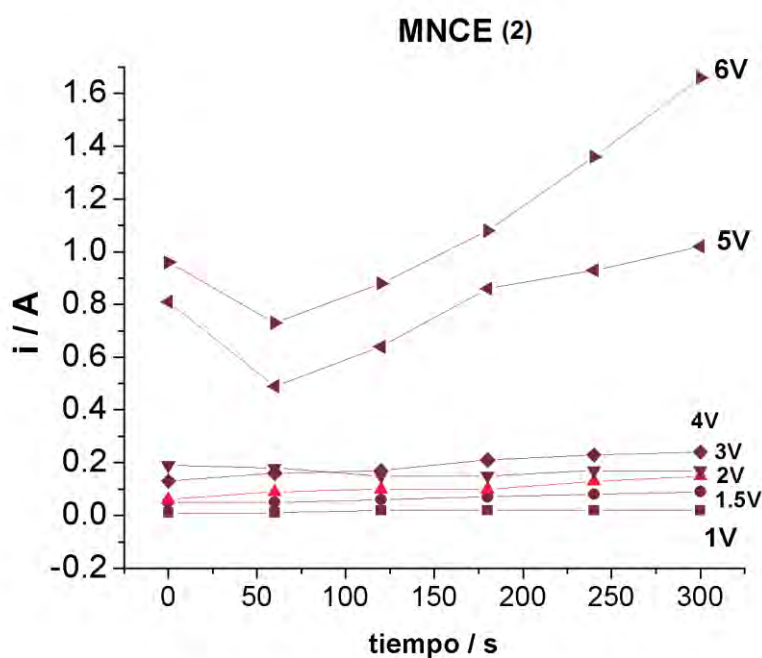
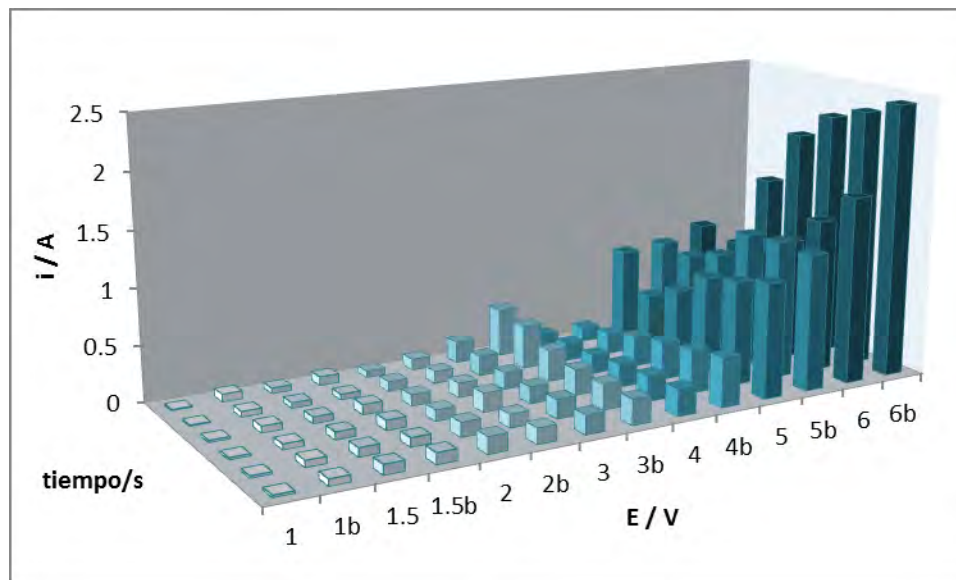


Figura 46. Segunda corrida imponiendo potenciales de 1 V a 6 V durante 300 s en polvo de e-waste nuevo por cada experimento

Las diferencias observadas en los potenciales por encima de los 3 V, ponen en evidencia que la heterogeneidad de la muestra, a pesar de los esfuerzos por homogenizarla, continúa siendo un factor a considerar en los sistemas de e-waste. Sin embargo, la zona de potencial donde se considera se puede encontrar la recuperación selectiva de Ag, Au y Pt, no sufre desplazamientos a pesar de la heterogeneidad de la muestra. Es evidente que el polvo una vez atacado por primera vez, origina un cambio superficial.

La Figura 47 representa gráficamente la relación de corriente entre la primera y segunda serie de experimentos en los potenciales impuestos de 1 V a 6 V sobre los polvos nuevos a 300 s.



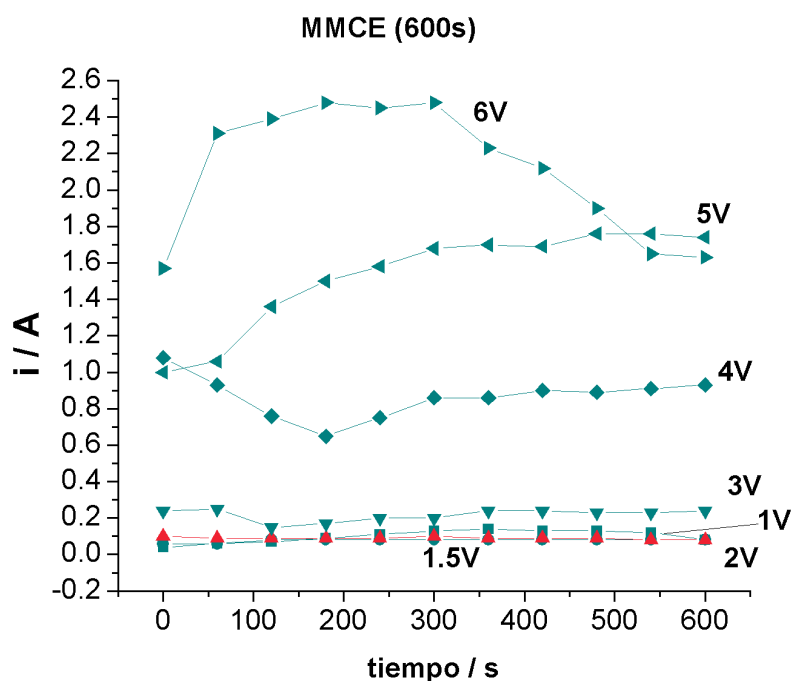
**Figura 47.** Comparación de la corriente de e-waste en potenciales de 1 V a 6 V durante 300 s en la primera y segunda serie de experimentos MNCE.

La segunda serie de experimentos, con respecto a la primera, presenta corrientes mayores. Suponiendo que el estudio se realiza sobre una muestra completamente homogénea, se esperaría que la corriente fuera muy similar en experimentos donde se impone el mismo sobrepotencial. Sin embargo, la muestra de e-waste proviene de una molienda general de desechos electrónicos, muchos de los pines, cables y soldaduras están hechos con un sustrato determinado y recubrimientos de diferente naturaleza. Durante el proceso de electrolixiviación se tienen modificaciones superficiales que van revelando los diferentes sustratos de los que están constituidos algunas de las piezas metálicas, por lo que la heterogeneidad del material es un factor más a considerar. Esto podría suponer que el aumento de corriente en los polvos reutilizados no se debe a un incremento en la electroactividad del sistema, si no a la heterogeneidad de la muestra. Sin embargo, la reacción espontánea que ocurre luego que se rompe el circuito eléctrico también se intensifica al reutilizarse los polvos, mientras que en los polvos nuevos, este efecto no puede notarse.

Es necesario entonces, evaluar el efecto de ampliar el tiempo de electrólisis sobre el proceso de electrolixiviación del polvo de e-waste.

### 6.2.3 Imposiciones de potencial en (MMCE) durante 600s

La Figura 48 presenta los potenciales impuestos de 1 V a 6 V con polvo reutilizado durante 600 s. Se puede observar el incremento progresivo de la corriente anódica conforme aumenta el potencial impuesto.

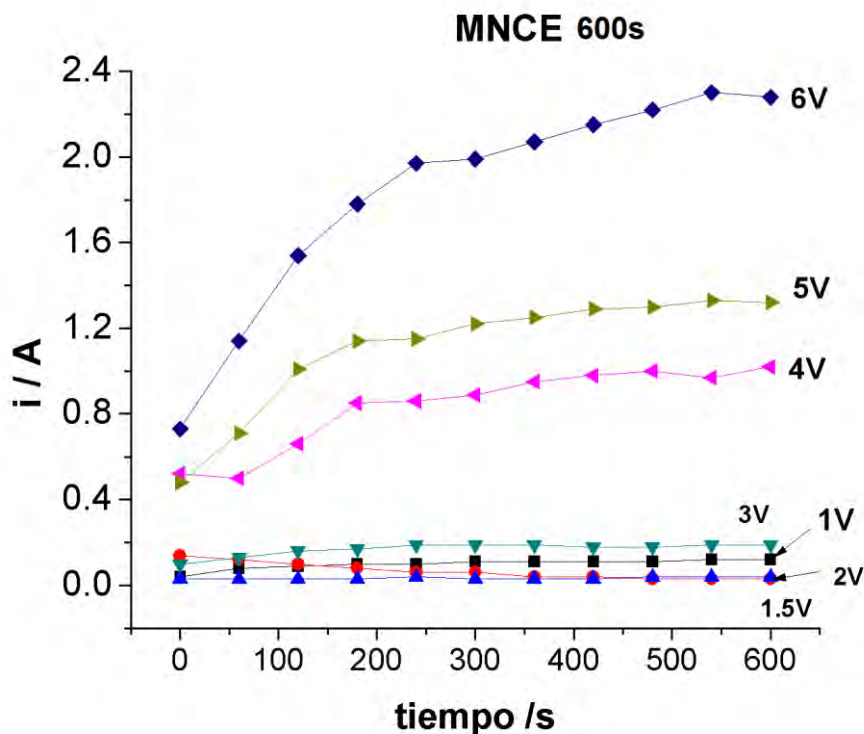


*Figura 48. Curvas de potenciales impuestos de 3 V a 6 V durante 600 s con polvo reutilizado.*

En potenciales de 1 V a 3 V, no se ven diferencias importantes en la corriente anódica con respecto del tiempo. Mientras que en potenciales de 3 V a 5 V la tendencia de la corriente es a aumentar. En el potencial de 6 V, se tiene un descenso de la corriente en 250 s. Este comportamiento es congruente con lo observado en los experimentos de 300 s de polvo reutilizado (MMCE 2). Se tiene tal incremento en la energía del sistema que se pierde el control potencioestático.

#### 6.2.4 Imposiciones de potencial (MNCE) durante 600 s

La Figura 49 presenta las curvas obtenidas de la imposición de potenciales de 3 V a 6 V en polvos nuevos durante 600 s.



*Figura 49. Curvas de potenciales impuestos de 1 V a 6 V durante 600 s con polvo nuevo MNCE.*

Se puede observar que el comportamiento de la corriente presenta la misma tendencia que las pruebas con polvo nuevo de 300 s (MNCE). Conforme aumenta el potencial, la corriente tiende al aumento y a continuar con ese crecimiento.

Es necesario caracterizar las soluciones obtenidas para ver el efecto de los potenciales anódicos impuestos en todos los experimentos realizados.

#### 6.2.5 Caracterización de las soluciones obtenidas en el reactor.

La Figura 50 (a y b) presenta de forma gráfica las concentraciones en ppm de los metales lixiviados obtenidos a partir del polvo de e-waste reutilizado (MMCE y MMCE 2) que se produjeron en la capa cercana al electrodo de trabajo. La figura (c) muestra las



concentraciones de los metales en los depósitos generados en el contraelectrodo retirados mecánicamente.

En la Figura 50 (a) se puede observar que el Cu, presenta una tendencia al aumento, conforme aumenta el potencial anódico impuesto, a partir de 3 V. El resto de los metales, tienen el mismo comportamiento, ya que la modificación superficial de las partículas de e-waste aumenta su lixiviación en cada corrida. Sin embargo, el aumento de la concentración de Cu lixiviado es más significativo, lo cual puede ser atribuido a su predominancia en la muestra inicial. Pero es en 3 V, donde se tiene la menor interferencia de Cu y la lixiviación de los metales Zn, Sn y Ni.

En la Figura 50 (b) se puede observar que el Pt logra lixivarse solo en tres potenciales 1.5 V, 2 V y 6 V. La Ag parece lixivarse en mayor cantidad en condiciones energéticas más altas alcanzando una concentración máxima en la primera serie de experimentos MMCE en 3 V, mientras que el Au, lo hace la primera y segunda serie de experimentos MMCE y MMCE 2. Esta puede ser denominada zona de transición, pues es en este potencial donde inicia la lixiviación masiva de Cu. A partir de dicho potencial el Cu, tiende a predominar sobre el sistema, sumado a la alta concentración en que se encuentra presente.

Ya que las reacciones en el electrodo de trabajo pueden verse limitadas por las transferencias electrónicas que se llevan a cabo en el contra electrodo. Se realiza la caracterización de los depósitos generados en la reacción simultánea.

En la Figura 50 (c) se puede observar que el Cu, Ni, Zn, Sn y Ag alcanzan un valor máximo de depósito en 3 V de 169.6, 0.853, 0.94 y 0.97 ppm respectivamente. Mientras que el Au se mantiene en valores bajos. Luego de 3V, la concentración de los metales disminuye hasta 5 V. En 6 V el Au alcanza un valor máximo. Es evidente que la zona de transición donde comienza la lixiviación masiva de Cu, corresponde también a una zona de potencial en el contraelectrodo donde se genera un importante intercambio de electrones. El depósito producido es irregular debido a que aún se tienen burbujas de la evolución de oxígeno generada en el ánodo que ascienden y se adhieren a la superficie.



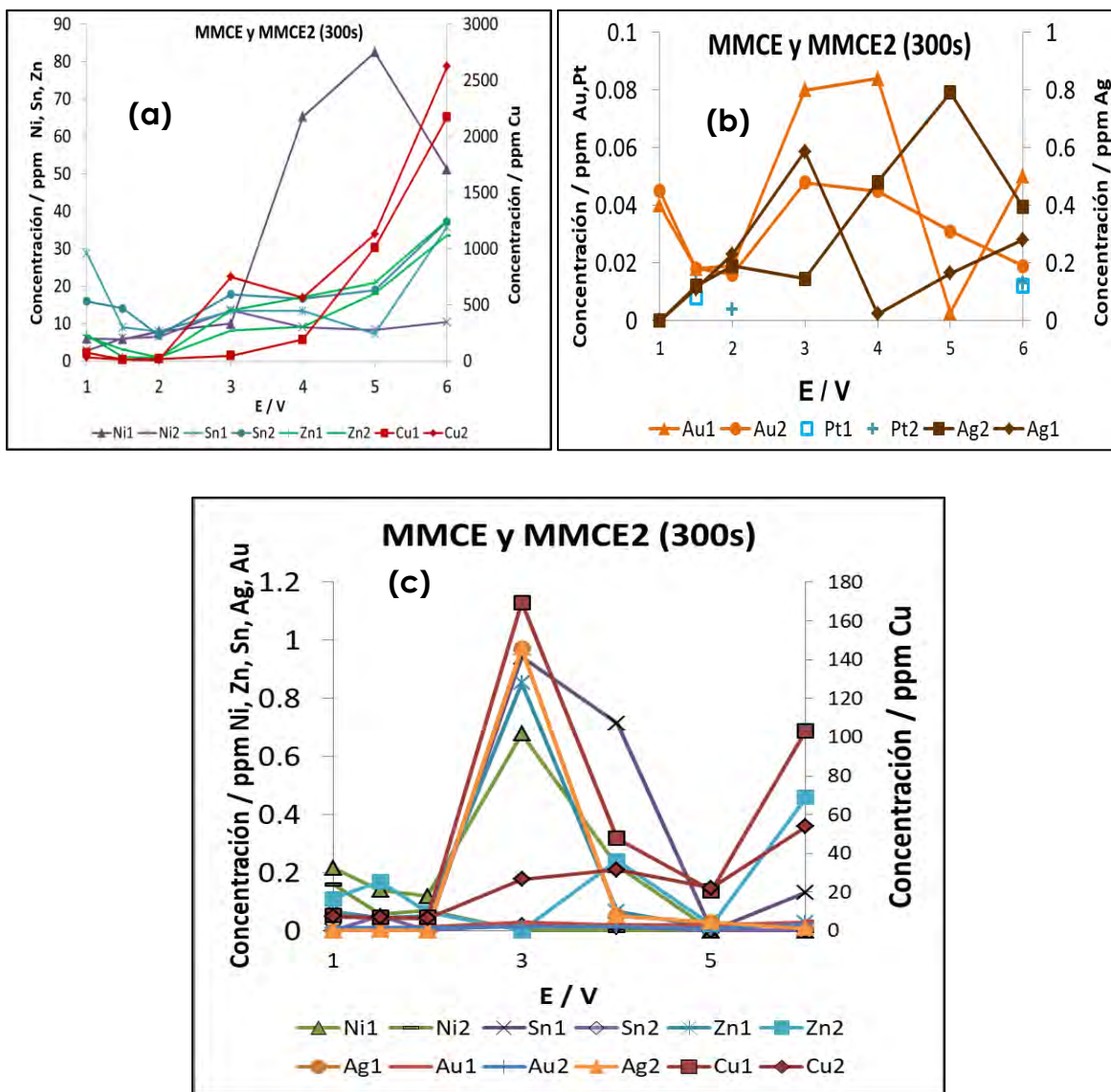


Figura 50. Curvas de potenciales impuestos de 1 V a 6 V durante 300 s con polvo reutilizado (MMCE y MMCE2), (a) Cu, Ni, Sn y Zn, (b) Au, Ag y Pt, (c) depósitos producidos en el CE

La Figura 51 (a y b) presenta de forma gráfica las concentraciones en ppm de los metales lixiviados contenidos en la capa cercana al electrodo de trabajo y (c) la concentración de los depósitos generados en el contraelectrodo utilizando polvo nuevo de e-waste en cada experimento.

En la Figura 51 (a) se puede observar una variabilidad importante del comportamiento de los metales con respecto a lo observado en el polvo reutilizado. Aunque

la tendencia de los metales es a aumentar la cantidad en que son lixiviados conforme aumenta el potencial impuesto, se esperaría que al ser polvo nuevo, no se tuviese demasiada variabilidad entre la primera y segunda corrida de experimentos. Sin embargo, la diferencia es significativa. Esto hace evidente la no homogeneidad de la muestra, debido a que la concentración inicial en que están presentes los metales puede hacer que la transformación sea más evidente. Se puede observar que los metales Ni, Sn y Zn no alcanzan un valor de concentración alto en el potencial de 3 V, por lo que no tienen una tendencia hacia la recuperación selectiva.

El comportamiento de las pruebas de polvo reutilizado y polvo nuevo demuestra que las modificaciones superficiales previas sobre las partículas son determinantes para acelerar la lixiviación de metales y lograr condiciones de selectividad. Se puede observar además que el Cu siempre tendrá el papel de principal interferente, debido a su predominante transformación desde potenciales de 1.5 V a 6 V.

En la Figura 51(b) el comportamiento es muy similar al obtenido en los sistemas con polvo reutilizado, ya que es en el potencial de 3 V donde se tiene un valor máximo de Au y Ag lixiviados, pero no ocurre en las dos series de experimentos. Esto puede ser atributivo a las posibles diferencias en la concentración inicial de Ag. Puede observarse que los potenciales entre los que se tiene una mayor lixiviación de estos metales esta entre 1.5 V y 3 V.

Es importante además considerar la dificultad de las especies iónicas a ser difundidas a través de la solución, debido a la configuración del electrodo de trabajo (difusión ascendente). Dicha dificultad limita hasta cierto punto la movilidad de las especies que se ve desfavorecida por las burbujas producidas durante la reacción de evolución de oxígeno que funcionan como promotores de difusión.

En la Figura 51(c) se puede observar un comportamiento similar al observado en el polvo reutilizado. En 3 V los metales Cu, Zn, Sn y Ni alcanzan valores importantes de 204.7, 1.83, 1.88 y 1.06 ppm respectivamente con una tendencia a disminuir en 5 V y que aumenta nuevamente en 6 V. Esto sugiere que la reacción simultanea de depósito en el

contra electrodo, no tiene un efecto significativo con la modificación superficial de las partículas de e-waste.

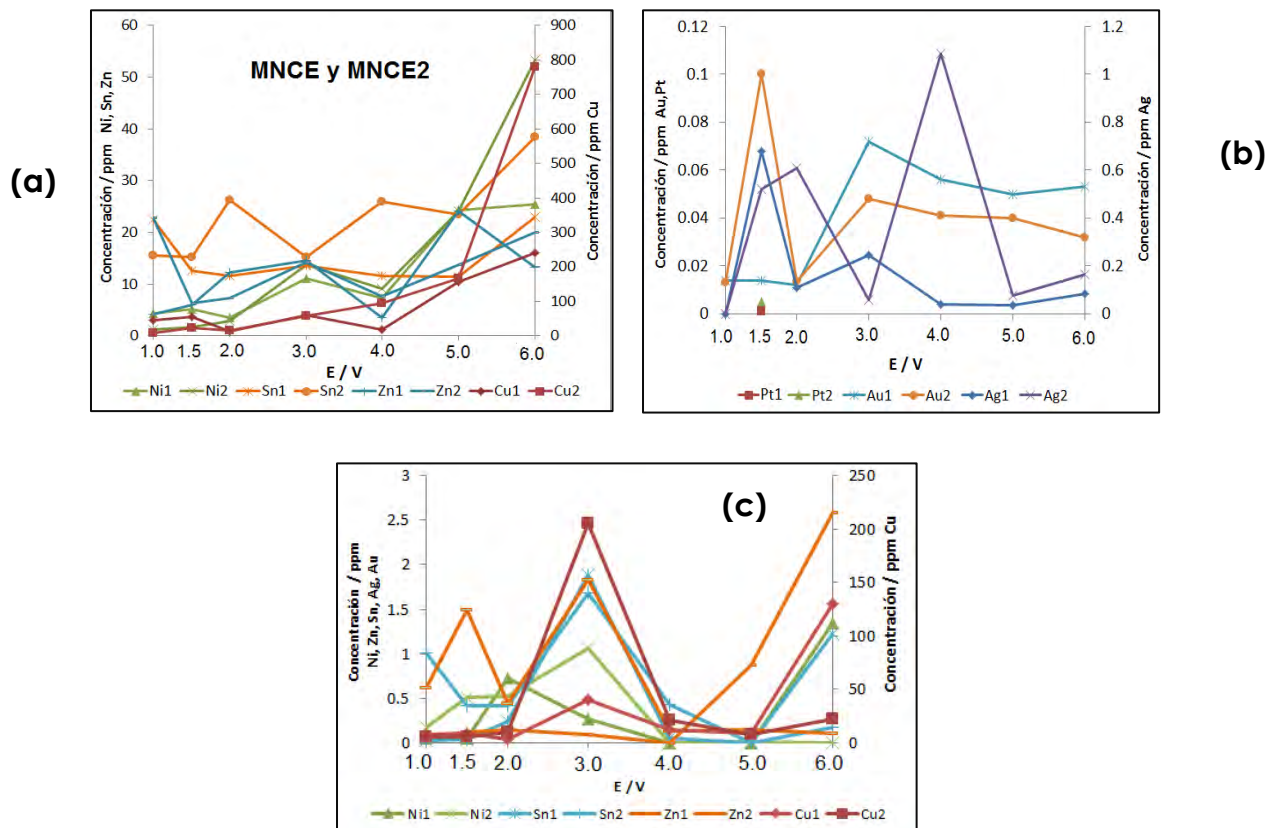


Figura 51. Curvas de potenciales impuestos de 1 V a 6 V durante 300 s con polvo nuevo (MNCE y MNCE2), (a) Cu, Ni, Sn y Zn, (b) Au, Ag y Pt, (c) depósitos producidos en el CE

Es necesario evaluar el comportamiento de ambos sistemas aumentando el tiempo de electrolisis, para verificar la tendencia de la lixiviación de los metales contenidos en los e-waste.

La Figura 52 presenta las concentraciones a 600 s de electrólisis: (a y c) para polvo reutilizado, (c y d) empleando polvo nuevo en cada experimento y (e y f) las concentraciones en los depósitos generados simultáneamente en el contraelectrodo.

En la Figura 52 (a) se puede observar que los valores de los metales alcanzan máximos en distintos valores de potencial. Sin embargo, con el fin de lograr la menor interferencia de Cu, es preciso trabajar en un potencial por debajo de 3 V.

En la Figura 52(b) se puede observar un comportamiento similar en los polvos nuevos, donde los metales Sn, Ni y Zn alcanzan máximos de lixiviación en potenciales distintos. Esto debido a que se tiene una modificación superficial mucho mayor a tiempos de electrólisis más largos. Tiende a predominar la cinética de Cu.

En el caso de los metales más nobles Ag, Au y Pt (figura c y d) el Au alcanza un máximo de concentración en 3 V. La Ag, presenta una tendencia al aumento, conforme se incrementa el potencial impuesto. El Pt, solo es lixiviado en dos potenciales 1.5 V y 6 V. Esto puede ser atribuido a las interacciones galvánicas entre los metales presentes.

En la Figura 52 (e) se puede observar un desplazamiento en el comportamiento de los metales producidos en los depósitos en el contraelectrodo con respecto a los experimentos en 300 s MMCE. El potencial donde los metales Ni, Sn y Zn alcanzan un valor máximo de concentración de 3.05, 3.83 y 5 ppm respectivamente un potencial anódico de 1.5 V. El Cu por su parte comienza a depositarse masivamente hasta 4.0 V.

En la Figura 52 (f) se puede observar un comportamiento similar al observado en los polvos reutilizados (Figura 51), los metales Zn, Ni, Sn alcanzan un valor máximo en 2 V de 1.2, 3.2 y 5.13 ppm. No obstante el Cu, también alcanza su valor máximo en este potencial. Lo que verifica que la predominancia de Cu con respecto del tiempo puede favorecer la movilidad de especies. Fornari <sup>(37)</sup>, indicó que los iones Cu pueden complejarse con los iones nitrito, por lo que podrían actuar como portadores de nitritos lo que logra catalizar la disolución de algunos metales y por lo tanto propiciar gradientes de difusión en el electrolito.

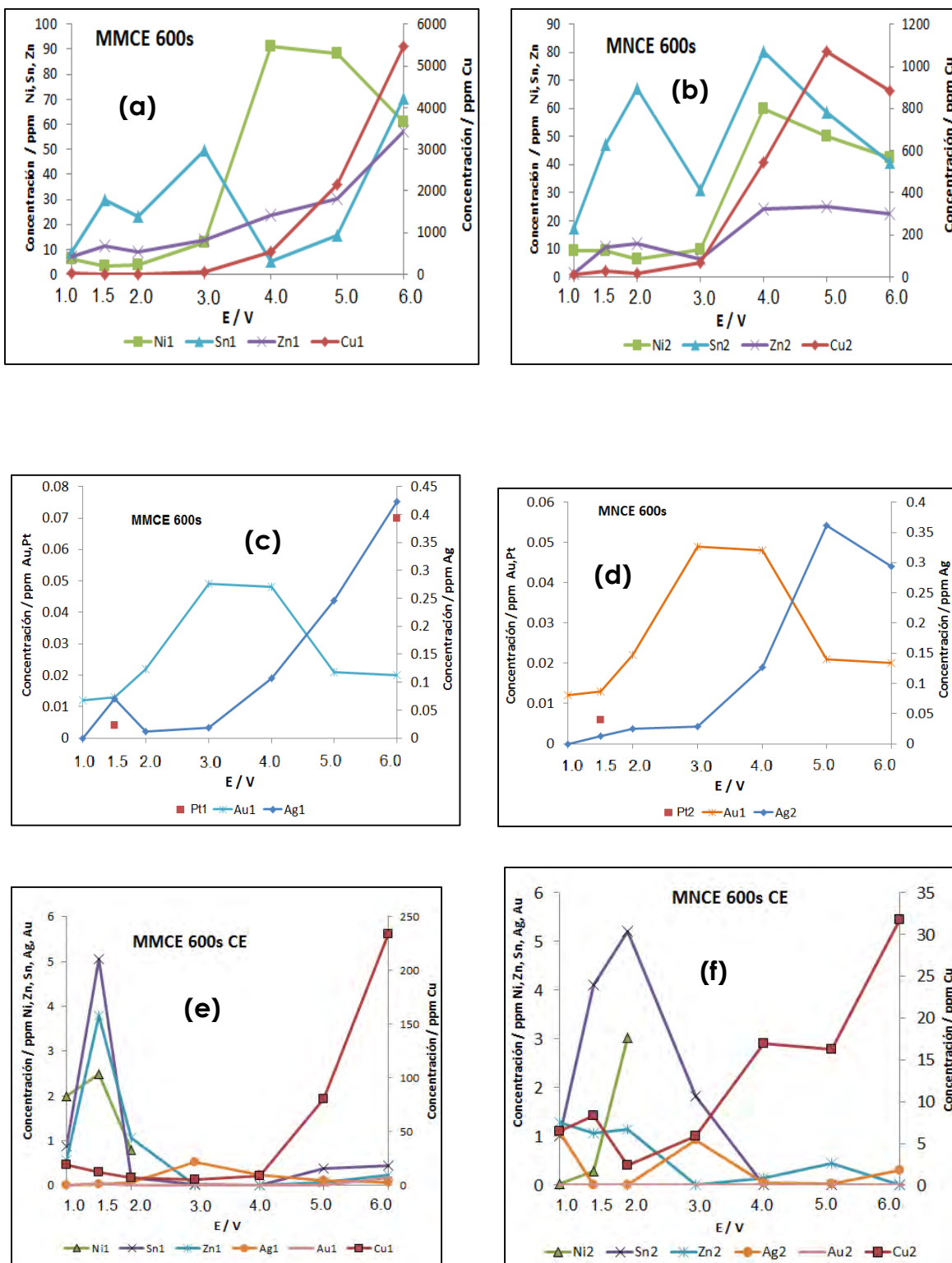


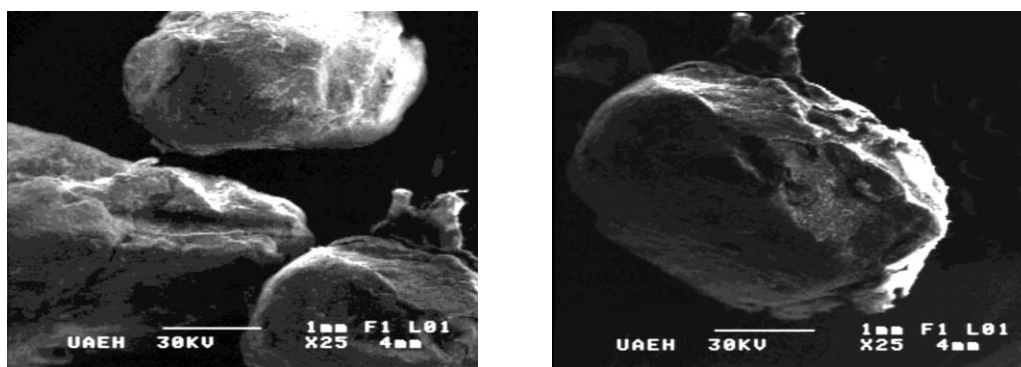
Figura 52. Curvas de potenciales impuestos de 1 V a 6 V durante 600 s con polvo reutilizado (MMCE) y nuevo (MNCE), (a y b) Cu, Ni, Sn y Zn, (c y d) Au, Ag y Pt, (e y f) depósitos producidos en el CE.



A lo largo de los diferentes experimentos, se pudieron observar partículas que ascendían en a través del reactor conforme se llevaba a cabo el desprendimiento de burbujas generadas durante la reacción de evolución de oxígeno, algunas de estas partículas se adherían a la superficie de las burbujas y otras eran ocluidas por las mismas. La coloración de las partículas (negro y gris), difería de las partículas de e-waste, por dicha razón, fue necesario caracterizarlas.

#### 6.2.6 Caracterización de las partículas inertes encontradas en el reactor.

La Figura 53 muestra las micrografías obtenidas de las partículas desprendidas de los e-waste en el reactor electrolixiviador durante su operación.



*Figura 53. Partículas encontradas en el reactor durante las lixivitaciones de metales contenidos en los e-waste*

Se puede observar que las partículas presentan forma regular redondeada, semejante a las partículas de e-waste, esto puede ser atribuido al tratamiento mecánico previo de los desechos electrónicos y al tamizado del que provienen.

La Tabla 20 muestra las concentraciones obtenidas mediante EDS de los elementos encontrados en la caracterización de las partículas desprendidas de los e-waste durante su lixiviación en el reactor.

Se puede observar que se tienen tres tipos de partículas. Los elementos que las constituyen son principalmente C, O, Al y Si. Esto puede ser atribuido a los polímeros donde se encuentran soportadas las partes metálicas de los desechos electrónicos y algunos remanentes de vidrio por aluminosilicatos. Es importante destacar la presencia de una importante cantidad de B en la partícula 3 con 83.66 %<sub>w/w</sub>. Esta partícula puede ser

atribuida a un remanente de “vidrios de borosilicatos”, dicho vidrio funciona como transistor en la película delgada de cristal líquido en los paneles display como teléfonos celulares, tablets y televisores<sup>(57)</sup>. Los demás elementos como Cu y Fe son metales que permanecen incrustados en la superficie de las partículas.

Tabla 20. EDS de partículas encontradas en el reactor durante la lixiviación de e-waste

Wt %	C	O	Al	Si	Otros elementos
Partícula 1	48.65	45.34	2.35	3.66	
Partícula 2	51.25	35.01	7.86	2.6	Fe, Cu y Ca
Partícula 3	0	9.24	0.71	0.43	Fe, Cu y Ca, <b>B (83.66%)</b>

Es importante mencionar que estas partículas no interfieren con el proceso de lixiviación debido a que no presentan reactividad química ni electroquímica (permanecen como sobrenadantes). Sin embargo, si la cantidad de partículas aumentara, podrían favorecer el perfil difusivo de las especies de los metales reaccionantes.

### 6.2.7 Comportamiento general del reactor

En general el comportamiento del reactor conforme el potencial impuesto va aumentando de 1 V a 6 V tiene un desempeño que puede describirse en 4 etapas.

La Figura 54 muestra las 4 etapas que desempeña el reactor electrolixiviador conforme aumenta el potencial impuesto.

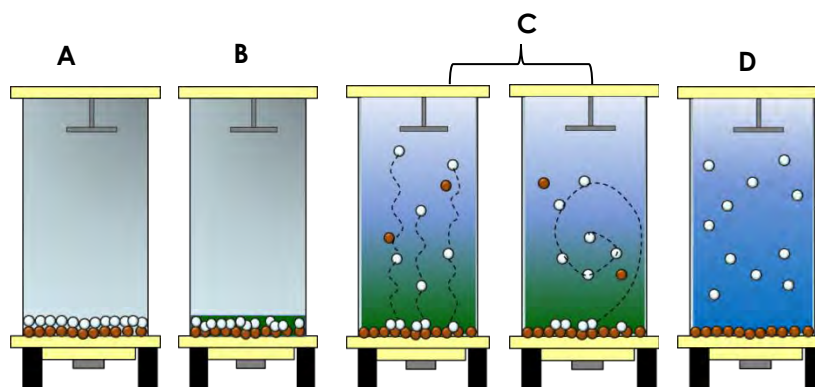


Figura 54. Desempeño general del reactor electrolixiviador conforme aumenta el potencial impuesto.

La etapa (A) ocurre en potenciales bajos desde 1 V a 2 V, en esta etapa las partículas son atrapadas por burbujas de aire atribuidas a la evolución de oxígeno. Dichas burbujas limitan la difusión de especies parcialmente, ya que como pudo verse en las composiciones de los metales en el bulk en estos potenciales, si se tiene presencia de los elementos lixiviados. Con el transcurso del tiempo (etapa B) se tiene una acumulación de los elementos que se están lixiviando en las cercanías de las partículas de e-waste, pero que no son difundidas debido a que las burbujas del proceso de evolución de oxígeno aun no son liberadas. Cuando el potencial aumenta hasta 3 V y 4 V, se alcanzan entonces las condiciones energéticas necesarias para que las burbujas evolucionen a lo largo del reactor. Se pudieron identificar dos tipos de movimientos: el primero donde las burbujas evolucionan formando espirales y chocando (etapa C) contra el contraelectrodo, arrastrando a su paso algunas partículas de e-waste que se mantienen ocluidas por burbujas de oxígeno y partículas inertes como se vio en la Figura 53. Se observaron además otras burbujas de oxígeno más pequeñas que forman remolinos concéntricos en el bulk. Estas evoluciones de oxígeno, permiten que la capa concentrada de metales lixiviados en el fondo del reactor se difunda. A partir de esta etapa, el depósito de metales en el contraelectrodo, se hace más evidente. De 5 V a 6 V (etapa D) la evolución de oxígeno es intensa provocando importantes turbulencias en el seno del reactor.



# Conclusiones

---



## CONCLUSIONES

Con base en los estudios realizados en este proyecto de investigación empleando electrodos compactados de e-waste y un reactor electrolixiviador, se pudieron establecer las siguientes conclusiones:

### *Caracterización de los e-waste*

- Los estudios de caracterización permitieron establecer que los e-waste son una fuente potencial de metales valiosos (0.05 %, Au 0.04 % y Pt 0.0043 %) ya que superan los valores encontrados en la extracción minera (Au 0.000567 %, Ag 0.01 % y Pt 0.0004 %). Además evidencia la importante influencia del Cu en los sistemas multielementales de e-waste.

### *Lixiviación de briquetas de e-waste*

- Los estudios voltamperométricos permitieron determinar que las condiciones adecuadas para la oxidación selectiva de Ag, Au y Pt a partir de e-waste, se encuentran determinadas por las interacciones galvánicas de los metales presentes en función, además de las concentraciones en que están contenidos ya que provocan el traslape de las señales de los diferentes procesos de oxidación del resto de los metales.
- Los estudios de transitorios potencioestáticos evidenciaron que existe una región de potenciales impuestos a partir de 0.8 V ya hasta 1.2 V vs SCE donde se logra la lixiviación de los metales de interés con la menor interferencia de Cu, pero es en 1.17 V vs SCE donde se logra la lixiviación de Au.
- La principal aportación de esta investigación es la de encontrar la formación de una capa pasiva ( $\text{NiO}_2$ ,  $\text{Cu}_2\text{O}$  y  $\text{SnO}$ ) en la superficie de la briqueta de e-waste en 1.17 V vs SCE que favorece la lixiviación de los metales Ag, Au y Pt.
- Los inconvenientes que se tienen en los electrodos compactados involucran el desprendimiento de material metálico durante el proceso de lixiviación y la interferencia de la reacción de evolución de oxígeno en potenciales por encima de 0.5 V vs SCE.

#### *Depósito de briquetas de e-waste*

- Los estudios voltamperométricos permitieron generar depósitos catódicos en un intervalo de potenciales de -0.1 V a -0.9 V vs SCE.
- El análisis de la carga anódica, en función del potencial catódico, permitió distinguir cuatro regiones de depósito en potenciales entre -0.2 V a -0.9 V vs SCE, mientras que los estudios de transitorios potenciostáticos y de caracterización por SEM-EDS lo confirmaron. La zona de selectividad del depósito de metales preciosos se encontró en la región I (de -0.2V a -0.21V frente a SCE). La región II (a -0.25V vs SCE) presenta una zona de transición donde inicia la predominancia de Cu. A potenciales más catódicos (por encima de -0,3V, región III y IV), el Cu es la especie predominante y produjo depósitos más uniformes y brillantes a medida que aumentó el potencial impuesto.

#### *Simulación del reactor electrolixiviador*

- El estudio de simulación permitió determinar que se requieren imponer potenciales en tiempos de electrolisis mayores a 600s, para tener una adecuada lixiviación del ánodo de e-waste.
- Se demostró que para no favorecer la reacción simultanea de depósito, es mejor trabajar con una distancia interelectrodo intermedia, que a su vez no represente una mayor resistencia para la migración/difusión de especies y por tanto la dificulte.

#### *Reactor electrolixiviador experimental*

Se concluye que un sistema multimetálico de e-waste (sin compactar), está condicionado por una serie de factores:

- El incremento en el área electroactiva de los polvos es muy significativa con respecto a la briqueta utilizada en el arreglo de tres electrodos.
- La reacción espontánea de lixiviación de los metales presentes que se cataliza debido a los cambios superficiales que recibe el polvo una vez modificado por primera vez.

- El aumento progresivo y muy alto en la electroactividad del sistema que provoca la pérdida del control potencioestático y da lugar a una transformación galvanostática.
- La tendencia a que predomine la lixiviación de Cu con el paso del tiempo.
- Las limitaciones de la contrareacción que genera el depósito de metales en el contraelectrodo y que por tanto contribuyen a limitar la reacción de lixiviación.
- Los gradientes de difusión debidos a la predominancia de Cu en el sistema y a la reacción de evolución de oxígeno.
- Las modificaciones que se llevan a cabo en la superficie de las partículas de e-waste conforme progresa el proceso de lixiviación, que pueden favorecer a la selectividad.

En el reactor de electrolixiviación propuesto bajo las condiciones de diseño estudiadas (geometría y arreglo de electrodos), es preferible trabajar en potenciales de entre 1.5 V a 3 V, para lograr la menor interferencia de Cu y considerar: las modificaciones superficiales previas que hayan podido sufrir las partículas de e-waste, además de la no homogeneidad de la muestra.

# Trabajos Citados

---



**Trabajos citados**

1. **Dannitzer, Cosima.** *La tragedia electrónica.* 2014.
2. **Schlupe and co., Mathias.** *Recycling from e-waste to resources STEP program.* Alemania : United Nations Environment Program, 2009.
3. **Recicla Electronicos Mexico S.A.** *Reciclotron.* Querétaro, Queretaro, Mexico : s.n., Abril de 2014.
4. **NL, Noticias.** *Reportaje de reciclado en la compañía CVR.* 2009.
5. **Boeni, Heinz, Silva, Uca y Ott, Daniel.** *Reciclaje de residuos electrónicos en America Latina panorama general desafíos y potencial.* Santiago de Chile : Corporación de Estudios Sociales y Educación, 2006.
6. *La basura electrónica computadoras, teléfonos celulares, televisores.* **Benitez and co., Griselda.** 2010, Revista Científica y Tecnológica de la Universidad Veracruzana, Vol. XXIII, págs. 1-4.
7. *Salvemos a los gadgets.* **Muñoz, Maria Gabriela.** 10, XXVI, Muy interesante, pág. 10 y 11.
8. *Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective.* **Yan , Lu y Zhenming, Xu.** 2016, Resources, conservation and recycling, págs. 28-39.
9. *A review of recovery of precious metals from industrial waste.* **Jadhov, U y Hocheng, H.** 2, Surat, india : s.n., Octubre de 2012, Journal of achievements in materials and manufacturing engineering, Vol. 4, págs. 159-167.
10. **BBC Documentary.** *The secrets of super elements, Super Materials Behind Modern Technology.* 2016.
11. **Gray, Theodore.** *Los Elementos.* USA : Silver Dolphin, 2009.
12. **Sistema Geologico Mexicano.** El precio de los metales. [En línea] 16 de Mayo de 2017. [Citado el: 1 de Marzo de 2017.] <http://portalweb.sgm.gob.mx/economia/es/precio-metales.html>.
13. *Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones.* **Petter, P.M.H., Veit, H.M. y Bernardes, A.M.** 2014, Waste Management, págs. 475-482.
14. **Cooperación de valores reciclados S.A. de C.V.** [En línea] [Citado el: 16 de Mayo de 2015.] <http://www.cvmexico.com/quienes.html>.



15. **Gomez Rodriguez, Alfredo.** Lixiviación electroquímica de metales preciosos de algunos componentes provenientes de aparatos electrónicos. *Tesis de licenciatura*. Pachuca, Hidalgo, México : s.n., Enero de 2007.
16. **Productos y Servicios Químicos.** *Analisis de muestra cianurada*. San Nicolas de los Garza : s.n., 2012. Reporte.
17. *Metallurgy recovery of metals from electronic waste: A review.* **Jirang, Cui y Lifeng, Zhang.** 2008, Journal of Hazardous Materials, Vol. 158, págs. 228-256.
18. *Clean process for recovery of metals and recycling of acid from the leach liquor of PCBs.* **Anjan, Kumari, y otros, y otros.** 2016, Journal of cleaner production, págs. 4826-4834.
19. *The solubility of gold and silver in thiourea.* **Plaskin, I.N. y Kozhukhova, M.A.** URSS : s.n., 1941, Comptes Rendus de l'Académie des Sciences, Vol. 31, págs. 671-674.
20. *Thermodynamic equilibrium calculations on Au/Ag lixiviant systems relevant to gold extraction from complex ore.* **Wang, Xiang-Hua.** [ed.] R Woods, F.M. Doyle y G.H. Kelsall. 1992, Electrochemistry in Mineral and Metal processing III, pág. 452.
21. **Sanchez, Luna.** Estudio integral del comportamiento de la cianuración de Ag en concentrados minerales. *Tesis para obtener el grado de Doctor en Ciencias*. Ciudad de México : UAM Iztapalapa, 2003.
22. **Escutia, López.** Lixiviación de Ag a partir de concentrados sulfurados con thiourea electrodo-oxidada. *Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias*. Ciudad de México : UAM Iztapalapa, 2003.
23. *Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviant-A review.* **Akcil, Ata, y otros, y otros.** 2015, Waste Management, págs. 258-271.
24. *Leaching of copper from metal powders mechanically separated from waste printed circuit boards in chloride media using hydrogen peroxide as oxidant.* **Zhike, Wang, Su, Guo y Ye, Cunling.** 2016, Procedia environmental sciences, págs. 917-924.
25. *An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals.* **Birloaga, Ionela, y otros, y otros.** 2014, Waste Management, págs. 2581-2586.
26. *Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste.* **Cayumil, R., y otros, y otros.** 2016, Waste Management, págs. 121-130.





27. *Electrochemical studies on gold electrodes in acidic solutions of thiourea containing gold (I) thiourea complex ions.* **Groenewald, T.** 1975, Journal of applied electrochemistry, págs. 71-78.
28. *Electrochemical study of Silver dissolution in Cyanide solution.* **Jun, Li y Wadsworth, E.** [ed.] Electrochemical Society. 1, s.l. : State University of Pensilvania, 1992, Extended Abstracts, Vol. 92.
29. *Electrochemical recovery of silver from waste aqueous Ag(I)/Ag(II) redox mediator.* **Raju, Thasan, Joon, Chung Sang y Il Shik, Moon.** 4, 25 de Enero de 2009, Korean Journal of Chemical Engineering, Vol. 26, págs. 1053-1057.
30. *Recuperación de metales preciosos por electrólisis de efluentes de la industria de convertidores catalíticos.* **Velasquez López, M.** Guanajuato : Universidad de Guanajuato, 2012, Memoria de Veranos de la investigación científica, págs. 1-4.
31. *Electrodeposition of silver on silver single crystals.* **Nageswar, S.** s.l. : Elsevier, Junio de 1979, Materials Chemistry, Vol. 4, págs. 175-187.
32. *Electrodeposition of copper and precious metals from waste sulfuric acid solutions.* **Dimitrijevic, Silvana.** Prague, Czech Republic : Trends in the Development of Machinery and Associated Technology, 2011. 15th International Research/Expert Conference. págs. 689-692.
33. *Electrochemical recycling of Zn from spent Zn-MnO<sub>2</sub> batteries.* **García, Erick.** s.l. : Springer, 2013, Springer-Verlag Berlin Heidelberg, págs. 1699-1703.
34. *Electrochemical deposition of silver and gold from cyanide leaching solutions.* **Reyes Cruz, V., y otros, y otros.** Iztapalapa : Universidad Autonoma Metropolitana, 2002, Hydrometallurgy, págs. 187-203.
35. *Electrodeposition of a silver-gold alloy (DORE) from thiourea solutions in the presence of other metallic ion impurities.* **Poisot Diaz, M. Elena, Gonzalez, Ignacio y Lapidus, Gretchen T.** 2008, Hydrometallurgy, págs. 23-29.
36. *Electrochemical dissolution of gold in acidic medium.* **Cherevko, Serhiy, y otros, y otros.** 2013, Electrochemistry Communications, Vol. 28, págs. 44-46.
37. *Copper and nickel selective recovery by electrowinning from electronic and galvanic industrial solutions.* **Fornari, P. y Abbruzzese, C.** 1999, Hydrometallurgy, págs. 209-222.
38. **Pickering.** *Química Analítica Moderna.* s.l. : Reverte, 1976.



39. *Gold Recovery from waste electrical and electronic equipment by electrodeposition: A feasibility study.* **Lekka, M, y otros, y otros.** 2015, Hydrometallurgy, Vol. 157, págs. 97-106.
40. *Recovery of copper and lead from waste printed circuit boards by supercritical water oxidation combined with electrokinetic process.* **Fu-Rong, Xiu y Fu-Shen, Zhang.** 2009, Journal of Hazardous materials, Vol. 165, págs. 1002-1007.
41. *Eco-friendly recovery process from waste printed circuit boards using  $Fe^{3+}/Fe^{2+}$  redox system.* **Fogarasi, Szabolcs, y otros, y otros.** 2015, Waste Management, Vol. 40, págs. 136-143.
42. *The processing of e-waste. Part 2. The electrochemical leaching behaviour of a metallic alloy derived from waste printed circuit boards.* . **Groot, D.R. y Van der Linde, J.A.N.** s.l. : Capaci Occasio, 2009, Vol. 109.
43. **Rogelio, Loera Gallardo.** Nitritos, Nitratos y compuestos de n-nitroso. Panamá : s.n., 1955.
44. *Silver leaching with the nitrite-copper novel system: A kinetic study.* **Alvarado-Macias, G, y otros, y otros.** 2016, Hydrometallurgy, Vol. 160, págs. 98-105.
45. *Corrosion characterization of new tin-silver binary alloys in nitric acid solutions.* **El-Taib Heakal, F., Fekry, A.M. y Ghoneim, A.A.** Giza : Corrosion Science, 2008, Vol. 50.
46. *Recovery of critical and value metals from mobile electronics enabled by electrochemical processing.* **Lister, Tedd E., Wang, Peiming y Anderko, Andre.** Idaho Falls : Hydrometallurgy, 2014, Vol. 149.
47. **Chandrupathla, Thirupathi y Belegundu, Ashok.** *Indtroducción al estudio del elemento finito en ingenieria.* s.l. : Prentice Hall/Pearson, 2013.
48. *Modeling of non-ideal patternon tertiary current density distribution in a filter press electrochemical reactor.* **Rivero, E.P.** 2015, Chemical engineering research and design, págs. XX-XX.
49. *Numerical simulation of current distribution along the boron-doped diamond anode of a filter press type FM01-LC reactor during the oxidation of water.* **Pérez, Tzayam, León, María I. y Nava, José L.** 2013, Journal of electroanalytical chemistry, págs. 1-6.
50. *Simulation of current distribution along a planar electrode under turbulent flow conditions in a laboratory filter-press flow cell.* **Pérez, Tzayam, y otros, y otros.** 2015, Electrochimica acta, págs. 352-360.



51. *Numerical Study of localized electrochemical deposition for microelectrochemical additive manufacturing.* **Kamaraj, Abishek, Lewis, Spenser y Sundaram, Murali.** 2016, 18th CIRP conference on electro physical and chemical machining (ISEM XVIII), págs. 788-792.
52. *Numerical simulation of the current, potential and concentration distribution along the cathode of a rotating cylinder Hull cell.* **Low, C.T.J., Roberts, E.P.L. y Walsh, F.C.** 2007, *Electrochimica acta*, págs. 3831-3840.
53. *Elucidation of interference mechanisms caused by iron on stibine electrochemical generation by differential pulse anodic stripping voltametry. A case study.* **Bolea, E., y otros, y otros.** Zaragoza : *Spectrochimica Acta*, 2006, Vol. 61.
54. *Cyclic voltametric studies of carbon steel corrosion in chloride-formation water solution and effect of some inorganic salts.* **Deyab, M.A. y Keera, S.T.** El Cairo : *Egyptian Journal of Petroleum*, 2012, Vol. 21.
55. *Selective silver electroseparation from ammoniacal thiosulfate leaching solutions using a rotating cylinder electrode reactor.* **Alonso, Alejandro R., Lapidus, Gretchen T. y Gonzalez, Ignacio.** México D.F. : *Hydrometallurgy*, 2008, Vol. 92.
56. *A strategy to determine the potential interval for selective silver electrodeposition from ammoniacal thiosulfate solutions.* **Alonso, Alejandro R., Lapidus, Gretchen T. y Gonzalez, Ignacio.** México D.F. : *Hydrometallurgy*, 2007, Vol. 85.
57. **Borax Argentina S.A.** Borax Argentina S.A. [En línea] [Citado el: 4 de Septiembre de 2017.] <http://boraxargentina.com/vidrios/>.



# Anexos

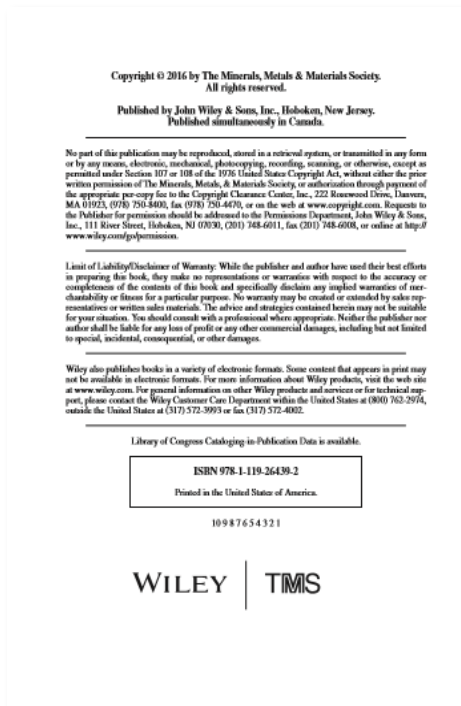
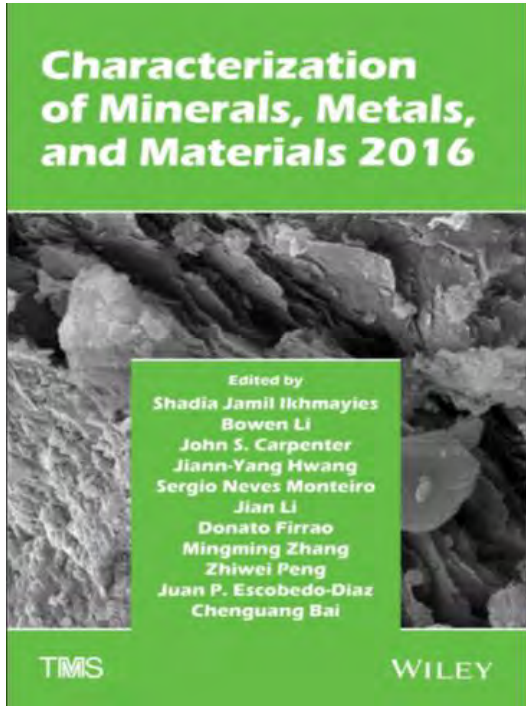
---

## Publicaciones



ANEXOS

Publicación: *Speciation and characterization of e-waste using analytical techniques TMS 2016*



Characterization of Minerals, Metals, and Materials 2016  
 Edited by Shadia Jamil Ikhmayies, Bowen Li, John S. Carpenter, Jiann-Yang Hwang, Sergio Neves Monteiro, Jian Li, Donato Firrao, Mingming Zhang, Zhiwei Peng, Juan P. Escobedo-Diaz, and Chenguang Bai  
**TMS The Minerals, Metals & Materials Society, 2016**

**SPECIATION AND CHARACTERIZATION OF E-WASTE, USING ANALYTICAL TECHNIQUES**

C. Cortés López<sup>1</sup>, V. E. Reyes Cruz<sup>2</sup>, M. A. Veloz Rodríguez<sup>1</sup>, J. Hernández Ávila<sup>1</sup>, J. Florent Batillo<sup>1</sup>, J.A. Cobat Murcia<sup>1,3</sup>

<sup>1</sup> Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5 C.P. 42184  
<sup>2</sup> Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Química, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Delegación Benito Juárez, México D.F., C.P. 03940.

**Abstract**

Electronic waste (e-waste), have a high potential as a source of precious metals, since they can contain metals like silver, gold, platinum, copper, zinc, nickel, tin and others. In this paper some e-waste were characterized using several analytical techniques as Scanning Electron Microscopy (SEM), X-ray diffraction (XRD) and inductively coupled plasma (ICP) in addition to the thermodynamic study by Pourbaix diagram of silver (Ag), gold (Au), platinum (Pt), copper (Cu), nickel (Ni), tin (Sn) and zinc (Zn), considering an average low concentration of HNO<sub>3</sub> (10% v/v). With results of the characterization was determined that the e-waste is an ideal source for the recovery of valuable metals. Similarly, the thermodynamic studies showed that it is possible to obtain all metallic species except Pt, in a potential window of 1.45V to 2.0V vs SCE.

**Keywords:** e-waste, Pourbaix, thermodynamic, x-ray diffraction, electron microscopy.

**Introduction**

Metals in the electronic industry are intended to be used for connecting cables, soldering, printed circuit boards, switches and touch screens. Among the most commonly used metals are copper, hafnium, nickel, zinc, tantalum, tellurium, vanadium, silver, gold, beryllium, manganese, indium, bismuth, mercury and selenium. This is due to its conductive and corrosion resistance characteristics. The metals contained in electronic waste (e-waste) make them a potential source for the recovery of high economic value metals such as Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Zn and Sn. The lack of technologies for a selective recovery in many countries, have promoted the illegal removal of these materials. In this paper, trying to contribute to the development of some alternatives, a general view is established for the electrochemical leaching of Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Zn and Sn, derived from e-waste. First, a characterization study by SEM-EDS, XRD and ICP techniques, is performed. Then, Pourbaix diagrams of Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Zn and Sn were constructed considering a low concentration electrolyte of HNO<sub>3</sub> (10% v/v).

**Experimental**

**Sample characterization**

The characterization of the metal sample material of e-waste that was provided by the company "Compañía de Valores Residuales SA de CV", was performed by the SEM-EDS, XRD and ICP techniques to determine the content values of the metals (Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Zn and Sn).

The SEM-EDS characterization of the metal powder from the e-waste was carried out using an electronic microscope JEOL JSM-6300, with high vacuum, energy dispersive MURAN detector and using a magnification of 20X, with a 20kV acceleration voltage. In addition, the EDS analysis was made using different regions of the e-waste sample, to obtain an average concentration.

The XRD analyses of the e-waste sample was performed using a XRD Rigaku 2000 diffractometer, with a cobalt K $\alpha$  source at 20 kV and 30 mA.

A quartz-tungsten beryllium X-ray tube (XRD) was used for the study of e-waste sample by ICP. 1g of the sample was digested using concentrated HCl and HNO<sub>3</sub>  $\geq$  1 and heating for 15 min.

**Thermodynamic study**

For the Pourbaix diagram construction of the Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Zn and Sn against the free software JESS<sup>®</sup> Chemistry 5 was used. Simulation was performed considering a nitric acid concentration of 10% v/v (2.4 M), at room temperature and the Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Zn and Sn concentration of: 0.10<sup>-6</sup> M, 4.2  $\times$  10<sup>-6</sup> M, 4.1  $\times$  10<sup>-6</sup> M, 2.92  $\times$  10<sup>-6</sup> M, 2.0  $\times$  10<sup>-6</sup> M, 2.4  $\times$  10<sup>-6</sup> M, 8.39  $\times$  10<sup>-6</sup> M, obtained by ICP, respectively.

**Results**

**Sample characterization**

Figure 1 shows a micrograph from the e-waste powder sample with a 20X magnification. It can be observed a regular morphology of the metallic particles and a size variety to 1 mm and white areas, which are due to the presence of plastic components from the electronic circuitry of the e-waste.



Figure 1 E-waste powder micrograph at 20X using 20 kV.

Table 1 shows the results of average weight percentages of the metals contained in the two regions under study of the sample obtained by EDS analysis.

Table 1 Percentage of the metals found in e-waste powder by SEM-EDS

Element	average weight / %
Cu	58.4 ± 2.1
Ni	25.0 ± 2.8
Zn	0
Ag	0.04 ± 0.06
Au	10.01 ± 0.1
Sn	6.6 ± 4.8
Pt	0

This table shows that the most economically valuable metals, Au and Ag, have 10.01% and 0.04% weight percentage respectively. Also it is observed that the metals with the highest concentrations are Cu with a concentration of 58.4% and Ni with 25.0%. It is noteworthy to point out that the SEM-EDS technique is semi-quantitative, so it is not possible to properly ascertain the content of Ag and Pt. Therefore it was necessary to use more precise techniques, such as XRD and ICP, for studying the e-waste sample.

Figure 2 shows the XRD pattern obtained for the contained metals in the e-waste sample. The most intense peaks correspond to the inherent phases of Pt, Ag and Au. In addition to Cu, Zn, Ni and Sn. From this XRD pattern the concentrations of all metallic phases were obtained and they are shown in Table 2. The weight percentage concentrations of Ag, Au and Pt are 11.1%, 6.6% and 6.8%, respectively. Besides, concentrations of Cu, Ni, Zn and Sn with 18%, 19%, 19.7% and 18.8% respectively, were found.

Table 2 Metal e-waste estimated concentrations by DRX

Pattern	Phase	Weight Percentage %
96-901-3053	Ag	11.1
96-210-4030	Pt	6.8
96-901-3036	Au	6.6
96-901-8571	Sn	18.8
96-901-3016	Cu	18
96-901-1600	Zn	19.7
96-901-8571	Ni	19

The difference between SEM and DRX in the mass percentage of Cu, can be attributed, the technique nature. SEM is a microanalytical analysis, just a scanning of the sample. While DRX, takes a view of the phases weight contained in the sample. So that it is necessary, to use a more precise technique like ICP, that reveals, all phases content.

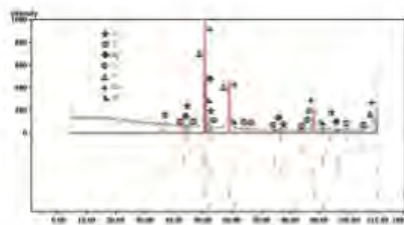


Figure 2 E-waste sample diffraction pattern obtained by DRX.

Table 3 shows concentrations obtained by the ICP technique, where the weight percentage content of Ag is 0.04%, Au is 0.04% and Pt is 0.0049%. It is important to mention, that most metals contained in e-waste, are present as solder or recovered metal parts. Differences between these results and those presented in Table 1 and 2, can be attributed, to the sample pretreatment. While ICP can reveal all metals, because the acid digestion, X-Ray diffraction and SEM-EDS don't. These results (table 3) demonstrate that the e-waste are a potential source of precious metals, because of the amount in the sample in comparison to the mining metal concentration, which usually have a smaller percentage of Au, Ag and Pt of 0.000360, 0.01 and 0.0004% respectively.

Table 3 E-waste sample concentrations obtained by ICP

Element	(µm)	Weight percentage %
Cu	18724.00	07.64
Ni	166.82	0.00
Zn	155.52	0.03
Ag	9.82	0.05
Au	8.40	0.04
Sn	99.66	0.51
Pt	0.80	0.0043
Total		HD

The results of XRD and ICP verify the presence of significant amounts of Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Zn and Sn metals.

To carry out the selective electrochemical leaching of a multielemental metallic sample it is necessary to know the potential ranges in which metals are leached. It is therefore compulsory to carry out a thermodynamic study by constructing Pourbaix diagrams that provide information on

the potential of the oxidation processes of each metal. However, it is essential to consider this study as an approximation to the real system, because it does not take into account the nature of electrodes and interactions between all metallic elements present.

**Thermodynamic study**

Figure 4 (a, b, c, d, e, f, g) shows the Pourbaix diagrams obtained for Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Zn and Sn with  $9.1 \times 10^{-4} M$ ,  $4.2 \times 10^{-4} M$ ,  $4.1 \times 10^{-4} M$ ,  $2.86 \times 10^{-4} M$ ,  $2.4 \times 10^{-4} M$ , and  $8.39 \times 10^{-4} M$  concentrations respectively, whereas a concentration of 10% HNO<sub>3</sub> and pH 1.03 electrolyte is used.

Figure 4a, shows that the formation of Ag<sup>+</sup> ionic species and Ag<sub>2</sub>O<sub>3</sub> oxide is favored in the conditions tested. The Ag<sup>+</sup> ion species is favored in a range of electrochemical potential imposed between 0.55V to 1.5V vs SCE at pH 1.03. Moreover, it is observed that the leaching of the ionic species of Ag<sup>+</sup> can be affected by the oxygen evolution reaction from the electrochemical potential of 1.17V.

Figure 4b shows that Gold produces only one ionic species, Au<sup>3+</sup>, which predominates in a range of electrochemical potential imposed between 1.45V and 2.0V vs SCE at pH 1.03. Furthermore, it is noted that production of Au<sup>3+</sup> is always coupled with oxygen evolution; because it is preferred to least anodic potentials (1.17V) respect to the working pH.

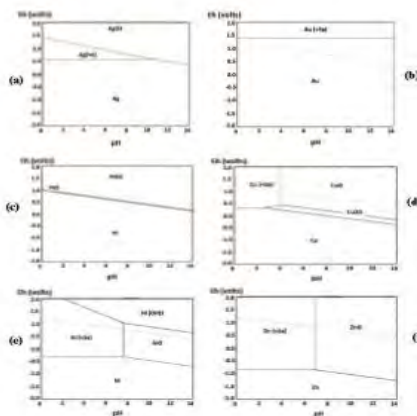
Figure 4c shows that the production of oxidized Pt species is favored; PtO, PtO<sub>2</sub>, throughout the pH range, without the production of platinum ionic species.

In Figure 4d the presence of ionic species, Cu<sup>2+</sup> and oxidized copper, Cu<sub>2</sub>O and CuO, are observed. The production of the ionic species Cu<sup>2+</sup> is favored in the range of electrochemical imposed potential between 0.4V and 2.0V vs SCE at pH 1.03 and whose production is carried out, coupled to the oxygen evolution reaction from 1.17 V vs SCE.

In Figure 4e, the ionic species of Nickel, Ni<sup>2+</sup>, oxidized, NiO, and hydroxylated, Ni(OH)<sub>2</sub>, are observed. The production of the ionic species, Ni<sup>2+</sup>, is favored in the range of electrochemical potential from -0.3V to 2.0V vs SCE. In addition there is the coupled reaction of oxygen evolution from 1.17V during leaching of nickel.

In Figure 4f, the ionic species of Zinc, Zn<sup>2+</sup>, and oxidized ZnO, are observed. Production of the ionic species Zn<sup>2+</sup> is carried out at electrochemical potentials between -0.7V to 2.0V vs SCE. In addition, the oxygen evolution reaction, observed from 1.17V, affects leaching process of zinc Zn<sup>2+</sup> species.

Figure 4g shows that the production of ionic species Sn<sup>2+</sup> and oxide SnO<sub>2</sub> is possible, however, the ionic species Sn<sup>2+</sup> are favored in a small range of electrochemical potential of -0.1V to -0.25V vs SCE.





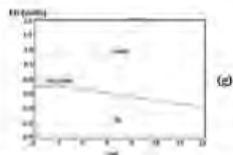
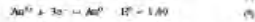
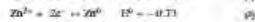
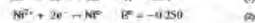
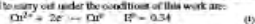


Figure 4 Pourbaix diagram for a) Ag, b) Au, c) Cu, e) Ni, f) Zn and g) Sn considering pH 1.03 nitric acid concentration.

Taking into account the above, anode reactions under standard conditions for some metal species, which are expected to carry out under the conditions of this work are:



It is worth mentioning that these equilibria are affected by the specific conditions of the real system, and then can be deviated to the values of potential to which the leaching process is held.

Therefore, the thermodynamic results indicate that it is possible the  $\text{Ag}^+$  and  $\text{Au}^{3+}$  ions species existence, without platinum, under working conditions. However, these results do not take into account other important factors such as the electrode nature, or interferences in the equilibrium state due to the rest metals interactions.

#### Conclusions

The characteristics of the metal sample evaluated were determined by verifying the amount of each metal, showing that the e-waste are a viable source for the recovery of Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Zn and Sn.

The thermodynamic study indicated that it is possible to obtain the ionic species of Ag, Au, Cu, Ni and Zn metal at an interval of electrochemical potentials of 1.45V to 2V at a pH of 1.03. It is also noted that the tin ion species are produced in an interval of electrochemical potential of -0.1V to -0.25V vs. SCE. Conversely, the formation of platinum ionic species in this potential range and in this medium is not favored. So also it can be concluded that the HNO<sub>3</sub> is a suitable medium for the leaching of most metals in e-waste.

#### References

1. Jadhav, U. (2012). Recovery of precious metals from industrial waste. *Journal of Achievements in Materials and Manufacturing Engineering*, 4 (2), 159-167.
2. Becerra, L. (2003). *Lixiviación de Ag a partir de concentrados sulfurados con tiosulfuro electro-oxidado. Tesis para obtener el grado de Maestro en Ciencias*. Ciudad de México: UNAM Iztapalapa.
3. Newton, J. (2002). *An Introduction to Metallurgy* (Segunda edición ed.).





## Publicación: Electrochemical selective leaching and deposition of Ag, Au and Pt from electronic waste.

Int. J. Electrochem. Sci., 12 (2017) 8198 – 8216, doi: 10.20964/2017.09.45

International Journal of  
ELECTROCHEMICAL  
SCIENCE  
www.electrochemsci.org

### Electrochemical Selective Leaching and Deposition of Ag, Au and Pt from electronic waste

C. Cortés López<sup>1</sup>, Y. E. Reyes Cruz<sup>2</sup>, M. A. Velos Rodríguez<sup>3</sup>, G. Urbano Reyes<sup>4</sup>, J.A. Cobos Murcia<sup>5</sup>, J.L. Nava Montes de Oca<sup>6</sup>

<sup>1</sup> Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carr. Pachuca-Tulancingo km 4.5 C.P.42184, Tel: 7172000 ext.2279, México.

<sup>2</sup> Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología, Depto. de Catedras, Av. Insurgentes Sur 1582, Col. Crédito Constructor, Delegación Benito Juárez, México D.F., C.P. 03940.

<sup>3</sup> Depto. de Ingeniería de Hidráulica y Geomática, UG, Av. Juárez 77, Zona Centro, Guanajuato, Gto., México.

E-mail: reyesrcruz16@yahoo.com.mx

Received: 23 March 2017 / Accepted: 8 July 2017 / Published: 12 August 2017

In this work, selective electrochemical leaching of compact anodes, made from electronic waste (e-waste) powder containing metals such as silver (Ag), gold (Au) and platinum (Pt), was studied in presence of copper (Cu), nickel (Ni), Tin (Sn) and zinc (Zn), as well as metal selective deposition from solutions generated during electrochemical leaching. Thermodynamic analysis, potentiodynamic polarization and potentiostatic techniques were used to establish the conditions that promote selective leaching and deposit of Ag, Au and Pt in 10% HNO<sub>3</sub>. X-ray diffraction (XRD), scanning electron microscopy (SEM) and inductively coupled plasma (ICP) spectroscopy were used to validate the results. Findings showed that selective electrochemical leaching for precious metals (Ag, Au and Pt) was possible at potential ranges between 1.1 to 1.17 V vs. SCE. Leaching was favored by the formation of metallic oxides (i.e., NiO, Cu<sub>2</sub>O and SnO), which limits the leaching of interfering elements that are present in high concentrations in the e-waste, such as Cu. It is also indicated that four regions of deposit were found using the leaching solution from e-waste, where selectivity zones of precious metals deposit was found in region I (from -0.2V to -0.21V vs. SCE) and region II (at -0.25V vs. SCE). While region III and IV (above -0.5V), copper is the predominant species that produces more uniform and shining deposits.

**Keywords:** Electrochemical leaching, selective deposit, e-waste, Pt, Au, Ag and Cu.

#### 1. INTRODUCTION

Technological progress in continuous development of new generation devices has promoted the indiscriminate replacement of electronic equipment in its middle useful life [1]. Garbage dumps are

Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 12, 2017

8199

saturated with e-waste by the lack of awareness, from consumers, of the responsibility to recycle their electronic equipment and the negative effects of not doing so [2]. The lack of sustainable technologies for e-waste recycling has led to illegal, toxic and insecure extraction of the metal fraction they contain. Some rudimentary methods of illegal extraction of valuable metals such as incineration or acid extraction (with sulphuric acid, thiosulphates, cyanides or aqua regia) are used without any regulation [3, 4]. In many countries, most of the efforts are directed towards the recycling of different plastic and glass parts, delegating to other countries the selective recovery of major economic interest metals [5]. For this reason, it is necessary to optimize the recovery processes of metals from e-waste and the reduction of contaminant residues.

Several studies on the recovery of metals from e-waste involve a large amount of solvents that generate high levels of toxicity and limited percentage of recovery [6-10]. Some techniques are capable to recover high concentrations of the metals but not to permissible levels or including more processes, increasing this way the costs of the metal recovery. Electrochemical techniques are a great alternative for the metals recovery due to their low cost of operation and the possibility to be able to handle low concentration electrolytic media, which allows decreasing of their environmental impact. However, while current studies have considered the deposits of some of metals present, these have not included an in-depth study of the possible influence of the rest of the metals in e-waste multi-elemental system [11-15].

Xiu and Zhang [16] studied Cu deposit from printed circuit boards (PCB's) leached solutions using supercritical water as the oxidizing agent. In the electrochemical part (deposition), they achieved a Cu deposit recovery of 84.2% with current density of 20mA/cm<sup>2</sup>, during 11 h of treatment in 1M HCl, which was used as the electrolytic medium. During the electrolysis process, it was observed that deposits of Cu were partially oxidized to Cu<sub>2</sub>O, which represented an interfacial limitation in the oxidation or deposit processes. Meanwhile, the literature contains only a few studies related to the recovery of precious metals from e-waste. Fogarasi [17] studied the Cu deposit from a solution obtained from the chemical (acid) leaching of PCB's. They proposed a chemical and electrochemical reactor using HCl and FeCl<sub>3</sub> as electrolytes, with the purpose of dissolving the PCB plastic parts. A deposit of Cu with purity of 99.95%, with a slow velocity of 400 mL/min and a cathodic potential of -0.155V vs. Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub> was achieved. A solid residue was obtained in the sludge containing important metals such as Ag, Au, Sn, Pb, Zn, Fe and Ni, which will require more stages conducted for their recovery. Fogarasi also pointed out that there are still several problems to solve in terms of metal recovery from e-waste, such as improving selectivity and reducing reagent consumption.

Recent studies conducted by Lekka [18] reported the feasibility of recovering Au through deposits from a solution obtained with PCB's leaching in aqua regia. They also used synthetic solutions, intentionally adding specific concentrations of different metals in order to observe the influence of Cu on the behavior of the system. It was found that Cu caused a shift of the Au reduction potential to more negative potentials, as well as resulted in a significant increase in current due to the high concentration of Cu. This last, coupled with the low concentration of Au present in the solution, caused a situation where the gold reduction peak could not be distinguished in voltammograms. For this reason, the solution was enriched with Au. Using this approach, a reduction potential for this metal was found at 0.55V vs Ag/AgCl/KCl<sub>sat</sub>. In this way, it was established that metals concentration in the

Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 12, 2017

8200

system will cause significant changes in the reduction potential of precious metals, making difficult to recover them selectively.

Although the literature contains a large amount of data about recovery of metals from e-waste [6-15], these do not consider factors such as the sample source, interference of different metals present in the e-waste multi-elemental system and the possible interference produced by oxides formation for the selective electrochemical leaching and selective deposition of metals from e-waste. Hence, the focus of this work was to study the selective electrochemical leaching of compact anodes made from e-waste powder containing metals such as Ag, Au and Pt in presence of copper Cu, Ni, Sn and Zn. Moreover, selective deposition of these metals from leaching solution obtained was also studied.

#### 2. EXPERIMENTAL

##### 2.1 Sample characterization

The sample was provided by the company "Corporación de Valores Recicladados S.A. de C.V." and was obtained from a process of several separation stages and a general milling of electronic waste. This resulted in a multi-element metal powder that can be marketed as a compacted metal.

An exhaustive characterization was performed to define the content of the metals present in the sample, specifically Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Zn, Sn by scanning electron spectroscopy (SEM), x-ray diffraction (XRD) and inductively coupled plasma spectroscopy (ICP).

For SEM analysis, scanning over the e-waste powder surface was done in two sample regions (A and B) with a scanning electron microscope JEOL JSM-6300 at high vacuum, equipped with a detector of dispersive energies (EDS), an acceleration voltage of 20kV and a detector distance of 16mm. As far as the XRD analysis is concerned, a Siemens D5000 x-ray diffractometer with Co-K $\alpha$  radiation source was used, the X-ray beam influenced the sample during 10min at 20kV, whereby a diffractogram was obtained with the predominant phases in the sample.

For ICP analysis, 1g of sample was leached by heating with HNO<sub>3</sub> and HCl in a 2:1 ratio for 15 minutes. A Perkin Elmer Inductively Coupled Plasma spectrometer was used, with radial and axial detector positions.

##### 2.2 Thermodynamic study

Pourbaix diagrams of Ag, Au and Pt species were made using the HSC Chemistry 5.1<sup>®</sup> chemical reaction and equilibrium software. The simulation was performed considering 2.4M HNO<sub>3</sub> at 25 °C and Ag, Au and Pt concentrations obtained by ICP. Thermochemical data base used contains values for 17000 chemical compounds, referenced properly into the software.

Int. J. Electrochem. Sci., Vol. 12, 2017

8201

#### 2.3 Electrochemical study

##### 2.3.1 Leaching stage

Electrochemical study for Au and Pt plates was conducted in a three electrode cell connected to a Princeton Applied Research® potentiostat/galvanostat equipment version 263A, controlled by PowerSuite® software. A saturated calomel electrode (SCE, E = 0.242 V vs. a standard hydrogen electrode) was used as reference electrode and a counter electrode of titanium (Ti) in all the experiments. Briquettes (1.2x0.5x3cm) were produced by compacting 10g of e-waste metal powder to 25 tons in a hydraulic press and they were employed as working electrodes. Potential sweeps were carried out in anodic direction at 25mVs<sup>-1</sup>.

All potential values were reported respect to SCE. Polarization potentiodynamic and potentiostatic responses for the e-waste sample with electrochemical leaching, were evaluated. Surface of already processed briquette was characterized by XRD. All the solutions generated in the electrochemical study were characterized by ICP.

##### 2.3.2 Deposit stage

A 500 ml volume of solution derived from the electrochemical leaching during 600s of the e-waste briquette was prepared. The produced solution was characterized by ICP.

In the study of Ag, Au and Pt electrochemical deposition, a Ti working electrode, a counter electrode of Ti-RuO<sub>2</sub> and a SCE as reference electrode, were used. The solution of the cell was the leached of the e-waste briquettes. The potentiodynamic sweep initiated in cathodic direction with a scanning speed of 25mVs<sup>-1</sup>, in a potential window that was progressively increased from -0.2V to -0.95V. The potentiostatic transients were obtained by imposing potentials of -0.2V to -1.0V during 150s using the leached solution. The produced deposits were characterized by SEM.

#### 3. RESULTS AND DISCUSSION

##### 3.1 Characterization of the sample

An exhaustive analysis was performed with SEM/EDS, XRD and ICP techniques in order to identify the elements present in the sample and their content, including precious metals (Au, Ag and Pt) present in the e-waste samples. Although, SEM-EDS and XRD techniques are semi-quantitative, they provide a first indication of the presence of the metals in e-waste powder; with the ICP technique, it was determined the concentration contained of the metals in the material.

##### 3.1.1 SEM/EDS Characterization

Figure 1 shows a micrograph of the e-waste powder provided by the company "Corporación de Valores Recicladados S.A. de C.V.", with a 20X magnification. It can be seen that the metallic particles

have an irregular morphology due to the grinding from which they come. White areas in the image correspond to plastic remnants coming from the original e-waste structure. Table 1 (first column) shows the weight percentages of metals contained in the sample, obtained by SEM/EDS semi-quantitative analysis.

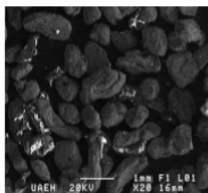


Figure 1. SEM image obtained on e-waste powder at 20X.

Table 1. Metal percentages contained in e-waste powder sample, obtained by SEM-EDS, DRX and ICP techniques.

	SEM-EDS	DRX	ICP
Cu	56.9	18	97.64
Ni	23	19	0.90
Zn	0	19.7	0.83
Ag	0.08	11.1	0.05
Au	10.02	6.6	0.04
Sn	10	18.8	0.53
Pt	0	6.8	0.0043

Table 1 shows the metals of interest, Au and Ag, obtained by SEM-EDS with content percentages of 10.02%<sub>w/w</sub> and 0.08%<sub>w/w</sub>, respectively. The metals with the highest concentration were Cu and Ni, with 56.9%<sub>w/w</sub> for Cu, 10%<sub>w/w</sub> for Sn and 23%<sub>w/w</sub> for Ni, while Pt was not observed.

3.1.2 XRD Characterization

Figure 2 shows a diffractogram of the e-waste powder obtained by XRD. The highest intensity peaks correspond to the interest phases of Pt, Ag and Au in addition Cu, Zn, Ni and Sn. Table 1 also shows the concentrations of all metal species, obtained by indexing diffractogram. In the second column the concentration of precious metals in the sample are quite different from that obtained by SEM-EDS, showing a distribution more uniform with XRD and the presence of platinum, which was not observed in SEM-EDS analysis. It is important to emphasize that SEM-EDS observations are

semi-quantitative and depend on the area used to the study; same case with XRD; however, with ICP there is no place to doubts about content of the metallic elements.

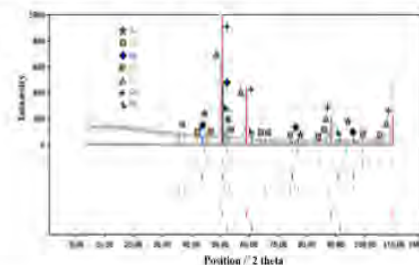


Figure 2. Diffractogram obtained by XRD on e-waste powder sample

3.1.3 Chemical characterization by ICP

Table 1 (third column) shows the metals concentration present in the e-waste powder, obtained by ICP with one gram of sample. Here, it is important to remark the presence of Pt in a concentration that could be valuable. These results confirm that precious metals are present (Au, Ag and Pt) in the e-waste sample, assuring that e-waste is a potential source of these metals due to the amount found, in comparison with quantities obtained by mining extraction that are relatively smaller (i. e. Au 0.000567% Ag 0.01% and Pt 0.0004%, in one gram of sample). In addition, considering factors such as extraction time, cost and environmental impact, the deposits can be obtained in an easier way.

3.2 Thermodynamic study of Ag, Au and Pt on nitric acid system

Figure 3 (a, b and c) shows the Pourbaix diagrams obtained for Ag, Au and Pt. For its construction, the concentrations obtained by ICP ( $9.1 \times 10^{-3} M$ ,  $4.2 \times 10^{-3} M$  and  $4.1 \times 10^{-3} M$ , respectively) and a 10%  $HNO_3$  concentration (pH 1.03), were considered.

Figure 3(a) shows the  $Ag^+$  and  $Ag_2O$  species predominance range in potential and pH. The ionic species of  $Ag^+$  appears in a potential range between 0.55V to 1.5V at the pH of 1.03 and it has coupled the oxygen evolution reaction since 1.2V. In Figure 3(b) it is shown that Au only has complexes in  $Au^{+3}$  species. This species appears in a potential range between 1.45V to 2.0V at the working pH and has coupled the oxygen evolution reaction in all pH range.

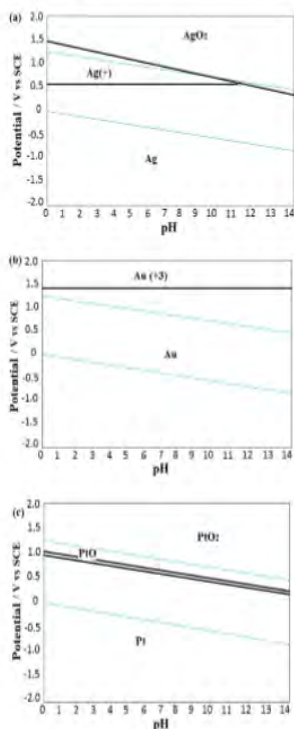


Figure 3. Pourbaix diagrams for the systems: a)  $[Ag] = 9.1 E^{-3} mM$ , b)  $[Au] = 4.2 E^{-3} mM$  and c)  $[Pt] = 4.1 E^{-3} mM$ , in 10%  $HNO_3$  medium.

Figure 3(c) shows that Pt complexes in species  $PtO$ - $PtO_2$ , indicating that, under working conditions, Pt ionic species is not available.

The results indicate that it is possible to obtain ionic species of  $Au^{+3}$  and  $Ag^+$  but not of Pt, at the working conditions (pH and potential). Then, it would be expected that the electrochemical leaching of Pt cannot occur at all the potential range (Figure 3c). However, it is important to consider that although Pourbaix diagrams are a starting point at the beginning of an electrochemical study; these do not take into account other factors such as electrodes nature, possible interference caused by other metals presence at the interface (i. e., galvanic interactions) or the whole kinetics. In this way experimental results may differ from thermodynamic ones. Thus, it was essential to assess the potentiodynamic response of a Pt electrode with a solution of 10%  $HNO_3$  and to corroborate the absence of Pt species after dissolution of the working electrode. In the case of Ag and Au, they were not evaluated because these metals have a good affinity with electrolytic medium producing ionic species and it has been demonstrated by several authors in literature [4].

3.1.3 Electrochemical leaching study

Figure 4 shows the voltammetric response of Pt working electrode when the potential sweep starts in the anodic direction, in a solution of 10%  $HNO_3$ . The sweeping was carried out in a potential window from 1.5V to -0.5V and with a scan rate of  $25mVs^{-1}$ .

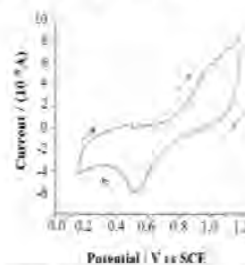


Figure 4. Cyclic voltammetry initiated in anodic direction obtained with a Pt electrode in 10%  $HNO_3$  at  $25mVs^{-1}$ , pH 1.03.

It can be observed from the diagram that the oxidation process of Pt was carried out at a potential range of 0.8V to 1.2V, with a maximum oxidation current of 0.065 mA, while its corresponding reduction process was carried out at potential range between 0.6V and 0.2V. This



corroborates that the electrochemical leaching of Pt was possible under the working conditions. In order to identify the potential ranges where selective leaching of Pt, Au and Ag are carried out from briquettes of e-waste, anodic voltammetric response was evaluated at the potential range from 0.2V to 1.3V (Figure 5).

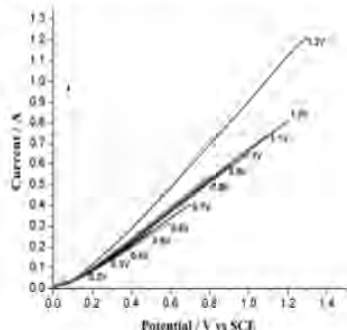


Figure 5. Voltammetric responses obtained on e-waste briquette in 10% HNO<sub>3</sub> at pH 1.03, with potential inversion from 0.2V to 1.3V vs SCE and a scan rate of 25mV/s.

In Figure 5, an increase in the oxidation current can be observed with the imposition of anodic potentials. This increase was attributed to the leaching of the metals present in the briquette as Ag, Au, Pt, Cu, Ni, Zn and Sn. However, it should be noted that from 0.7V the increase of current was slightly higher. This behavior is due to the superficial modifications on the briquette, attributable to an increase in the surface area due to the detachment of metallic particles from the briquettes, which releases new active spacer, as well as, to oxygen evolution reaction achieved at that potential. In addition, a higher increase of current was observed above 1.2V, likely by a transpassivation phenomenon, due to dissolution of a passive film present on the briquette surface. In order to obtain more precise data on the surface changes in the briquette and behavior of the metals leaching, a potentiostatic transient analysis was also carried out in a potential range between 0.2V and 1.2V in a solution with 10% HNO<sub>3</sub> (Figure 6).

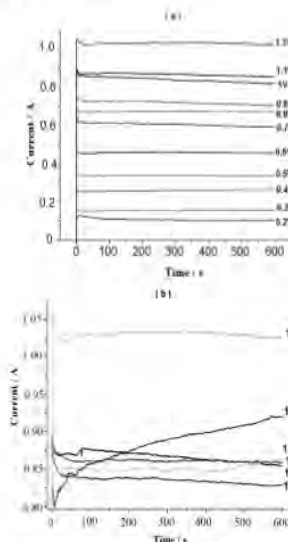


Figure 6. Potentiostatic transients obtained from e-waste briquette in 10% HNO<sub>3</sub> at pH 1.03, imposing potentials from: (a) 0.2V to 1.2V vs SCE and (b) 1.0V to 1.19V vs SCE, during 600s.

In Figure 6a, it can be observed that by increasing gradually the anodic potential oxidation current increases too, but above 0.8V the changes in current are irregular. In addition, a greater increase of the current occurs between 1.1V and 1.2V. This fact was attributable to three important contributions in e-waste multi-elemental system. These were a) material detachment, because metal powder is compacted without any support, and while it is leaching it tends to detach from the briquette; b) the oxygen evolution reaction that can be observed macroscopically above 0.8V and c) a passive layer formation occurs, similar to what Deyab and Keera [19] observed. In this way, a detailed study was conducted on e-waste briquette at potential range from 1.0V to 1.2V, under the same work

conditions (Figure 6b). An irregular behavior in the potentiostatic transients response was observed, with current increase and decrease, attributed to the formation of a passive layer or galvanic interactions of metals on the briquette surface.

Xu and Zhang [16] established that Cu is partially oxidized, probably due to its interaction with the medium. Deyab and Keera [19] found the formation of a passive layer on a carbon steel electrode with hydrochloric acid. In this system, they found that after a potential area identified by an oxidation peak where the ferrous ion dissolution is carried out, it produces a solid oxide at the surface, which causes the anodic current to decrease, indicating passive zones generation (partial passivity) at working electrode surface. Considering the high concentration in which the Cu is present in the system, its high affinity with the electrolytic medium and the energy supplied, it is very likely that the formation of a partial passive layer occurs over briquettes surface. In order to corroborate this hypothesis, it was needed to characterize the generated solutions to identify the metals that are being leached in each imposed potential; besides characterizing the briquette surface by XRD to verify metallic oxides formation.

Figure 7 shows the concentrations obtained by ICP of the solutions generated in the previous potentiostatic transients study. These concentrations indicate that leached metals increase in the solution as anodic potential increases. The Cu presents a very active behavior leaching to from 0.2V and increase in large quantities between 0.8V to 1.0V, where it reaches its maximum value. However, at 1.1V, their leaching decreases drastically and it is precisely at this potential where Au begins to be leached. Furthermore, it was observed that Ag and Pt begin to leach from 0.2V, but above 1.1V and close to 1.2V was where highest amount are achieved, likely due to less interference of Cu by a passive layer generation.

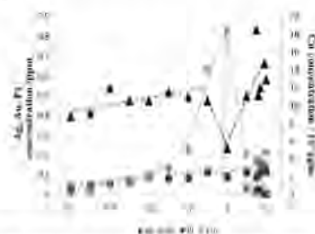


Figure 7. Metal concentrations obtained by ICP from leached solutions produced at the potentiostatic transients evaluations.

Figure 8 shows the diffractogram obtained by XRD on the electrochemical modified briquettes surface at 1.17V during 300 seconds. Presence of metal oxides was evident on the briquette surface.

where higher oxides concentration were NiO, Cu<sub>2</sub>O and SnO, followed by ZnO and Ag<sub>2</sub>O (see Table 2). Thus, the results indicates that to achieve Ag, Au and Pt leaching, it is necessary to work at potentials above 1.1V and close to 1.2V, where passive layer formation mainly by Cu, Ni and Zn oxides occurs, which limits Cu leaching and favors interest metals leaching. It is also important to mention that the deviation in Pt leaching behavior with respect to what is observed in Pourbaix diagrams is likely due to the presence of other elements (i.e. Cu, Zn, Ni, Sn, Ag and Au), which favors its leaching. Thus, it is pertinent to attribute to the generation of a passive layer those differences produced in the anodic current during leaching and the appearance of a potentials zone where selectivity occurs, that is to say, where we have least Cu interference.

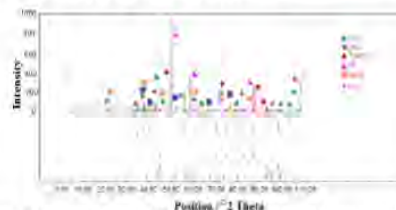


Figure 8. Diffractogram obtained by XRD on e-waste briquettes surface electrochemically modified during 300 seconds at 1.17V vs SCE.

Table 2. Metallic oxides percentages obtained on e-waste briquette surface electrochemically modified during 300 seconds at 1.17V vs SCE.

Pattern	Phase	%
96-901-6309	NiO	51.4
98-900-5779	Cu <sub>2</sub> O	26.8
98-901-2141	SnO	17.4
96-230-0114	ZnO	2.6
96-231-0066	Ag <sub>2</sub> O	1.8
		100

### 3.3 Deposit study

Some authors [20-22] have developed an effective strategy to determine the ranges where the selective deposit of metals is carried out. This experimental strategy allows researchers, by cyclic



voltammetry measurements, to obtain a reduction potential as an anodic charge function. Slope changes are attributed to surface modifications due to deposit or co-deposit of metals.

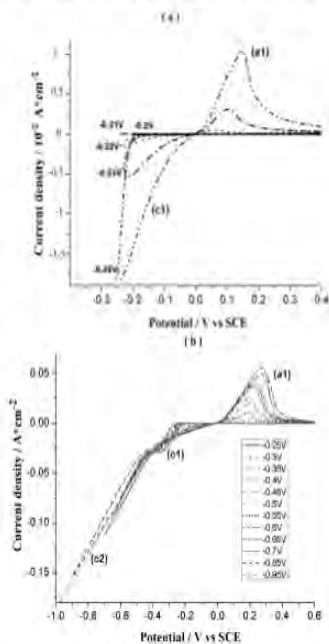


Figure 9. Cyclic voltammograms obtained on Ti plate electrode from e-waste leached solution, with potential inversions from: (a) -0.2V to -0.25V and (b) -0.3V to -0.35V vs SCE with scan rate of 25mV/s.

Figure 9 shows voltammograms initiated in cathodic direction at ranges of: a) -0.2V to -0.25V b) -0.3V to -0.35V, with a sweep rate of 25mV/s. In all tests the electrodes arrangement Ti-Ti-PdO<sub>2</sub> and the leached solution of e-waste were used. It can be observed that in all voltammograms there is a reduction process (C1) that starts from 0V to -0.25V, attributed to metals deposit. When the sweep was reversed, one oxidation processes appears (a1) in a potential range between 0.4V to 0.2V vs SCE attributed to leaching of metals deposited during the direct sweep. It can also be observed that the oxidation peak current density (a1) increases as cathodic switch potential increases, due to an increase in species concentration deposited on the Ti electrode.

Figure 9b shows that from the switch potential of -0.3V, voltammograms presents two reduction processes (c1 and c2) in the potential range between 0V to -0.4V and of -0.4V to -0.9V, which were attributed to deposit of metals, as well as to the electrolytic medium reduction. In addition, two crosses at -0.4V and -0.3V can also be seen in the voltammetric responses, indicating Ti surface modification due to new deposits formation. Anodic current (peak a1) density increases as the cathodic switching potential increases, until -0.7V, but above this potential the current density of peak a1 decreases, due to coupling of reaction of hydrogen evolution at reduction process c2. It was also observed that a displacement of oxidation peak a1 occurred towards values that were more positive, which is characteristic of co-deposits redissolution. Thus, in order to elucidate the certain potentials where deposits and co-deposits of Ag, Au and Pt are carried out in the presence of Cu, Ni, Zn and Sn, the anodic charge was determined as a function of the cathodic switching potential.

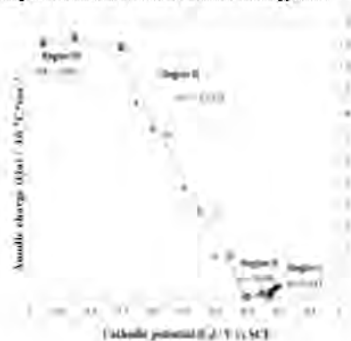


Figure 10. Associated anodic charge (Q<sub>a</sub>) obtained on Ti plate electrode from e-waste leached solution, with the cathodic switching E<sub>s</sub> potential between -0.2V to -0.95V vs SCE.

Figure 10 shows the graph of anodic charges as the cathodic switching potential (E<sub>s</sub>) function, where four regions of potentials with different slopes are shown. Region I goes from -0.2V to -0.22V, region II from -0.22V to -0.3V, which can also be called transition zone, region III from -0.3V to -0.7V and finally region IV from -0.7V to -0.95V.

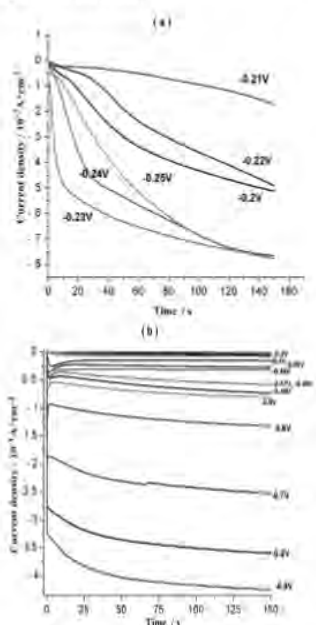


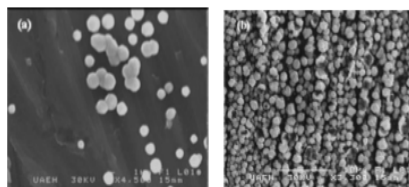
Figure 11. Potentiostatic transients obtained on Ti plate electrode from e-waste leached solution in 10% HNO<sub>3</sub> at pH 1.03, imposing potentials from: (a) -0.2V to -0.25V vs SCE and (b) -0.3 V to -0.9V vs SCE, during 150s.

It is expected that in each one of these regions of potentials, selective deposition of metals contained in e-waste leached solution occurs. In addition, positive slopes values (m1=0.013 and m2=0.06) can be observed in regions I and II, were this decreases as the potential became more negative. It is likely that here the deposits of metals present in small quantities was carried out due to lower magnitudes of charges, while negative slope values (m3= -0.0258 and m4 = -0.0001) can be observed in regions III and IV, with an anodic charge higher. However, Region III shows a significant increase in the charge when potential was more negative. This increase is attributed to the massive co-deposit of metals present in greater proportions, such as Cu, on the previously deposited metals.

Thus, the results in Region I can be attributed to the precious metals (Ag, Au and Pt) deposit. Region II can be attributed to active metals (Ni, Zn and Sn) co-deposit over the previous metals deposits made in region I. Region III is attributed to Cu massive co-deposit on the previously deposited metals; this shows a significant increase in the anodic charge, while in region IV Cu continues depositing but with hydrogen evolution reaction coupled.

Some authors that have applied this experimental strategy, but used other electrolytic systems, fewer elements and synthetic solutions, through which they determined that selective deposit potentials have shown a different behavior in their slopes values [20-22]. However, the slopes behavior indicates that Au, Ag and Pt deposit rate decreases, which can be attributed to the Ni, Sn, Zn and Cu elements influence contained in the system over noble metals co-deposition. In terms of mass transport species there is no support electrolyte, thus the process is controlled by species migration and diffusion, which causes deposit rate to decrease. Although this result indicates that it is possible to obtain selective deposit of metals from the leached solution, it is necessary to evaluate the deposits obtained in the four regions using a potentiostatic transients analysis.

Figure 11 (a) shows potentiostatic transients responses using the leached solution of e-waste when there are imposed potentials from -0.2V to -0.3V (Region I and II) during 150 seconds. While Figure 11 (b) shows potentiostatic transients responses imposing potentials from -0.3V to -0.9V (Region III and IV) during 150 seconds. The Figure (11a) shows that potentials between -0.2V to -0.25V, the cathodic current do not increase normally, which was attributed to precious metals deposits (Au, Pt, Ag) with the interference of some active metals (Zn, Ni, Sn and Cu).



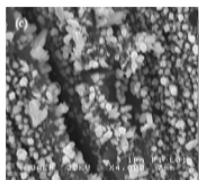


Figure 12. SEM images obtained from deposits on a Ti plate electrode in regions: (a) I and II at 4500X, (b) region III at 3300X and (c) region IV at 4000X.

Deposition resulting in an energy competition due to galvanic interactions, which prevents these noble metals, continues to be deposited. However, Cu interference cannot be completely avoided, such as Reyes-Cruz [21] as observed. For potentials above -0.25V (Figure 11b) cathodic currents significant increases gradually as the imposed cathodic potentials increases. This behavior suggests a deposit of higher concentration species in the solution such as Cu. However from -0.5V to -0.9V the increase in the reduction current is very high, indicating that there is enough energy to achieve a massive Cu deposit, in addition to the hydrogen evolution reaction. Hence, it was necessary to characterize deposits obtained to define which species are deposited preferably in each region of potentials.

Table 3. Metal average percentages contained on deposits obtained from each region of potentials, by SEM-EDS.

E(V) Element%	Region I			Region II			Region III						Region IV					
	~ q	~ q	~ q	~ q	~ q	~ q	~ q	~ q	~ q	~ q	~ q	~ q	~ q	~ q	~ q			
Pt	24.3	13.7	20.3	3.7	0.5	21.0	1.0	1.3	1.2	1.0	1.3	0.8	1.4	0.6	1.2	0.6	1.3	1.3
Au	31.3	4.58	10.7	14.5	0.8	23.3	0.7	0.7	1.1	3.3	2.1	2.0	2.0	1.9	0.9	0.4	0.6	1.3
Ag	13.7	32.2	16.8	19.2	1.8	19.7	1.2	2.2	0.5	1.9	0.5	1.8	1.7	1.3	0.5	1.0	0.4	0.9
Cu	0.0	12.9	16.4	49.2	94.6	0.4	95.3	93.6	96.4	91.1	93.2	92.5	92.8	94.2	94.1	95.3	96.4	95.9
Zn	2.9	4.30	2.4	0.6	0.3	14.7	0.1	0.4	0.0	0.0	1.2	0.5	0.0	0.2	0.0	0.0	0.0	0.0
Ni	9.2	18.2	10.8	9.6	0.7	7.0	0.5	1.2	0.2	0.6	1.5	2.6	1.2	0.7	0.6	1.4	0.4	0.3
Sr	18.5	13.8	23.4	3.2	1.4	13.9	1.1	0.5	0.6	1.0	0.1	0.6	0.9	1.1	0.7	0.8	0.3	0.3

Figure 12 shows deposits micrographs obtained from region (a) I and II with a 4500X magnification, (b) region III with a 3300X magnification and (c) region IV with a 4000X magnification. It can be seen that in regions I and II, deposits grow as a regular shape round

morphology. In region III this morphology prevails, but continues growing, while in IV region deposits grow amorphous and disordered, which is due to a great deposit rate achieved by the system.

Table 3 shows metals concentrations deposited at the four potential regions. These readings were obtained by using the SEM-EDS technique, sweeping 9 areas of Ti surface electrode and obtaining this way a concentration average in each imposed potential region.

It was possible to observe that at -0.2V, a higher concentration of precious metals deposited (Au, Pt and Ag) was obtained, with lower Cu. From -0.21V to -0.22V a small amount of Cu starts to deposit. This confirms that in region I there is a potentials zone where interest metals selective deposits can occur, with the least Cu interference. At potentials between -0.23V to -0.3V vs SCE, corresponding to region II, it can be observed that there is no trend in the amount of metals deposited due to the galvanic interactions generated between them. However, at -0.25V, a higher concentration of precious metals is deposited (Au, Pt and Ag) with Cu being the least observed. Above -0.3V, Cu is the predominant species and it produces more uniform and bright deposits as the imposed potential increases.

These results indicate that it is possible to determine potentials zone where it is possible to carry out the leaching of briquettes made from e-waste. It is also possible to find a potential zone where deposits of interest metals, i.e., precious metals, such as Au, Pt and Ag occur without too much interference of the Cu or other elements present.

4. CONCLUSIONS

Precious metals, such as Au, Ag and Pt, are more feasible to leach in potential ranges between 1.1V and 1.17V vs. SCE. This is due to that its leaching is limited by the superficial modifications of compacted briquette and metallic oxides formed (i.e.,  $NO_3^-$ ,  $Cu_2O$  and  $SnO$ ) on the interface, which allows having a potentials zone where selective leaching is achieved with the least interference of Cu.

The electrochemical results showed Pt leaching which is present in region I is possible at potentials from 0.2V to 1.2V vs. SCE, in spite of thermodynamic study that shown not there are Pt ionic species produced.

The anodic charge as a function of cathodic potential imposed shown four regions of deposit at potentials between -0.2 V to -0.9V vs. SCE, while a potentiostatic transients analysis and characterization studies by SEM-EDS confirmed this. Selectivity zone of precious metals deposit was found in region I (from -0.2V to -0.21V vs. SCE) and region II (at -0.25V vs. SCE), which presented positive slopes values with the less Cu interference in the e-waste multi-element system. To more cathodic potentials (above -0.3V, region III and IV), copper is the predominant species and it produces more uniform and bright deposits as the imposed potential increases.

The results obtained in this work and the significant amounts of Ag, Au and Pt present in e-waste, open the possibility of making these residues a suitable recovery source in 10% HNO<sub>3</sub> medium, when compared to the estimated amounts in mining production.

References

1. S. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, P. Ilea, A. Imre-Lucaci, *J. Clean. Prod.*, 54 (2013) 264.
2. M. Schluep, C. Hagelueken, R. Kuehr, F. Magalini, *U. N. Environ.*, 1 (2009) 64.
3. L. Yan, X. Zhenming, *Resour. Conserv. And Recy.*, 113 (2016) 28.
4. C. Jirang, Z. Lifeng, *J. Hazard. Mater.*, 158 (2008) 228.
5. Jaiswal, S. Cherian, S. Bharat, K. Manish, *Procedia Comput. Sci.*, 46 (2015) 1317.
6. R. Cayumil, R. Khanna, R. Rajaro, P.S. Mukherjee, V. Sahajwalla, *Waste Management*, 57 (2016) 121.
7. K. Anjan, J. Manis Kumar, L. Jae-chun, S. Rajendra Prasad, *J. Clean. Prod.*, 112 (2016) 4826.
8. I. Birloaga, V. Coman, B. Kopacek, F. Veglio, *Waste Management*, 34 (2014) 2581.
9. A. Akcil, C. Erust, C. Sekhar Gahan, M. Ozgun, M. Sahin, A. Tuncuk, *Waste Management*, 45 (2105) 258.
10. W. Zhike, G. Su, Y. Cunling, *Procedia Environ. Sci.*, 31 (2016) 917.
11. P. Fomari, C. Abbruzzese, *Hydrometallurgy*, 52 (1999) 209.
12. P. Zhu, Z. Fan, J. Lin, Q. Liu, G. Qian, M. Zhou, *J. Hazard. Mater.*, 166 (2009) 746.
13. P.M.H. Pette, H.M. Veit, A.M. Bernardes, *Waste Management*, 34 (2014) 475.
14. H. M. Veit, A.M. Bernardes, J.Z. Ferreira, J.A. Soares, C. Fraga, *J. Hazard. Mater.*, 137 (2006) 1704.
15. T.E. Lister, P. Wang, A. Anderko, *Hydrometallurgy*, 149 (2014) 228.
16. F.-R. Xiu and F.-S. Zhang, *J. Hazard. Mater.*, 165 (2009) 1002.
17. S. Fogarasi, F. Imre-Lucaci, A. Egedy, A. Imre-Lucaci, P. Ilea, *Waste Management*, 40 (2015) 136.
18. M. Lekka, I. Masavetas, A. Benedetti, A. Moutsatsou, L. Fedrizzi, *Hydrometallurgy*, 157 (2015) 97.
19. M.A. Deyab, S.T. Keera, *Egypt. J. Pet.*, 21 (2012) 31.
20. A.R. Alonso, G.T. Lapidus, I. Gonzalez, *Hydrometallurgy*, 85 (2007) 144.
21. V. Cruz, C. Ponce de Leon, I. Gonzalez, *Hydrometallurgy*, 65 (2002) 187.
22. M. Poisot-Diaz, I. Gonzalez, G. Lapidus, *Hydrometallurgy*, 93 (2008) 23.

© 2017 The Authors. Published by ESG ([www.electrochemsci.org](http://www.electrochemsci.org)). This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution license (<http://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).