



UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO

INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA

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

**“LIXIVIACIÓN DINÁMICA ÁCIDA DE DESECHOS ELECTRÓNICOS EN
EL SISTEMA H_2SO_4 - O_2 . OBTENCIÓN DE ORO METÁLICO Y
RECUPERACIÓN ELECTROLÍTICA DE Cu, Ni Y Zn”**

TESIS

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
DOCTOR EN CIENCIA DE LOS MATERIALES**

PRESENTA:

I.C.M. Justo Fabian Montiel Hernández

DIRECTORES

**Dra. María Isabel Reyes Valderrama
AACTyM-UAEH**

**Dr. Isauro Rivera Landero
AACTyM-UAEH**

MINERAL DE LA REFORMA HIDALGO, NOVIEMBRE 2015

ÍNDICE

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ECUACIONES.....	VI
----------------------------------------------------	-----------

GENERALIDADES.....	1
---------------------------	----------

INTRODUCCIÓN.....	1
-------------------	---

JUSTIFICACIÓN.....	3
--------------------	---

OBJETIVOS.....	6
----------------	---

OBJETIVO GENERAL.....	6
-----------------------	---

OBJETIVOS ESPECÍFICOS.....	6
----------------------------	---

REFERENCIAS.....	8
------------------	---

CAPÍTULO 1: MARCO TEÓRICO.....	11
---------------------------------------	-----------

1.1. HIDROMETALURGIA.....	11
---------------------------	----

1.1.1. LIXIVIACIÓN.....	13
-------------------------	----

1.2. TÉCNICAS DE PRECIPITACIÓN DE METALES.....	14
------------------------------------------------	----

1.2.1. CEMENTACIÓN.....	14
-------------------------	----

1.2.2. RECUPERACIÓN ELECTROLÍTICA.....	15
----------------------------------------	----

1.2.3. RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO.....	15
-------------------------------------------	----

ÍNDICE

1.2.4. PRECIPITACIÓN QUÍMICA.....	15
1.2.5. EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES.....	17
1.3. FUENTES SECUNDARIAS DE METALES.....	18
1.4. CHATARRA ELECTRÓNICA.....	20
1.5. CONSIDERACIONES CINÉTICAS.....	23
1.5.1. REACCIONES HETEROGÉNEAS.....	23
1.5.2. VELOCIDAD DE REACCIÓN EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS...26	
1.5.2.1. Efecto de la Temperatura.....	28
1.5.2.2. Efecto de la Concentración.....	30
1.5.2.3. Conversión X.....	30
1.6. PROCESOS ELECTRÓDICOS.....	31
1.7. LEY DE FARADAY DE LA ELECTRÓLISIS.....	33
1.8. VOLTAMETRÍA CÍCLICA.....	34
1.9. REACTOR ELECTROQUÍMICO DE FLUJO DE CAPAS PARALELAS DE TIPO FILTROPRESA.....	35
1.10. SOFTWARE HYDRA-MEDUSA.....	37
1.11. REFERENCIAS.....	38

ÍNDICE

CAPÍTULO 2: ANTECEDENTES.....	43
2.1. LOS RESIDUOS DE EQUIPOS ELECTRÓNICOS Y ELÉCTRICOS.....	43
2.2. COMPOSICIÓN DE LA CHATARRA ELECTRÓNICA.....	46
2.3. IMPORTANCIA DEL ORO.....	48
2.4. IMPLEMENTACIÓN DE LOS MÉTODOS DE RECICLAJE.....	49
2.5. TRABAJOS RELACIONADOS.....	51
2.5.1. LIXIVIACIÓN.....	51
2.5.2. RECUPERACIÓN METÁLICA.....	56
2.6. REFERENCIAS.....	58
CAPÍTULO 3: DESARROLLO EXPERIMENTAL.....	67
3.1. METODOLOGÍA.....	68
3.2. ESTUDIO DE LA LIXIVIACIÓN.....	69
3.2.1. REACTOR.....	69
3.2.2. PRUEBAS EXPERIMENTALES.....	71
3.2.2.1. Lixiviación dinámica ácida en el sistema $H_2SO_4-O_2$ y obtención del oro metálico.....	71

ÍNDICE

3.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN.....	72
3.3.1. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (EAA).....	72
3.3.2. ESPECTROSCOPIA DE PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCIDO (ICP).....	72
3.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS (EDS).....	73
3.4. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO.....	73
3.4.1. ESTUDIOS POTENCIODINÁMICOS.....	73
3.4.2. REMOCIÓN DE LOS METALES NO NOBLES PRESENTES EN LA SOLUCIÓN DE LIXIVIACIÓN USANDO PROCESOS ELECTROQUÍMICOS.....	75
3.5. REFERENCIAS.....	78

CAPÍTULO 4: RESULTADOS Y DISCUSIÓN.....79

4.1. RECOLECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN MEDIANTE SEM-EDS DE LA CHATARRA ELECTRÓNICA.....	79
4.2. ESTUDIO CINÉTICO DE LA LIXIVIACIÓN DE Cu, Ni Y Zn CONTENIDO EN LAS TARJETAS DE CIRCUITOS IMPRESOS.....	83
4.2.1. EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE OXÍGENO.....	83
4.2.2. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN.....	92
4.2.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA.....	111
4.2.4. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE H ₂ SO ₄	119

ÍNDICE

4.3. OBTENCIÓN DEL ORO EN ESTADO METÁLICO.....	134
4.4. ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE LOS METALES NO NOBLES PRESENTES EN LA SOLUCIÓN DE LIXIVIACIÓN MEDIANTE UN PROCESO ELECTROQUÍMICO.....	136
4.4.1. ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN MEDIANTE LOS DIAGRAMAS DE POURBAIX.....	136
4.4.2. ESTUDIOS POTENCIODINÁMICOS.....	140
4.4.3. PROCESO ELECTROQUÍMICO.....	148
4.5. REFERENCIAS.....	158
CONCLUSIONES.....	160

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ECUACIONES

FIGURAS

- Figura 1.** Esquema de un proceso heterogéneo sólido-fluido.....25
- Figura 2.** Esquema del equipo utilizado en la lixiviación dinámica ácida: 1. Cilindro de oxígeno, 2. Manorreductor, 3. Difusor, 4. Pipeta graduada para la toma de muestras, 5. Bureta graduada, 6. Electrodo de pH con termorregulador, 7. Reactor de vidrio, 8. Agitador magnético, 9. Chatarra electrónica, 10. Parrilla de calentamiento y agitación magnética, 11. pH-metro.....70
- Figura 3.** Esquema de una celda electroquímica típica de tres electrodos.....75
- Figura 4.** Esquema de un reactor electroquímico de tipo filtroprensa. 1) cátodo tridimensional, 2) rejilla de plástico, 3) compartimiento, 4) ánodo dimensionalmente estable (DSA) y 5) placas de sujeción.....77
- Figura 5.** Fotografía de las tarjetas de circuitos impresos usadas: a) Antes de desmantelarlas, b) después de desmantelarlas y c) mezcla de diferentes tipos de pines utilizados en los experimentos.....80
- Figura 6.** Micrografías de SEM de diferentes tipos de pines.....81
- Figura 7.** Espectro representativo de la energía de dispersión para un análisis de los pines mediante SEM-EDS.....82
- Figura 8.** Dependencia de la concentración de cobre en función del tiempo de ataque.....86
-
-

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ECUACIONES

Figura 9. Dependencia de la concentración de níquel en función del tiempo de ataque	86
Figura 10. Dependencia de la concentración de zinc en función del tiempo de ataque	87
Figura 11. Dependencia del logaritmo de la K_{exp} frente al logaritmo de la presión parcial de oxígeno, para el cobre. Tiempo de reacción 0 - 240 minutos.	90
Figura 12. Dependencia del logaritmo de la K_{exp} frente al logaritmo de la presión parcial de oxígeno, para el níquel. Tiempo de reacción 0 - 240 minutos.	91
Figura 13. Dependencia del logaritmo de la K_{exp} frente al logaritmo de la presión parcial de oxígeno, para el zinc. Tiempo de reacción 0 - 240 minutos.	92
Figura 14. Dependencia de la concentración de cobre frente al tiempo de ataque (min). Efecto velocidad de agitación.....	98
Figura 15. Dependencia de la concentración de níquel frente al tiempo de ataque (min). Efecto velocidad de agitación.....	98
Figura 16. Dependencia de la concentración de zinc frente al tiempo de ataque (min). Efecto velocidad de agitación.....	99
Figura 17. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el cobre. Tiempo de reacción 0 - 60 minutos.	101
Figura 18. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el cobre. Tiempo de reacción 60 - 240 minutos.	103
Figura 19. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el níquel. Tiempo de reacción 0 - 60 minutos.	105

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ECUACIONES

- Figura 20.** Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el níquel. Tiempo de reacción 60 - 240 minutos.107
- Figura 21.** Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el zinc. Tiempo de reacción 0 - 60 minutos.109
- Figura 22.** Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el zinc. Tiempo de reacción 60 - 240 minutos.....111
- Figura 23.** Dependencia de la concentración de cobre en función del tiempo de ataque para las diferentes temperaturas estudiadas.....113
- Figura 24.** Dependencia de la concentración de níquel en función del tiempo de ataque para las diferentes temperaturas estudiadas.....114
- Figura 25.** Dependencia de la concentración de zinc en función del tiempo de ataque para las diferentes temperaturas estudiadas.....114
- Figura 26.** Gráfica de Arrhenius para el proceso de lixiviación de Cu.....116
- Figura 27.** Gráfica de Arrhenius para el proceso de lixiviación de Ni.....117
- Figura 28.** Gráfica de Arrhenius para el proceso de lixiviación de Zn.....117
- Figura 29.** Dependencia de la concentración de cobre en función del tiempo de ataque para las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico estudiadas.....123
- Figura 30.** Dependencia de la concentración de níquel en función del tiempo de ataque para las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico estudiadas.....123

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ECUACIONES

- Figura 31.** Dependencia de la concentración de zinc en función del tiempo de ataque para las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico estudiadas.....124
- Figura 32.** Dependencia del log de la K_{exp} para el cobre frente al log de la concentración del ácido sulfúrico. Tiempo de reacción 0 - 60 minutos.....126
- Figura 33.** Dependencia del log de la K_{exp} para el cobre frente al log de la concentración del ácido sulfúrico. Tiempo de reacción 60 - 240 minutos.....127
- Figura 34.** Dependencia del log de la K_{exp} para el níquel frente al log de la concentración del ácido sulfúrico. Tiempo de reacción 0 - 60 minutos.....129
- Figura 35.** Dependencia del log de la K_{exp} para el níquel frente al log de la concentración del ácido sulfúrico. Tiempo de reacción 60 - 240 minutos.....130
- Figura 36.** Dependencia del log de la K_{exp} para el zinc frente al log de la concentración del ácido sulfúrico. Tiempo de reacción 0 - 60 minutos.....132
- Figura 37.** Dependencia del log de la K_{exp} para el zinc frente al log de la concentración del ácido sulfúrico. Tiempo de reacción 60 - 240 minutos.....133
- Figura 38.** Fotografía de los productos de la lixiviación dinámica ácido de los componentes que contienen oro. En un tiempo total de reacción de 240 minutos: a) pines de lixiviados y b) partículas de oro.134
- Figura 39.** Espectro de EDS del sólido obtenido después de la lixiviación de los pines.135
- Figura 40.** Diagramas tipo Pourbaix del Cu(II)/Cu(0), sistemas: (—) pCu(II) = 3.01, (—) pCu(II) = 2.99, (—) pCu(II) = 2.19, (—) pCu(II) = 1.54 y pSO₄ = 0.03.....137
-

- Figura 41.** Diagramas tipo Pourbaix del Ni(II)/Ni(0), sistemas: (—) $p\text{Ni(II)} = 3.92$, (—) $p\text{Ni(II)} = 3.20$, (—) $p\text{Ni(II)} = 2.64$, (—) $p\text{Ni(II)} = 2.83$ y $p\text{SO}_4 = 0.03$138
- Figura 42.** Diagramas tipo Pourbaix del Zn(II)/Zn(0), sistemas: (—) $p\text{Zn(II)} = 3.20$, (—) $p\text{Zn(II)} = 3.14$, (—) $p\text{Zn(II)} = 1.79$, (—) $p\text{Zn(II)} = 1.62$ y $p\text{SO}_4 = 0.03$138
- Figura 43.** Voltametrías cíclicas para: a) 5 mM de Cu, b) 1 mM de Ni y c) 1 mM de Zn, en H_2SO_4 , pH de la solución 1.5. Velocidad de barrido: 50 mV s^{-1}141-142
- Figura 44.** Voltametrías cíclicas en: a) solución sintética de H_2SO_4 , pH 1.5 y b) solución de lixiviación de H_2SO_4 , pH 1.5. Velocidad de barrido: 50 mV s^{-1} ...143-144
- Figura 45.** Micrografía de SEM y análisis mediante EDS del electrodeposición a pH 1.5 sobre el Toray paper, ocurriendo a un potencial del electrodo de trabajo de -1.6 V vs Ag / AgCl durante 600 s, en soluciones sintéticas y de lixiviación.....144
- Figura 46.** Voltametrías cíclicas para: a) 1 mM de Zn y b) 1 mM de Ni, en H_2SO_4 , pH de la solución 5. Velocidad de barrido: 50 mV s^{-1}145-146
- Figura 47.** Voltametría cíclica de 1 mM de Ni y 1 mM de Zn, en H_2SO_4 , pH de la solución 5. Velocidad de barrido: 50 mV s^{-1}147
- Figura 48.** Micrografía de SEM y análisis mediante EDS del electrodeposición a pH 5 sobre el Toray paper, ocurriendo a un potencial del electrodo de trabajo de -1.6 V vs Ag/AgCl durante 600 s, en soluciones sintéticas y de lixiviación.....147

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ECUACIONES

- Figura 49.** Concentración de los metales frente al tiempo a diferentes densidades de corriente: a) 10, b) 20 y c) 40 mA cm⁻². Solución sintética de 260 ppm de Cu, 60 ppm de Ni, 60 ppm de Zn y 16 ppm de Pb en un medio de ácido sulfúrico a pH 1.5.....149-150
- Figura 50.** Representación gráfica de la concentración frente a F mol⁻¹ como unidad de carga. Experimentos llevados a cabo a 20 y 40 mA cm⁻². Únicamente se considera la remoción de Cu.....151
- Figura 51.** Comparación entre las soluciones tratadas (sintética y de lixiviación). a) Solución sintética, b) solución de lixiviación. Densidad de corriente: 20 mA cm⁻².....151-152
- Figura 52.** Precipitación de los metales frente a F mol⁻¹ como unidad de carga. Solución sintética tratada, después del primer tratamiento electroquímico e incrementado el pH a 3. Densidad de corriente: 20 mA cm⁻².....154
- Figura 53.** Concentración de los metales frente a F mol⁻¹ como unidad de carga. Solución sintética tratada, después del primer tratamiento electroquímico e incrementado el pH a 5. Densidad de corriente: 20 mA cm⁻².....154
- Figura 54.** Concentración de los metales frente a F mol⁻¹ como unidad de carga. Solución de lixiviación tratada, después del primer tratamiento electroquímico e incrementado el pH a 5. Densidad de corriente: 20 mA cm⁻².....155
- Figura 55.** Concentración de los metales frente a F mol⁻¹ como unidad de carga. Solución de lixiviación tratada, después del primer tratamiento electroquímico e incrementado el pH de 1.5 a 5. Densidad de corriente: 20 mA cm⁻².....156
- Figura 56.** Esquema de las diferentes estrategias para la remoción selectiva de los metales.....157
-

TABLAS

Tabla 1. Consideraciones típicas de la hidrometalurgia frente a la pirometalurgia.....	12
Tabla 2. Elementos presentes en el medio ambiente provenientes de la eliminación de desechos electrónicos.....	48
Tabla 3. Composición común de las soluciones de partida.....	77
Tabla 4. Datos del microanálisis semicuantitativo del espectro de EDS de los pines.....	82
Tabla 5. Partes por millón de los metales no nobles lixiviados, en función de la concentración de ácido sulfúrico.....	85
Tabla 6. Constantes experimentales, en función de la presión parcial de oxígeno.....	88
Tabla 7. Dependencia de K_{exp} frente a la PO_2 , para el cobre.....	89
Tabla 8. Dependencia de K_{exp} frente a la PO_2 , para el níquel.....	90
Tabla 9. Dependencia de K_{exp} frente a la PO_2 , para el zinc.	91
Tabla 10. Partes por millón de cobre lixiviadas, en función de la velocidad de agitación.....	95

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ECUACIONES

Tabla 11. Partes por millón de níquel lixiviadas, en función de la velocidad de agitación.....	96
Tabla 12. Partes por millón de níquel lixiviadas, en función de la velocidad de agitación.....	97
Tabla 13. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el cobre. Tiempo de reacción de 0 – 60 minutos.....	100
Tabla 14. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el cobre. Tiempo de reacción de 60 – 240 minutos.....	102
Tabla 15. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el níquel. Tiempo de reacción de 0 – 60 minutos.....	104
Tabla 16. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el níquel. Tiempo de reacción de 60 - 240 minutos.....	106
Tabla 17. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el zinc. Tiempo de reacción de 0 - 60 minutos.....	108
Tabla 18. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el zinc. Tiempo de reacción de 60 - 240 minutos.....	110
Tabla 19. Valores de la K_{exp} (min^{-1}) para cada metal a las diferentes temperaturas estudiadas.....	115
Tabla 20. Partes por millón de cobre lixiviadas, en función de la concentración de ácido sulfúrico.....	120

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ECUACIONES

Tabla 21. Partes por millón de níquel lixiviadas, en función de la concentración de ácido sulfúrico.....	121
Tabla 22. Partes por millón de zinc lixiviadas, en función de la concentración de ácido sulfúrico.....	122
Tabla 23. Dependencia del log de la K_{exp} (min^{-1}) frente al log de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para el Cu en un tiempo de reacción de 0 – 60 minutos.....	125
Tabla 24. Dependencia del log de la K_{exp} (min^{-1}) frente al log de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para el Cu en un tiempo de reacción de 60 – 240 minutos.....	127
Tabla 25. Dependencia del log de la K_{exp} (min^{-1}) frente al log de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para el Ni en un tiempo de reacción de 0 – 60 minutos.....	128
Tabla 26. Dependencia del log de la K_{exp} (min^{-1}) frente al log de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para el Ni en un tiempo de reacción de 60 – 240 minutos.....	130
Tabla 27. Dependencia del log de la K_{exp} (min^{-1}) frente al log de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para el Zn en un tiempo de reacción de 0 – 60 minutos.....	131
Tabla 28. Dependencia del log de la K_{exp} (min^{-1}) frente al log de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para el Zn en un tiempo de reacción de 60 – 240 minutos.....	133
Tabla 29. Composición Común de soluciones de partida.....	135
Tabla 30. Valores de potenciales necesarios para la electrodeposición de los metales lixiviados.....	140

ECUACIONES

Ecuación 1.1.....	15
Ecuación 1.2.....	16
Ecuación 1.3.....	16
Ecuación 1.4.....	17
Ecuación 1.5.....	17
Ecuación 1.6.....	18
Ecuación 1.7.....	24
Ecuación 1.8.....	26
Ecuación 1.9.....	26
Ecuación 1.10.....	27
Ecuación 1.11.....	27
Ecuación 1.12.....	29
Ecuación 1.13.....	29, 113
Ecuación 1.14.....	30

ÍNDICE DE FIGURAS, TABLAS Y ECUACIONES

Ecuación 1.15	31
Ecuación 1.16	33
Ecuación 1.17	33
Ecuación 1.18	33
Ecuación 1.19	34
Ecuación 1.20	34
Ecuación 1.21	34
Ecuación 2.1	57
Ecuación 4.1	118
Ecuación 4.2	118
Ecuación 4.3	118
Ecuación 4.4	136
Ecuación 4.5	136
Ecuación 4.6	137

GENERALIDADES

INTRODUCCIÓN

En un proceso óptimo, las tarjetas de circuitos impresos deben ser procesadas en un medio ambiente sustentable con la finalidad de tomar ventaja del procesamiento de desechos electrónicos^[1]. Existen ciertos trabajos acerca de los progresos en las fuentes de reciclado de las tarjetas de circuitos impresos realizados por algunos investigadores^[2-14]; sin embargo, algunos de estos trabajos tratan demasiados temas y la profundidad de su investigación se centra en la recopilación de antecedentes, siendo baja la discusión referente a los procesos hidrometalúrgicos. Por todo esto, es necesario mantenerse en constante revisión de la nueva literatura que pudiera aparecer concerniente al tema. Cada año la cantidad de equipo de cómputo desechado en todo el planeta aumenta^[15, 16], lo que desencadena el crecimiento exponencial de los desechos electrónicos, incluidos los provenientes de las tarjetas de circuitos impresos, por lo que es necesario acelerar los progresos para desarrollar un proceso óptimo para la recuperación de los materiales de valor económico contenidos en las tarjetas de circuitos impresos, que sea al mismo tiempo amigable con el medio ambiente y económicamente rentable^[3]. Siendo más amigables con el medio ambiente los procesos hidrometalúrgicos que están usando ácido sulfúrico y oxígeno, en comparación con los procesos pirometalúrgicos, ya que son una potencial fuente de contaminación y de daños a la salud. En este caso, el objetivo de este trabajo es desarrollar un mecanismo óptimo y amigable para el medio ambiente, para la recuperación de oro, cobre, níquel y zinc presentes en los residuos de los equipos electrónicos y eléctricos, en específico las tarjetas de circuitos, sometiendo a los pines que las componen, a una lixiviación dinámica ácida utilizando oxígeno y ácido sulfúrico, para disolver dichos metales, a la vez este proceso permite la

GENERALIDADES

separación física del oro de la matriz de polímero para la posterior recuperación del oro metálico con una pureza > 99.99%^[17-23].

Por otra parte, es necesario desarrollar estudios de voltametría cíclica con soluciones sintéticas y reales para caracterizar cualitativamente las soluciones de lixiviación ácida. A través de estos estudios de las estrategias que marcan la recuperación electroquímica de los metales no nobles y finalmente los metales no preciosos lixiviados (cobre, níquel y zinc) se puedan retirar selectivamente del lixiviado mediante procesos electroquímicos, y el licor de lixiviación limpio se puede volver a utilizar en el proceso de lixiviación, convirtiéndolo en un proceso verde, ya que no es necesario desecharlo, causando daños al medio ambiente.

JUSTIFICACIÓN

Los países desarrollados se mueven rápidamente a incrementar considerablemente el reciclaje. El oro y plata son un ejemplo de materiales industriales que pueden ser reciclados. De hecho, la industria del reciclaje de oro y plata ha existido desde hace unas dos décadas. No obstante esto, grandes cantidades de dichos metales no son recicladas óptimamente y algunas otras no son aún tratadas, creando consecuencias importantes tanto económicas, ecológicas y de control estratégico. En aplicaciones donde el oro y la plata se usan y/o terminan en forma sólida, sus desperdicios consisten básicamente en lo que se conoce como chatarra electrónica y donde, si bien una parte del oro y plata son recuperados, lo cierto es que una importante cantidad de dichos metales preciosos no son recuperados óptimamente. La chatarra electrónica consiste básicamente de componentes de computadoras, tarjetas electrónicas, electrodomésticos, celulares, equipos de audio, etc. Específicamente la chatarra electrónica de oro la constituyen las placas o circuitos impresos de las computadoras en donde, en amplias zonas, una capa de oro es depositada sobre un substrato de un metal menos noble como níquel, cobre, estaño y zinc insertados a su vez a una base polimérica. El oro presente en dichas placas impresas de computadora es de alto interés comercial, estando presente desde 0.1 a 0.5 gramos de oro por cada circuito impreso. Si tan sólo en nuestro país cada año se desechan alrededor de 5 millones de computadoras, es evidente la enorme fuente potencial de oro y de los metales no nobles mencionados, que actualmente se está desechando o recuperando sólo parcialmente por muy escasos procesos importados y caros. Tales procesos incluyen operaciones mecánicas y pirometalúrgicas las cuales en general, generan importantes cantidades de gases contaminantes. La gestión de residuos, basada en un alto nivel de protección del medio ambiente, constituye un objetivo prioritario en todo el mundo y debe ser atendido especialmente en México, que va adaptando su normatividad en función de las experiencias adquiridas y del progreso científico y técnico alcanzado. Esta gestión no ha logrado aún la totalidad

GENERALIDADES

de los objetivos propios de una política ambiental dirigida a la protección del medio y a la mejora de la calidad de vida.

Fuera de la vista y de la repercusión pública, están en los vertederos de basura cientos de millones de computadoras, televisores, teléfonos celulares, refrigeradores y otros aparatos electrónicos desechados con una velocidad cada vez mayor. El usuario medio de computadoras en el mundo, actualmente reemplaza sus equipos en un rango de 24 a 48 meses, estando nuestro país precisamente dentro de dicho promedio; pero además en México anualmente se reciben “donaciones” de países desarrollados de computadoras que prácticamente terminan en el corto plazo en la basura. Es decir, es evidente la necesidad de nuestro país por abordar investigaciones referentes a la recuperación de metales contenidos en la chatarra electrónica, específicamente en la recuperación de oro contenido en los circuitos impresos, pues la cantidad de oro presente en la chatarra electrónica puede llegar a ser incluso mayor a la cantidad de oro presente en un mineral que como es bien conocido actualmente es de 1 a 5 gramos de oro por tonelada de mineral, es decir las fuentes secundarias de metales en general son cada vez más atractivas. Sin embargo, como se ha mencionado, pocos son los procesos actualmente desarrollados encaminados a recuperar el oro contenido en los circuitos impresos y los propuestos; en general, presentan serias dificultades, ya sea técnicas (bajo % de recuperación y metal precioso contaminado), económicas (procesos demasiado caros, incosteables para pequeños y medianos generadores) y ecológicos (generación de residuos peligrosos y altamente contaminantes). En el presente trabajo se propone recopilar al menos 100 tarjetas electrónicas, las cuales serán caracterizadas y seccionadas las partes que contengan oro. Los productos seccionados serán sometidos a lixiviación dinámica ácida con oxígeno y H_2SO_4 ; para disolver al cobre, níquel y zinc obteniendo oro metálico sólido. Los metales disueltos en estado acuoso serán reducidos por electrólisis para la obtención de dichos metales en estado sólido, de alta pureza y por separado.

GENERALIDADES

Como puede observarse, la propuesta del presente estudio es sumamente atractiva, pues se trata de una recuperación total de componentes metálicos novedosa, económica y de sencilla operatividad. El presente proyecto forma parte de las tendencias mundiales de minimización y valorización de los residuos industriales, que cada vez se vuelve una prioridad en los países del mundo desarrollado. México tiene la gran oportunidad de formar parte de dichas tendencias, en el marco del presente estudio, por lo que su ejecución se justifica ampliamente.

OBJETIVOS

OBJETIVO GENERAL

Recuperar oro, cobre, níquel y zinc, contenidos en desechos electrónicos, por vía hidrometalúrgica para su posterior reutilización.

OBJETIVOS ESPECÍFICOS

- Recolectar chatarra electrónica de computadoras. Es necesario tener, al menos 100 tarjetas o circuitos impresos, que sean representativos de las diferentes generaciones de computadoras.
- Caracterizar la chatarra electrónica de las computadoras y estudiar la naturaleza de la reacción de lixiviación de los metales no nobles (cobre, níquel y zinc) que forman el substrato metálico del oro.
- Seleccionar las partes que contienen oro y seccionar dichas partes.
- Estudiar la cinética de lixiviación en medio $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ de los metales no nobles (cobre, níquel y zinc) que forman el substrato metálico del oro. Ello implica determinar los factores que afectan a la velocidad de lixiviación de dichos metales. Los efectos a evaluar son: concentración de ácido sulfúrico, presión parcial de oxígeno, velocidad de agitación y temperatura, y de esta manera, calcular el orden de la reacción y la energía de activación del sistema; parámetros cinéticos de suma importancia para una aplicación industrial del proceso propuesto para la recuperación de oro. Este objetivo incluye la caracterización de los productos obtenidos tanto acuosos como sólidos. En el presente objetivo se pretende obtener oro sólido de alta pureza.

GENERALIDADES

- Precipitar (reducir) los metales lixiviados (en estado acuoso), utilizando la vía electrolítica por medio de estudios potenciodinámicos.
- Obtener el oro, cobre, níquel y zinc en estado metálico y por separado.
- Proponer basándose en los resultados experimentales, un proceso novedoso y óptimo de recuperación total de los componentes metálicos contenidos en la chatarra electrónica.

REFERENCIAS

1. Hall, W.J. and P.T. Williams, *Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards*. Resources, Conservation and Recycling, 2007. **51**(3): p. 691-709.
2. Cui, J. and L. Zhang, *Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **158**(2–3): p. 228-256.
3. Zhang, Y., et al., *Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards*. Procedia Environmental Sciences, 2012. **16**: p. 560-568.
4. Liu, W.-Q., et al., *Progress in study of recycling and innocuous treatment of waste printed circuit boards*. Huanjing Kexue yu Jishu, 2011. **34**(4): p. 48-54.
5. Yao, Y.-Q., et al., *Review on the comprehensive recovery technologies of waste printed circuit boards*. Materials Research and Application, 2011. **5**(1): p. 17-20.
6. Liu, X., Y. Lu, and H. Cui, *Research progress of PCB scrap recycling technology*. Guangzhou Chemical Industry, 2011. **39**: p. 42-44.
7. Zhou, Q.-F., *Current situation and tendency of technologies to treat waste containing precious metals*. China Metal Bulletin, 2010. **1**(47): p. 38-39.
8. Wu, H., et al., *Current situation and prospect of printed circuit board recovery and recycling technologies in China*. Recycling Research, 2009. **1**(10): p. 34-37.
9. Zheng, Y.-y., Z.-h. Gu, and H.-j. Zheng, *Investigation of progress on recovery of metals from obsolete printed circuited boards*. Zhejiang Chemical Industry, 2009. **40**: p. 25-29.
10. Yuwen, L., S. Weiguang, and X. Jia, *Study on Processing Old Computer Circuit Boards and Prospects [J]*. Environmental Science and Management, 2008. **8**: p. 020.

GENERALIDADES

11. Jie, L., *Discussion on Recycle-using of the Discarded Electronic Circuit Board [J]*. Hunan Nonferrous Metals, 2008. **3**: p. 015.
12. Haili, S., et al., *Research Progresses of Reusing Waste Printed Circuit Boards [J]*. Environmental Protection of Chemical Industry, 2008. **2**: p. 013.
13. Yang, Y., et al., *Recycling of rare and noble metals from waste printed circuit boards*. Chinese Journal of Rare Metals, 2004. **28**(4): p. 716-720.
14. Ningtao, Y., T. Zhanxu, and W. Fahui, *The Methods for Recycling of Waste Printed Circuit Boards*. China Resources Comprehensive Utilization, 2011. **7**: p. 024.
15. Veit, H.M., et al., *Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **137**(3): p. 1704-1709.
16. Felix, N. and C. Van Riet. *Recycling of electronic scrap at UM's Hoboken smelter*. in *Precious Metals 1994. Proceedings of the Eighteenth International Precious Metals Conference*. 1994.
17. Reyes, M.I., et al., *Total Recovery of Gold Contained in Computer Printed Circuit Boards. Leaching Kinetics of Cu, Zn and Ni*. Journal of the Mexican Chemical Society, 2012. **56**(2): p. 144-148.
18. Montiel, J.F., et al., *Caracterización de circuitos impresos vía SEM-EDS y su lixiviación en el sistema $O_2-H_2SO_4$. Efecto de la temperatura*. Boletín de la Sociedad Química de México, 2012. **6**(1): p. 21-23.
19. Montiel, J.F., et al., *Recuperación de Au, Cu, Ni Y Zn contenidos en desechos electrónicos. Lixiviación dinámica ácida en el sistema $H_2SO_4-O_2$. Efecto de la concentración de H_3O^+* . Boletín de la Sociedad Química de México, 2013. **7**(1): p. 13-15.
20. Rivera, I., *Estudio cinético de la precipitación/lixiviación de plata en el sistema $O_2 - S_2O_3^{2-} - S_2O_4^{2-}$. Aplicación en efluentes industriales*. 2003, Universitat de Barcelona, Spain.
21. Viñals, J., et al., *Leaching of metallic silver with aqueous ozone*. Hydrometallurgy, 2005. **76**(3-4): p. 225-232.

GENERALIDADES

22. Kim, E.-y., et al., *Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **198**: p. 206-215.
23. Havlik, T., et al., *Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **183**(1–3): p. 866-873.

Capítulo

1

MARCO TEÓRICO

1.1. HIDROMETALURGIA

Como se sabe en todo el mundo, la hidrometalurgia es definida, como un campo del procesamiento de metales que está conectado con el agua^[1]. Las soluciones hidrometalúrgicas son típicamente generadas por la disolución en ácidos o bases, de los metales presentes en una muestra. Además varios metales pueden estar en contenidos en menor o mayor cantidad en la muestra, por lo que la separación toma lugar durante la disolución, paso durante el cual uno o más de los metales no se solubilizan en el disolvente utilizado. Una vez que cada uno de los metales ha sido separado, el metal puro puede ser obtenido por precipitación, cementación o electrolíticamente. Mediante métodos electroquímicos los metales también pueden ser purificados > 99.99 % si es necesario.

El incremento en la viabilidad del uso de la hidrometalurgia frente a la pirometalurgia, se erigió desde la mitad del siglo XX. Debido al hecho de que los minerales primarios para la refinación de metales cada vez se han encontrado en menor grado, por lo cual, los métodos hidrometalúrgicos son a menudo más adecuados.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

Como las concentraciones de metales en las materias primas secundarias son a menudo pequeñas y altamente variables, los métodos de recuperación hidrometalúrgicos, son extremadamente adecuados para el tratamiento de tales materiales, ya que se ajustan mucho mejor en comparación a los métodos pirometalúrgicos.

Los métodos hidrometalúrgicos tienen características y aplicaciones con importantes efectos positivos sobre los aspectos ambientales de las plantas metalúrgicas^[2]. En la tabla 1., se comparan algunas consideraciones típicas en la metalurgia extractiva, es decir frente a frente los procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgico.

Tabla 1. Consideraciones típicas de la hidrometalurgia frente a la pirometalurgia.

Características	Hidrometalurgia	Pirometalurgia
Emisiones de gases a la atmósfera.	Baja	Alta
La generación de dióxido de azufre.	Baja	Alta
Emisiones acuosas al medio ambiente.	Alta	Baja
Control de emisiones.	Baja	Alta
Tratamiento de minerales de bajo grado y materia prima compleja.	Alta	Baja
Tratamiento de minerales de alto grado.	Baja	Alta
Selectividad / pureza del producto	Alta	Baja
El consumo de energía.	Baja	Alta
Costos de capital.	Baja	Alta
Costos de operación.	Bajo	Alto
Escala de operación.	Bajo	Alto

1.1.1. LIXIVIACIÓN

La lixiviación, es junto con la precipitación uno de los primeros métodos utilizados en la hidrometalurgia^[1]. En la lixiviación, se utilizan las condiciones termodinámicas para que un mineral se disuelva, siendo los reactivos típicos de lixiviación; el agua, ácidos (H_2SO_4 , HCl , HNO_3), etc., bases (NaOH , NH_4OH , KOH , etc.), soluciones de salinas y combinaciones de éstos. Los procesos pueden ser mejorados con la adición de un agente oxidante (H_2O_2 , Cl_2 , O_2 , HClO , NaClO) o reductor (Fe^{2+} , SO_2)^[3]. Existen varios métodos para llevar a cabo el proceso de lixiviación, incluyendo:

- Lixiviación en pilas.
- Lixiviación en vertedero (pilas sin triturar).
- Lixiviación en reactor.
- Lixiviación en cubas.
- Lixiviación en autoclave (alta presión y temperatura).
- Lixiviación in situ (lixiviado bombeado en el yacimiento).

1.2. TÉCNICAS DE PRECIPITACIÓN DE METALES

Los métodos hidrometalúrgicos de separación son, una parte esencial de la metalurgia extractiva y son utilizados en varias plantas que trabajan en el refinado de metales, alrededor del mundo. Hay algunos procesos químicos y electroquímicos de utilidad para precipitar los metales y de esta manera obtenerlos de manera sólida.

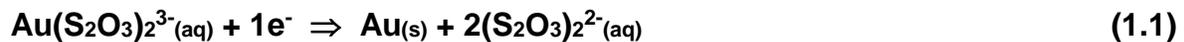
1.2.1. CEMENTACIÓN

Este método, en general, se ha desarrollado para la recuperación de metales desde soluciones acuosas conteniendo iones de un metal y agentes complejantes para estos iones. La solución agotada se pone a reaccionar con un segundo metal menos electronegativo. De esta manera ocurre una reacción de intercambio metal-metal para formar ppm del primer metal. El potencial de reducción de la solución es medido durante la reacción y las ppm son separadas de la solución, cuando el potencial de reducción alcanza el valor mínimo predeterminado. El método es útil para la recuperación de plata de soluciones fotográficas de fijador agotadas, conteniendo amonio, tiocianatos o tiosulfato de algún metal alcalino^[4, 5].

Al respecto, M. G. Lamisse^[6, 7] desarrolla el primer método de recuperación de metales preciosos desde soluciones acuosas conteniendo iones de un metal y agentes complejantes para estos iones. La solución acuosa entra en contacto con un segundo metal menos electronegativo, hierro, que es el metal reductor con mayores ventajas para ser usado en este proceso. Las ppm son separadas de la solución cuando el potencial de reducción alcanza el valor mínimo predeterminado.

1.2.2. RECUPERACIÓN ELECTROLÍTICA

Este método utiliza el principio de la electrólisis para la recuperación de oro. Normalmente se aplica una corriente eléctrica entre un ánodo de carbono y un cátodo de acero inoxidable, en una solución conteniendo oro. El metal, en forma de tiosulfato de oro se disocia en la solución en forma iónica y es depositado en el cátodo. Con el tiempo, hojuelas de oro de alta pureza se depositan en el cátodo^[4, 5, 8-10]. La reacción en el cátodo es la siguiente:



1.2.3. RESINAS DE INTERCAMBIO IÓNICO

Un flujo de líquido conteniendo al metal disuelto se hace circular sobre sitios cargados con una resina de intercambio iónico, que extrae los iones metálicos de la solución; los iones del metal son reemplazados por los iones de la resina. Cuando la resina se satura, el metal es usualmente recuperada por “lavado” de la resina con dimetil-formamida u otro regenerador; esto resulta en la formación de un concentrado que facilita la recuperación del metal. Sin embargo, las resinas de intercambio iónico son, en general, bastante caras^[4, 5, 11].

1.2.4. PRECIPITACIÓN QUÍMICA

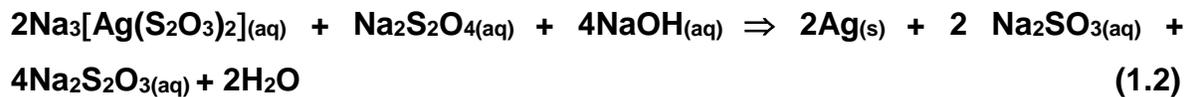
Es el proceso más efectivo y ampliamente utilizado en la industria^[4, 5, 12], porque es relativamente simple y barato para su operación. En este proceso, ocurre una reacción con los iones de metales pesados que forman precipitados insolubles.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

Los precipitados formados pueden ser separados del líquido por sedimentación o filtración, y los líquidos tratados después se decantan y desechan o reutilizan^[13].

El método más común consiste en la adición de sulfuro de sodio a las soluciones complejas con tiosulfato. La plata de esta manera precipita como sulfuro de plata, la cual es tratada generalmente por vía pirometalúrgica y afino electrolítico posterior. Sin embargo, el método tiene la desventaja de liberar algunas cantidades de sulfuro de hidrógeno, además de la dificultad de transformar el sulfuro metálico en plata, por lo que cada vez más se vuelve obsoleto e inaceptable por razones ecológicas.

El uso de ditionito de sodio (hidrosulfito sódico) como agente reductor de la plata es posiblemente adecuado^[4], de acuerdo a la siguiente ecuación:



El oro precipita de una manera similar, de acuerdo a la siguiente reacción:



1.2.5. EXTRACCIÓN CON DISOLVENTES

El uso industrial de la extracción con disolvente en la hidrometalurgia comenzó con el proyecto Manhattan, en el año de 1940^[14]. En la actualidad, la extracción con disolvente se utiliza para separar casi todos los elementos en la tabla periódica^[15]. También se aplica ampliamente en la separación de compuestos orgánicos^[16].

En la extracción con disolventes, los metales se extraen con un reactivo adecuado a una fase orgánica insoluble en agua, por ejemplo, queroseno con un disolvente hidrocarbonado. Durante el mezclado, una de las fases es dispersada dentro de la otra creando una gran área superficial, sobre la cual las especies extraíbles se mueven a la otra fase.

Las siguientes tres magnitudes fundamentales se utilizan para describir la eficacia del proceso de extracción con disolventes: La relación de distribución, D_i , se define como las concentraciones analíticas de la componente i . La fracción extraída, E_i , describe el grado de extracción y puede ser también presentado como un porcentaje. El factor de separación, α_{ij} , describe la selectividad entre dos componentes, y es, por definición escrito de modo que sea mayor que la unidad^[17]. Donde las barras por encima de los símbolos se refieren a la fase orgánica:

$$D_i = \frac{\bar{c}_i}{c_i} \quad (1.4)$$

$$E_i = \frac{D_i}{D_i + \frac{V}{V}} \quad (1.5)$$

$$\alpha_{ij} = \frac{D_i}{D_j} \quad (1.6)$$

En donde:

E_i = grado de extracción

D_i = relación de distribución para el componente i.

V = volumen.

c_i = concentración en la fase acuosa del componente i.

α_{ij} = factor de separación entre los componentes i y j.

1.3. FUENTES SECUNDARIAS DE METALES

Las fuentes secundarias de residuos de metales son muy diversas, tanto por su naturaleza como por su distribución geográfica, entre ellas pueden citarse limaduras, escorias, polvos, cenizas, escombreras (jales) minerales, gases y efluentes cianurados o complejados con tiosulfatos u otros agentes químicos^[4].

En la actualidad algunos de estos residuos ya son tratados para conseguir un beneficio secundario y evitar la pérdida de materiales valiosos, a la vez que se disminuye el costo de almacenamiento y colocación de estos residuos, así como el impacto ambiental que provocan.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

Entre los productores de metales secundarios, se pueden diferenciar:

Los que mezclan y afinan la chatarra para producir aleaciones de una composición determinada y los que extraen el metal del residuo y comercializan un subproducto valioso para una posterior extracción del metal o para otro proceso químico⁽²⁾.

Estos productores extraen los metales de una serie de fuentes que pueden clasificarse según:

- Su origen: Escorias, lodos, jales, gases, polvos, cenizas, efluentes, etc.
- El proceso al que va a ser sometido el residuo: electrometalúrgico, pirometalúrgico o hidrometalúrgico.
- El estado en que se encuentre el metal en el residuo: disolución o sólido.

Así, podría hacerse la siguiente clasificación de fuentes secundarias de metales:

	Minerales de baja ley
	Escombreras (jales) de minerales
Metales secundarios en sólidos:	Lodos industriales
	Polvos industriales
	Chatarras
	Virutas metálicas

	Efluentes fotográficos y radiográficos
	Efluentes de galvanoplastia
Metales secundarios en disolución:	Aguas residuales en industrias
	Salmueras
	Aguas de lavado

1.4. CHATARRA ELECTRÓNICA

La chatarra electrónica consiste básicamente de componentes de computadoras, tarjetas electrónicas, electrodomésticos, celulares, equipos de audio, etc.

La chatarra electrónica que comprende principalmente a los equipos de cómputo y los teléfonos celulares es abundante debido a su corto tiempo de vida, la producción mundial actual de los desechos electrónicos se estima en 20 a 25 millones de toneladas por año. La mayoría de la chatarra electrónica producida en Europa, Estados Unidos, Australia, China, Europa Oriental y América Latina se convertirá en un foco de contaminación en los próximos años. Dicha chatarra causa efectos negativos para la salud a través de contacto con la piel e inhalación, contaminantes a través del humo, el polvo, el agua potable y los alimentos. Hay evidencia de que los residuos contaminantes asociados a la chatarra electrónica pueden estar presentes en algunos productos agrícolas o manufacturados para la exportación^[18].

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

El manejo de los desechos electrónicos debe ser un tema de gran importancia no solo para las personas sino también para el gobierno, debido al alto contenido de materiales peligrosos^[19-22].

Específicamente la chatarra electrónica de oro la constituye las placas o circuitos impresos de las computadoras, en donde, en amplias zonas, una capa de oro es depositada sobre una capa de un metal menos noble como níquel, zinc y/o cobre insertados a su vez a una capa polimérica. Debido a los escasos y/o caros procesos para la recuperación del oro de los desechos electrónicos, se está desechando una enorme fuente de oro; tales procesos incluyen operaciones mecánicas y pirometalúrgicas las cuales en general generan importantes cantidades de gases contaminantes^[23].

La recuperación informal de materiales valiosos contenidos en la chatarra electrónica, como los metales nobles tiene bajos rendimientos y por lo tanto conduce a la pérdida de recursos ^[24, 25], lo que resulta en una mayor demanda de la minería y la capacidad de extracción. Por lo tanto, el establecimiento de sistemas de tratamiento ecológicamente racionales en los países en desarrollo es esencial para reducir el impacto del rápido aumento de las cantidades de desechos electrónicos.

La recolección y el tratamiento de los desechos electrónicos es un sistema muy complejo, el cual para su estudio incluye una gran variedad de partes interesadas^[24, 26-29]. Este sistema puede ser dividido en dos subsistemas: (1) el sistema técnico, que maneja la aplicación de tecnologías para el tratamiento y las innovaciones en las infraestructuras industriales, y (2) el requisito de un sistema social responsable de la adopción de innovaciones y la gestión técnica de acuerdo con las normas legales y de tratamiento^[24, 30].

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

Aunado a esto, el reciclaje de los metales preciosos (oro y plata) y los metales del grupo del platino (platino, paladio, rodio, iridio, osmio, y rutenio) juegan un papel clave en las industrias eléctricas y electrónicas, ya que estos materiales tienen un impacto significativo en las cantidades que deben ser importadas cada año y a su alto valor en el mercado. Actualmente se han desarrollado muy pocos procesos para su recuperación a partir de la chatarra electrónica^[31].

Los metales preciosos tienen una amplia aplicación en la fabricación de aparatos electrónicos, sirviendo como materiales de contacto, debido a su alta estabilidad química y sus buenas propiedades conductoras^[32].

Los metales preciosos pueden estar en forma de aleación, o bien en forma casi pura; sin embargo, la chatarra electrónica suele contener solamente una pequeña parte de metales preciosos y contener también cobre, zinc, estaño y níquel en considerables cantidades. Se pensaba que a partir de los años 60 el contenido de metales preciosos en las piezas individuales de chatarra electrónica descendería; sin embargo, el número total de aparatos ha incrementado al igual que lo ha hecho también la demanda de metales preciosos en la industria eléctrica y electrónica.

La composición en peso aproximada de la chatarra electrónica procesada a mediados de los años 80's era del 30% de polímeros, el 30% de óxidos refractarios, el 39.695% de metales no preciosos incluyendo cobre, hierro, níquel, estaño, plomo, aluminio, zinc y el 0.305% de metales preciosos (oro, plata, platino, paladio, rodio, iridio, osmio, y rutenio).

Teniendo en cuenta que hoy en día prácticamente el 90% de la chatarra electrónica se deposita en vertederos^[33], se incinera o bien se recupera sin ningún

tipo de pretratamiento, se considera como una necesidad la promoción de prácticas de reciclado de estos desechos. Ello evitaría el desperdicio innecesario de gran parte de sus componentes, los cuales todavía poseen un valor, bien para ser reutilizados, recuperados o bien para ser reciclados, además se evitarían las emisiones incontroladas de sustancias peligrosas al medio ambiente y las importaciones anuales de metales preciosos que se requieren para las aplicaciones eléctricas y electrónicas. Actualmente se tienen pocos procesos industriales de recuperación de metales preciosos, dentro de los que se encuentran los químicos y mecánicos.

En las últimas dos décadas, el área de investigación más activa para la recuperación de metales contenidos en la chatarra electrónica es la hidrometalurgia^[19, 34-41]. Comparando con el proceso pirometalúrgico, es más exacto, más predecible y se puede controlar más fácilmente^[42]. Los pasos principales de la hidrometalurgia consisten en una lixiviación del material sólido, las soluciones posteriormente se someten a procedimientos de separación y purificación tales como la precipitación de impurezas, la extracción con solventes, adsorción e intercambio iónico para aislar y concentrar los metales de interés, para que finalmente las soluciones se traten por el proceso de electrorrefinación, reducción química o de cristalización y así lograr la recuperación de los metales^[15, 43-47].

1.5. CONSIDERACIONES CINÉTICAS

1.5.1. REACCIONES HETEROGÉNEAS

Como es conocido, la cinética estudia los sistemas lejos del equilibrio y en la coordenada del tiempo, por lo cual no sólo es útil en diseño sino también en la

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

investigación de mecanismos de reacción. Si se conocen las etapas a través de las cuales se verifica una reacción, se tienen las condiciones para favorecerla o inhibirla.

En cinética, se distingue entre reacciones homogéneas y reacciones heterogéneas. El primer término se refiere a las reacciones que suceden dentro de una sola fase, por ejemplo, entre moléculas de un gas o de una disolución. Una reacción se denomina heterogénea si hay más de una fase. Muchas reacciones que aparentemente son homogéneas, en realidad son heterogéneas, puesto que éstas ocurren en las paredes del reactor o en la superficie de alguna otra fase^[4, 23].

A continuación se realiza una breve descripción de los conceptos cinéticos para reacciones que transcurren en sistemas heterogéneos, puesto que las reacciones de precipitación y/o lixiviación de plata ocurren de esta manera.

La reacción química ocurre en una interfase sólido – líquido y en términos generales puede ser representada por la reacción:



Las etapas generales que conforman este sistema son:

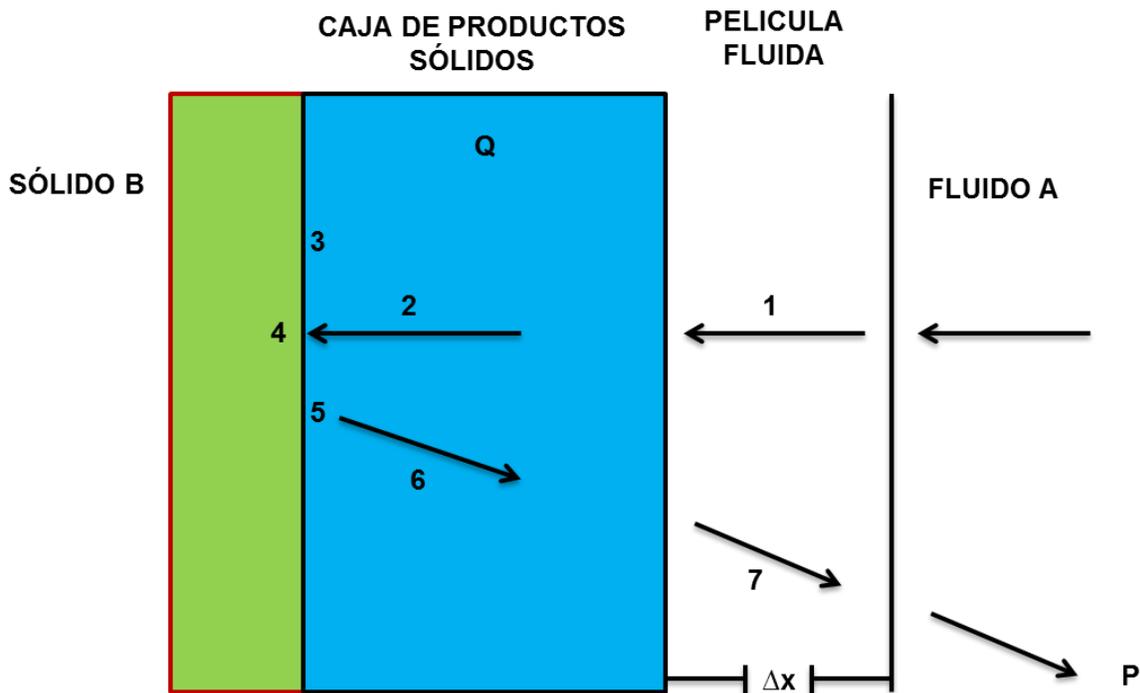


Figura 1. Esquema de un proceso heterogéneo sólido-fluido.

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

Por lo general, la constante cinética para una de las etapas mencionadas es significativamente menor que para las otras y esta etapa será la que controle la cinética global, en tanto que las demás etapas estarán cerca del equilibrio.

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

1.5.2. VELOCIDAD DE REACCIÓN EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS

La velocidad de una reacción en sistema heterogéneo, en forma general, puede representarse como:

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{\text{Cantidad de sustancia transformada}}{\text{Tiempo de observación}} \quad (1.8)$$

De esta manera, la velocidad de reacción respecto a la ecuación general (1.8) puede ser descrita de la siguiente forma ^[33]:

$$\text{Velocidad de reacción de A} = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] \quad (1.9)$$

$$\text{Velocidad de reacción de B} = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_B}{dt} \right] = -b \frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] \quad (1.10)$$

En donde:

S = área de la superficie del sólido.

N_A = número de moles de A.

N_B = número de moles de B.

t = tiempo.

b = coeficiente estequiométrico.

Las unidades más usuales de la velocidad de reacción son: mol·cm⁻²·min⁻¹, mol·cm⁻²·s⁻¹, etc., aunque la unidad del SI es mol·m⁻²·s⁻¹.

Una ecuación cinética experimental es una expresión cuantitativa de las dependencias observadas. Al menos, en ciertos intervalos de condiciones, estas expresiones toman una forma general como la representada en la ecuación 1.11 (expresión a temperatura constante)^[33].

$$v = -\frac{1}{S} \left[\frac{dN_A}{dt} \right] = k \Pi c^{ni} \quad (1.11)$$

En donde:

k = constante de velocidad.

$\prod c$ = producto de las concentraciones de los reactantes fluidos.

n_i = orden de reacción.

En cinética heterogénea una constante de velocidad puede ser ^[33]:

1) Una constante química, y por ello cuantificará el efecto de la naturaleza de las sustancias así como la naturaleza de la interfase.

2) Una constante de transporte, y en este caso cuantifica el régimen de transporte y depende por tanto de las variables hidrodinámicas.

En cualquier caso, la constante de velocidad suele estar afectada por factores como: temperatura, área superficial y concentración.

1.5.2.1. Efecto de la Temperatura

La forma más práctica de evaluar el efecto de la temperatura es a través del cálculo de la energía de activación del sistema de reacción. Las constantes de velocidad aumentan al incrementarse la temperatura. El químico sueco Svante Arrhenius encontró que dicho aumento podía describirse del modo siguiente^[33]:

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (1.12)$$

En donde:

k_0 = factor de frecuencia.

E_a = energía de activación de la reacción.

R = constante de los gases.

T = temperatura.

En forma logarítmica, la ecuación 1.12 resulta^[33]:

$$\ln k = \ln k_0 \left[-\frac{E_a}{R}\right] \left[\frac{1}{T}\right] \quad (1.13)$$

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

En procesos controlados por la reacción química, la energía de activación es superior a 40 kJ/mol (> 10 kcal/mol). Por otra parte, en procesos controlados por transporte o difusión se obtienen valores inferiores a 20 kJ/mol (< 5 kcal/mol). Regímenes de control mixto presentan energías de activación entre 20 y 40 kJ/mol.

1.5.2.2. Efecto de la Concentración

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

1.5.2.3. Conversión X

Como es conocido, existen una serie de expresiones de velocidad para diferentes tipos de control. Estas expresiones resultan conceptuales, pero no informan directamente de la evaluación de la reacción en una partícula sólida en función de las variables cinéticas.

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

$$X = \frac{\text{masa reaccionada}}{\text{masa inicial}} = \frac{\text{volumen reaccionado}}{\text{volumen inicial}} \quad (1.14)$$

De esta manera, la conversión es cero a tiempo cero y es la unidad para un tiempo (τ), al cual ha tenido lugar la reacción completa del sólido. Un modelo cinético es en realidad una hipótesis del comportamiento de una reacción, lo cual permite una formulación matemática basada en dicha hipótesis. En los sistemas

sólido-fluido, en general, el modelo cinético se describe por una ecuación simple, basado en la conversión:

$$X = f \text{ (variables cinéticas)} \quad (1.15)$$

La representación matemática de cada modelo difiere respecto a otro. Las condiciones que en la práctica debe cumplir un modelo, que sea una representación próxima a la realidad y que pueda ser utilizado sin excesiva complicación. Resulta inútil seleccionar un modelo muy próximo a la realidad pero que sea tan complejo que resulte inaplicable^[4, 23, 33].

1.6. PROCESOS ELECTRÓDICOS

Los procesos electródicos son un tipo de reacción química que implica la transferencia de carga, generalmente electrones, a través de una interfase entre un sólido y la fase disolución adyacente^[48].

Una reacción electródica simple implica la transferencia electrónica entre un electrodo de metal inerte y un ion o molécula en disolución. En el ánodo, el electrón pasa desde la fase disolución al electrodo y la especie se oxida. Por otra parte, en el cátodo el electrón se transfiere en la dirección opuesta de tal manera que la especie en disolución se reduce.

Claramente, tales reacciones de transferencia de electrones van a ser posibles solo cuando la especie electro activa se encuentre a distancias moleculares de la superficie del electrodo. Por tanto, puede intuirse inmediatamente que la conversión continua de reactivo a producto requerirá del aporte de reactivo al lugar

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

de reacción y la evacuación del producto, además de la transferencia electrónica en la interfase metal/disolución. La conversión global de oxidación (O) a reducción (R) debe ocurrir en tres pasos, por ejemplo:



La velocidad del proceso global siempre estará determinada por la más lenta de estas tres etapas.

Los procesos que implican cada una de las etapas antes mencionadas pueden ser las siguientes:

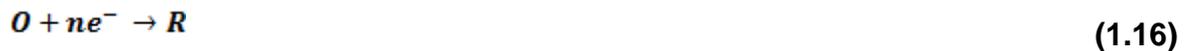
- a) Transporte de materia. Se da por difusión, convección y/o migración.
 - Reacciones químicas homogéneas.
 - Adsorción.
 - Reacciones químicas heterogéneas.

- b) Transferencia electrónica. Se da en la superficie del electrodo.
 - Reacciones químicas homogéneas.
 - Adsorción y desorción.
 - Reacciones químicas heterogéneas.
 - formación de fase y crecimiento.
 - Transferencia electrónica posterior en el electrodo o vía intermediarios.

c) Transporte de materia. Se da por difusión, convección y/o migración.

1.7. LEY DE FARADAY DE LA ELECTRÓLISIS

La velocidad global de la reacción electroquímica^[49]:



Se puede expresar a través de las leyes de Faraday de la electrólisis. La cantidad de material (reactivo o producto) que sufre un cambio electroquímico, **m** es equivalente a la cantidad de carga eléctrica, **Q**, implicada:

$$m = \frac{Q}{nF} \quad (1.17)$$

Donde las unidades de cada parte de la ecuación son el mol. La constante de Faraday, **F**, es equivalente a la carga asociada con una cantidad unitaria de electrones ($C \cdot mol^{-1}$), es decir, es igual al producto de la constante de Avogadro, **N_A**, y la carga (fundamental) de un solo electrón, **Q_e**.

$$F = N_A Q_E \quad (1.18)$$

En la ecuación 1.17, la carga eléctrica **Q**, se define como la integral de la corriente de la celda, **I**, con respecto al tiempo, **t**.

$$Q = \int I dt \quad (1.19)$$

Para el caso particular de un funcionamiento a corriente constante, la carga es el producto de la corriente y el tiempo.

$$Q = It \quad (1.20)$$

De tal manera que la ecuación 1.17, se convierte en:

$$m = \frac{It}{nF} \quad (1.21)$$

1.8. VOLTAMETRÍA CÍCLICA

La voltametría cíclica es una técnica muy popular que es particularmente poderosa para estudios iniciales de un sistema nuevo. Se pueden llevar a cabo muchos experimentos en pocos minutos. Además, los datos los datos se presentan en una forma que permite una rápida interpretación cualitativa sin recurrir a cálculos detallados. Por lo tanto, la percepción alcanzada a partir de un experimento puede ser utilizada inmediatamente para el diseño del siguiente^[48]. También se puede mostrar que los voltagramas cíclicos son susceptibles de un análisis cuantitativo para proporcionar parámetros cinéticos, aunque es más difícil solventar problemas experimentales tales como la interferencia de la corriente capacitiva.

La señal en este tipo de técnica es de densidad de corriente vs potencial (j - E), ya que el potencial varía como una función del tiempo. Esencialmente, se barre el potencial a través de un rango de potencial donde se produce una reacción electroquímica antes de que se invierta el sentido de barrido con el objetivo de definir si i) el producto de la transferencia electrónica es estable o ii) si los intermedios de reacción o el producto final son electroactivos. Las variables experimentales particulares de la voltametría cíclica son:

- a) Los potenciales límites y la dirección del barrido inicial.
- b) La velocidad de barrido de potencial.

La información obtenida por variación de los límites de potencial y la velocidad de barrido puede ser ampliada, por supuesto, modificando otras variables experimentales tales como la concentración de reactivos, el pH, temperatura, etc.

1.9. REACTOR ELECTROQUÍMICO DE FLUJO DE CAPAS PARALELAS DE TIPO FILTROPRESA

Las células de flujo que utilizan la geometría de electrodo de placa paralela son indudablemente el caballo de batalla de la tecnología electroquímica moderna y se usan ampliamente tanto para electrólisis como para celdas de combustible. Los electrodos pueden ser horizontales pero la configuración vertical es generalmente más conveniente para la construcción y el periodo de mantenimiento^[49].

La geometría de placa paralela es una elección de reactor popular y conveniente para un diverso rango de procesos por las siguientes razones:

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

- 1) Simplicidad de construcción respecto a características tales como estructura de la célula, conexiones electródicas y sellado de membrana.
- 2) Amplia disponibilidad de materiales electródicos y separadores en una forma apropiada o rápidamente adaptables.
- 3) Las distribuciones de corriente y de potencial son razonablemente uniformes.
- 4) El transporte de materia puede ser aumentado y ajustado usando una gran variedad de promotores de turbulencia, por el diseño de un distribuidor de electrolito y por el control de la velocidad de electrolito lineal.
- 5) Escalado rápido alcanzado por una combinación apropiada de (a) tamaño de electrodo incrementado, (b) utilización de más electrodos y (c) duplicado de la agrupación de células.
- 6) Versatilidad, con respecto a la operación monopolar o bipolar y la posibilidad de modificar la célula unitaria fundamental, por ejemplo, incorporar electrodos tridimensionales, para incluir compartimentos de electrolitos adicionales o para añadir corriente de enfriamiento.
- 7) El éxito de la célula de tipo filtroprensa ha sido demostrado por un rango diverso de aplicaciones electrolíticas, incluyendo el proceso cloro-sosa a gran escala, electrolisis del agua y síntesis del adiponitrilo.

La construcción detallada de células de placa-compartimiento varía ampliamente. Los componentes de la célula a menudo se montan en una ordenación filtroprensa y se puede hacer la compresión en las unidades a través de barras de unión, una

prensa-rosca o una prensa hidráulica utilizando juntas de elastómero para sellar secciones individuales.

Los electrodos placa pueden estar en forma de lámina o malla y es recientemente popular la incorporación de materiales tridimensionales porosos como lechos de partículas, apilamientos de mallas y esponjas. La distancia cátodo-ánodo (en células no divididas) o la distancia del separador (en células divididas) es normalmente mucho menor de 2 cm.

1.10. SOFTWARE HYDRA-MEDUSA

El paquete HYDRA-MEDUSA es una combinación de una base de datos termodinámicos y un código geoquímico, que permite un dibujo muy fácil de muchos y diferentes tipos de diagramas químicos. Por ejemplo, predominio, solubilidad, entre otros. El paquete ha sido desarrollado por Puigdomènech en el KTH.

HYDRA es una base de datos de equilibrio-constante hidroquímica, que permite una fácil creación de archivos de entrada para MEDUSA, la cual es la interfaz de Windows para MS-DOS, las versiones de entrada de los programas de dibujo de diagramas de equilibrio químico SED y PREDOM FORTRAN^[50, 51]. El programa se puede descargar en su versión libre en la siguiente liga:

<https://www.kth.se/en/che/medusa/downloads-1.386254>

1.11. REFERENCIAS

1. Habashi, F., *A Textbook of Hydrometallurgy*. 1999: Métallurgie Extractive Québec.
2. Conard, B.R., *The role of hydrometallurgy in achieving sustainable development*. Hydrometallurgy, 1992. **30**(1): p. 1-28.
3. Virolainen, S., *Hydrometallurgical recovery of valuable metals from secondary raw materials*. Acta Universitatis Lappeenrantaensis, 2013.
4. Rivera, I., *Estudio cinético de la precipitación/lixiviación de plata en el sistema $O_2 - S_2O_3^{2-} - S_2O_4^{2-}$. Aplicación en efluentes industriales*. 2003, Universitat de Barcelona, Spain.
5. Ullmann, F., et al., *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 1993: VCH.
6. Lamisse, M., *Metal recovery*. Brit. UK Patente, 1981: p. 27,769.
7. Lamisse, M.G., *Metal recovery process*. 1981, Google Patents.
8. Industry, S.o.C., *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*. 2003: Society of Chemical Industry.
9. Sathaiyan, N., P. Adaikkalam, and S. Visvanathan, *Electrolytic recovery of silver from colour bleach fix solution*. Journal of Photographic Science, 1993. **41**(4): p. 146-149.
10. Fyson, J.R., *Electrolysis*. 1994, Google Patents.
11. Cooley, A., *Ion-exchange silver recovery for process EP-2 with nonregenerated bleach-fix*. Journal of Applied Photographic Engineering, 1981. **7**(4): p. 106-110.
12. Ku, Y. and I.-L. Jung, *Photocatalytic reduction of Cr (VI) in aqueous solutions by UV irradiation with the presence of titanium dioxide*. Water Research, 2001. **35**(1): p. 135-142.
13. Fu, F. and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review*. Journal of Environmental Management, 2011. **92**(3): p. 407-418.

14. Mooiman, M.B., K.C. Sole, and D.J. Kinneberg, *Challenging the traditional hydrometallurgy curriculum—an industry perspective*. Hydrometallurgy, 2005. **79**(1): p. 80-88.
15. Ritcey, G.M., *Solvent extraction in hydrometallurgy: present and future*. Tsinghua Science & Technology, 2006. **11**(2): p. 137-152.
16. Kislik, V.S., *Solvent Extraction: Classical and Novel Approaches*. 2011: Elsevier Science.
17. Rice, N., H. Irving, and M. Leonard, *Nomenclature for liquid-liquid distribution (solvent extraction)(IUPAC Recommendations 1993)*. Pure and applied chemistry, 1993. **65**(11): p. 2373-2396.
18. Robinson, B.H., *E-waste: An assessment of global production and environmental impacts*. Science of The Total Environment, 2009. **408**(2): p. 183-191.
19. Cui, J. and L. Zhang, *Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **158**(2–3): p. 228-256.
20. DG III, E., *Draft proposal for a European Parliament and Council Directive relating to the protection of pedestrians and other road users in the event of a collision with a motor vehicle and amending Directive 70/156/EEC*. EEC. February, 1996.
21. Cui, J. and E. Forssberg, *Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review*. Journal of Hazardous Materials, 2003. **99**(3): p. 243-263.
22. Niu, X. and Y. Li, *Treatment of waste printed wire boards in electronic waste for safe disposal*. Journal of Hazardous materials, 2007. **145**(3): p. 410-416.
23. Rosenqvist, T., *Fundamentos de metalurgia extractiva*. 1987: Editorial Limusa S.A. De C.V.
24. Wang, F., et al., *The Best-of-2-Worlds philosophy: Developing local dismantling and global infrastructure network for sustainable e-waste treatment in emerging economies*. Waste Management, 2012. **32**(11): p. 2134-2146.

25. Rochat, D., W. Rodrigues, and A. Gantenbein. *India: Including the existing informal sector in a clean e-waste channel*. in *Proceedings of the Waste Management Conference (WasteCon2008)*. 2008.
26. Sagar, A.D. and R.A. Frosch, *A perspective on industrial ecology and its application to a metals-industry ecosystem*. *Journal of Cleaner Production*, 1997. **5**(1): p. 39-45.
27. Huisman, J., C. Boks, and A. Stevels, *Quotes for environmentally weighted recyclability (QWERTY): concept of describing product recyclability in terms of environmental value*. *International Journal of Production Research*, 2003. **41**(16): p. 3649-3665.
28. Gregory, J.R. and R.E. Kirchain, *A framework for evaluating the economic performance of recycling systems: a case study of North American electronics recycling systems*. *Environmental science & technology*, 2008. **42**(18): p. 6800-6808.
29. Rousis, K., et al., *Multi-criteria analysis for the determination of the best WEEE management scenario in Cyprus*. *Waste Management*, 2008. **28**(10): p. 1941-1954.
30. Schluep, M., *Recycling: from E-waste to Resources*. 2009: UNEP and United Nations University.
31. Tomás, M.R., *Lixiviación de Paladio, Rodio y Platino con Ozono Acuoso*. Máster en Química experimental. Universidad de Barcelona, 2003.
32. Kahhat, R., K. Hieronymi, and E. Williams, *E-waste Management: From Waste to Resource*. 2012: Earthscan.
33. Ballester, A., et al., *Metalurgia extractiva*. 2000: Síntesis.
34. Gloe, K., P. Mühl, and M. Knothe, *Recovery of precious metals from electronic scrap, in particular from waste products of the thick-layer technique*. *Hydrometallurgy*, 1990. **25**(1): p. 99-110.
35. Baba, H., *An efficient recovery of gold and other noble metals from electronic and other scraps*. *Conservation & recycling*, 1987. **10**(4): p. 247-252.

36. Kołodziej, B. and Z. Adamski, *A ferric chloride hydrometallurgical process for recovery of silver from electronic scrap materials*. Hydrometallurgy, 1984. **12**(1): p. 117-127.
37. Quinet, P., J. Proost, and A. Van Lierde, *Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes*. Minerals and Metallurgical Processing, 2005. **22**(1): p. 17-22.
38. Macaskie, L., et al., *A new approach for the recovery of precious metals from solution and from leachates derived from electronic scrap*. Biotechnology and bioengineering, 2007. **96**(4): p. 631-639.
39. Viñals, J., E. Juan, and A. Roca, *The metalozon [registered trademark] process for the recovery and recycling of precious metals*. REWAS, 2004. **4**: p. 1859-1869.
40. Ogata, T. and Y. Nakano, *Mechanisms of gold recovery from aqueous solutions using a novel tannin gel adsorbent synthesized from natural condensed tannin*. Water Research, 2005. **39**(18): p. 4281-4286.
41. Paretsky, V., N. Antipov, and A. Tarasov. *Hydrometallurgical method for treating special alloys, jewelry, electronic and electrotechnical scrap*. in *Proceedings of the Minerals, Metals & Materials Society (TMS) Annual Meeting, Charlotte, NC, USA*. 2004.
42. Andrews, D., A. Raychaudhuri, and C. Frias, *Environmentally sound technologies for recycling secondary lead*. Journal of Power Sources, 2000. **88**(1): p. 124-129.
43. Sum, E.Y., *The recovery of metals from electronic scrap*. JOM, 1991. **43**(4): p. 53-61.
44. Safarzadeh, M.S., et al., *A review on hydrometallurgical extraction and recovery of cadmium from various resources*. Minerals Engineering, 2007. **20**(3): p. 211-220.
45. Carter, R. and E.G. Gregorich, *Soil Sampling and Methods of Analysis, Second Edition*. 2007: CRC Press.

CAPÍTULO 1. MARCO TEÓRICO

46. Shamsuddin, M., *Metal recovery from scrap and waste*. JOM, 1986. **38**(2): p. 24-31.
47. Tavlarides, L., J. Bae, and C. Lee, *Solvent extraction, membranes, and ion exchange in hydrometallurgical dilute metals separation*. Separation Science and Technology, 1987. **22**(2-3): p. 581-617.
48. Pletcher, D., *Un primer curso de procesos electrónicos*. 1998: Editorial Club Universitario.
49. Walsh, F., J.G. García, and V.M. Leguey, *Un primer curso de ingeniería electroquímica*. 2000: Editorial Club Universitario.
50. Duro, L., et al., *Determination and assessment of the concentration limits to be used in SR-Can*. 2006, Swedish Nuclear Fuel and Waste Management Co., Stockholm (Sweden).
51. Puigdomenech, I., *Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software*. KTH Royal Institute of Technology, 2004.

ANTECEDENTES

2.1. LOS RESIDUOS DE EQUIPOS ELECTRÓNICOS Y ELÉCTRICOS

Hoy en día vivimos en una era donde la atención hacia el reciclado de materiales ha tomado mucha relevancia y el reciclado de desperdicio industrial no queda fuera de este interés. El oro y la plata son un ejemplo de materiales industriales que pueden ser reciclados^[1, 2]. No obstante esto, grandes cantidades de oro no son recicladas óptimamente y algunas otras, no son aún tratadas, creando consecuencias tanto económicas como ecológicas y de control estratégico^[3]. Mientras tanto, los países desarrollados incrementan rápida y considerablemente su industria y el reciclaje del desperdicio industrial tiende también al crecimiento. Sin embargo, durante cierto tiempo, su principal foco de atención fue en el reciclaje sobre productos post-consumidos.

Si bien hace algunos lustros, se pensaba que al igual que en el caso de la promesa del uso pacífico del átomo, la esperanza inicial era que la revolución de las computadoras desterrara una de las plagas de la primera revolución industrial

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

al eliminar el problema de los ríos y paisajes contaminados por los desechos de las fábricas; la realidad demostró que esta revolución informática, respaldada por una industria silenciosa y “limpia” impulsada por chips, tiene su lado oscuro. Fuera de la vista y de la repercusión pública, están los vertederos de basura para cientos de millones de computadoras, televisores, teléfonos celulares, equipos estereofónicos, refrigeradores y otros aparatos electrónicos son desechados con una velocidad cada vez mayor^[4].

A medida que se desarrollan nuevas generaciones de aparatos electrónicos, sus capacidades tienden a cambiar, por lo que su vida útil se acorta. Así que desde los años 80, fue cuando el desarrollo y producción de equipos electrónicos se orientó a incrementar su consumo entre la población, y su vida útil se ha reducido a un ritmo exponencial. Por lo que un aspecto que ha llevado a la producción de desechos electrónicos es el aumento constante de la industria de la computación, por lo que, se estima que han sido retiradas mil millones de computadoras^[5].

Los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, o residuos electrónicos, han sido tomados en consideración por la mayoría de los gobiernos. Ya que aumentan a distinto ritmo pero de forma rápida, por ejemplo, en la Unión Europea el crecimiento es del 3 al 5% anualmente^[6], en Estados Unidos de América alrededor de un 120% a partir de los niveles de 1990^[7] y un informe reciente publicado por las Naciones Unidas^[8] predice que para el 2020 los desechos electrónicos de las computadoras de modelos antiguos presentes en África y el Sur China alcanzarán de 200 a 400% y en la India a 500% en comparación con los niveles de 2007. Además, cabe destacar que el 80% de la pequeña parte de desechos recogidos se envía a los países pobres^[9]. Estos desechos electrónicos se reciben en forma de "donaciones bien intencionadas" por parte de algunas organizaciones de países ricos, pero simplemente se trata de una forma de deshacerse de esos equipos electrónicos considerados obsoletos y de cierta manera no romper así el Convenio de Basilea que regula estas exportaciones. Siendo el 70% del total de

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

los desechos electrónicos enviados a China^[10], otros países que reciben cantidades significativas son: Pakistán, Vietnam, Filipinas, Malasia, Nigeria y Ghana^[11], mientras que en el continente americano la mayor parte es recibida por Brasil y México. Debido a la falta de una infraestructura adecuada para manejar los desechos de forma segura, estos residuos son enterrados, quemados al aire libre o vertidos en los depósitos de agua superficiales, convirtiéndose en una enorme fuente de contaminación, en estos países, y en cambio la mayoría de los países desarrollados tienen una legislación para los fabricantes de electrónica e importadores de los productos electrónicos, basado en el principio de responsabilidad extendida del productor. La aplicación de este tipo de política en los países en desarrollo se ha convertido en una necesidad, principalmente para la técnica y las instalaciones de eliminación de residuos^[12].

Sin embargo, es difícil cuantificar la cantidad de desechos electrónicos que se exporta debido a la naturaleza semiclandestina de estas operaciones,^[13] al igual que es difícil cuantificar de manera confiable los datos sobre la cantidad exacta de los residuos electrónicos generados en diferentes regiones del mundo, así como no se puede medir directamente el final de la vida útil de dichos aparatos usados^[14, 15]. La mayoría de las estimaciones disponibles sobre la vida útil de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos se basan en predicciones hechas incorporando datos de producción y de ventas^[16, 17]. Esto resulta en una gran cantidad de residuos electrónicos, que se está convirtiendo en un importante problema social y en una amenaza para el medio ambiente y debe ser resuelto^[18]. De acuerdo con la secretaria Europea de residuos, las autoridades de cada nación son responsables de la gestión de sus residuos, los cuales tienen que ser reciclados, si la prevención para no generarlos o la preparación para la reutilización no es posible. En el caso especial de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, la secretaria^[19] estipula una recolección selectiva de residuos eléctricos y electrónicos de al menos 4 kg por habitante al año, pero a

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

pesar de esto los desechos electrónicos en su mayoría son descargados en los residuos domésticos sin recibir ningún tipo de tratamiento especial.

Por otra parte, la Comunidad Europea espera que la gestión y reciclaje de residuos electrónicos contribuya como una fuente de metales. Por ejemplo, la cantidad de cobre utilizado en 2006 en la Unión Europea fue de 3.8 millones de Tm y la cantidad de cobre presente en los residuos electrónicos fue de 1.8 millones de Tm; se puede obtener una ganancia de hasta \$1 400 USD por Tm de cobre recuperado de las tarjetas de circuitos impresos^[20]. De esta manera los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos son vistos como un recurso renovable y la gestión de ellos a manera de negocio^[21].

2.2. COMPOSICIÓN DE LA CHATARRA ELECTRÓNICA

Como se sabe, las tarjetas de circuitos impresos se fabrican colocando una capa de oro sobre un sustrato de un metal no noble, tal como cobre, zinc y/o níquel, que a su vez se inserta en una base de polímero, obviamente, hay una enorme fuente potencial de oro y de los metales base mencionados, que hoy en día se recuperan parcialmente o incluso descartados^[2, 22-26]. Claro está, la composición de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos se encuentra en función de dos condiciones importantes, las cuales son: *i)* el tipo de equipo y *ii)* el año de fabricación. Estos residuos usualmente consisten de un 30% de plásticos, 30% de óxidos refractarios y 40% de metales^[27]. El porcentaje de los metales está teóricamente dividido de la siguiente manera: 20% de Cu, 8% de Fe, 4% de Sn, 2% de Ni, 2% de Pb, 2% de Al, 1% de Zn, 0.1% de Au, 0.02% de Ag, 0.005% de Pd y 0.875% de otros metales^[28]. Desde este punto de vista, las tarjetas de circuitos impresos, son la base de los equipos eléctricos y electrónicos, y por lo tanto son la base de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos^[29, 30]. Los componentes de los residuos de las tarjetas de circuitos impresos, se pueden

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

dividir en dos fracciones, las cuales son metálicas y no metálicas, siendo el valor de la fracción metálica, el principal motor económico, para el reciclaje de las tarjetas de circuitos impresos. Sabiendo que las tarjetas de circuitos impresos, constituyen el 6% del peso total de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos^[31], una cantidad significativa de metales están contenido en ellas, así que esto alienta el reciclaje. Las tarjetas de circuitos impresos están compuestas por, resinas reforzadas,^[32, 33] materiales plásticos tóxicos, tales como cloruro de polivinilo (PVC), poli (tereftalato de etileno) (PET), y acrilonitrilo-butadieno-estireno (ABS), policarbonato (PC)^[34-36], éteres polibromados de difenilo (PBDE), dibenzo-*p*-dioxinas, dibenzofuranos (PCDD/Fs), bifenilos policlorados (PCB), hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), hidrocarburos aromáticos polihalogenados (PHAHs)^[37-40], cloruro de hidrógeno,^[13] retardantes de la flama,^[41, 42] y una mezcla de múltiples tipos de metales pesados como son el Pb, Sb, Hg, Cd, Sn, etc., así el reciclado de estos componentes es bastante difícil^[43]. Sin embargo, el interés en los residuos de las tarjetas de circuitos impresos, se centra en el gran número de metales que son una fuente rica de explotación^[44], colocándose este proceso, como una sección de la minería urbana.

De acuerdo con el estimado de Robinson^[13] 20 millones de toneladas de desechos electrónicos se producen anualmente y combinando con los datos recogidos por Morf y colaboradores^[45]. Es posible calcular la cantidad anual de determinados elementos recuperables en la chatarra electrónica, los datos se muestran en la tabla 2. Hay que destacar que 820 000 Tm de cobre, 206 000 Tm de níquel y 102 000 Tm de zinc, se incluyen en el flujo de desechos electrónicos, lo que conlleva a la generación de una fuente de contaminación y daños a la salud, mientras que se está convirtiendo en una gran pérdida económica. Por otra parte, el oro también está presente en los residuos electrónicos.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

Tabla 2. Elementos presentes en el medio ambiente provenientes de la eliminación de desechos electrónicos.

Elemento	Concentración típica de desechos electrónicos (mg/kg)	Emisión global anual de desechos electrónicos (Tm)
Cadmio (Cd)	180	3600
Cromo (Cr)	9900	198000
Cobre (Cu)	41000	820000
Plomo (Pb)	2900	58000
Mercurio (Hg)	0.68	13.6
Níquel (Ni)	10300	206000
Estaño (Sn)	2400	48000
Zinc (Zn)	5100	102000

2.3. IMPORTANCIA DEL ORO

En 2014, la producción mundial de oro alcanzó las 2 688 Tm. La joyería y la orfebrería son los principales sectores demandantes del oro, en la industria y la electrónica su uso también es importante, en razón de su buena conductividad electrónica y resistencia a la corrosión, así como sus propiedades químicas y físicas. Hoy en día el consumo de oro está repartido de la siguiente manera:

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

- 54% Joyería.
- 35% Inversiones.
- 8% Electrónica.
- 2% Aplicaciones industriales.
- 1% Odontología.

El oro generalmente se utiliza en forma metálica y acuosa. Sus desechos sólidos consisten en chips, piezas de oro, limaduras^[24]. Además, se han utilizado enormes cantidades de oro en los aparatos eléctricos y electrónicos durante décadas, debido a su baja resistencia eléctrica, excelente resistencia a la corrosión y excepcional conductividad eléctrica^[46]. La cantidad recuperada de oro presente en una Tm de tarjetas de circuitos impresos (en función de la generación) es ≈ 250 g, mientras que el oro obtenido en los minerales, oscila entre 1 a 10 g por Tm^[47]; por lo que las ganancias reflejadas por Tm de oro presente en el tarjetas de circuitos impresos es de \$15 200 USD, que es un fuerte incentivo económica^[20].

2.4. IMPLEMENTACIÓN DE LOS MÉTODOS DE RECICLAJE

En algunos materiales un efectivo sistema de reciclaje no puede ser implementado de forma espontánea, ya que es un tema concerniente de la tecnología, planeación, economía y una regulación ambiental, de tal modo que en la actualidad debido al incremento en la rigurosidad de las políticas de reciclado, países como China, Japón, Taiwán, Corea del Sur, el Reino Unido, incluso la Unión Europea y algunos estados de Estados Unidos, han establecido normas

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

para el manejo y regulación de los desechos electrónicos^[2, 22-24, 48-50]. Ya que como sabemos, debido a la falta de control y regulación de la industria del reciclaje, los estratos más pobres de la población al encontrar un beneficio económico en la recuperación de los elementos “valiosos” de la chatarra electrónica, utilizan métodos empíricos, desechando las partes no rentables y a menudo peligrosas, de que los productos químicos utilizados para recuperación de los metales de las placas de circuitos impresos, son tóxicos, causando un impacto directo para la salud de las personas y para el medio ambiente^[51, 52]. Lo que resalta la evidente necesidad de nuestro país (en México cada año se desechan alrededor de 5 millones de computadoras) por abordar investigaciones referentes a la recuperación de metales preciosos contenidos en los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, específicamente en la recuperación de oro contenido en los circuitos impresos, que actualmente se está desechando o recuperando sólo parcialmente y buscar una gestión de residuos, basada en un alto nivel de protección del medio ambiente como un objetivo prioritario, adaptando una normativa en función de las experiencias adquiridas y del progreso científico y tecnológico eficaz.

Las estrategias para la implementación de un apropiado sistema de reciclado se establece básicamente en tres puntos: *i)* viabilidad técnica, *ii)* sustentabilidad económica del proceso y *iii)* un alto y real nivel de soporte social para el programa^[53].

La recuperación de nuevos materiales a partir de la chatarra electrónica implica el desmontaje y la destrucción del equipo y debido a la gran mezcla heterogénea de materiales orgánicos con metales y cerámicos, las tarjetas de circuitos impresos son particularmente difíciles de reciclar^[54]. De acuerdo con las diferentes perspectivas de los investigadores dedicados al reciclaje de las tarjetas de circuitos impresos, los métodos de reciclado son muy diversas y en su mayoría implican la tecnología física y mecánica para la separación^[55], biotecnología,

tecnología de fluidos supercríticos, tratamiento con microondas y los procesos de la metalurgia extractiva (pirometalúrgica e hidrometalúrgica)^[56, 57]. El proceso pirometalúrgico ha sido una tecnología tradicional para la recuperación de metales preciosos de desechos de equipos eléctricos. Sin embargo, la técnica requiere grandes cantidades de energía, por lo que eleva su costo y a menos que se logre recuperar un porcentaje de dicha energía no es tan viable su aplicación. A pesar de la existencia de estas rutas el procesamiento mediante la combinación "*trituration mecánica + hidrometalurgia*" es la tecnología predominante y la más comúnmente utilizada por sus amplias ventajas en cuanto a su alto rendimiento y competitividad, en el reciclado de las tarjetas de circuitos impresos^[22, 29, 58-62]. Los métodos hidrometalúrgicos son más precisos, más predecibles, más fáciles de controlar y los costos de operación más bajos que otras técnicas^[63]; pero, a veces, las demandas ecológicas no son consideradas. Además la mayor parte de estos métodos químicos están limitados por el uso de reactivos peligrosos y la emisión de licores tóxicos o gases peligrosos para la población y el medio ambiente durante y después de los procesos^[36, 64, 65].

2.5. TRABAJOS RELACIONADOS

2.5.1. LIXIVIACIÓN

Entre algunos de los trabajos sobre este tema, podemos citar los siguientes:

E. Morera^[60], estudió la lixiviación de metales con O₃, encontrando que en un medio Cl-O₃ es posible disolver cobre, níquel, estaño, oro y plata presentes; sin embargo, su uso a nivel industrial es poco claro, pues los costos de inversión para la generación de ozono son una fuerte limitante, además de la necesidad de lixiviar a los metales por etapas.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

J. Viñals, E. Juan, M. Ruiz, E. Ferrando, M. Cruells, A. Roca y J. Casado, publicaron “Lixiviación de oro y paladio con ozono acuoso en disolución medio cloruro”^[66], donde el reciclado de oro y paladio de residuos metálicos se puede llevar a cabo por lixiviación con O_3 a temperatura ambiente y a bajas concentraciones (~ 0.1 M) H^+ y Cl^- . El rodio y el platino permanecen sin reaccionar. Por otra parte, los estudios de lixiviación mostraron una región pasiva, básicamente localizada a >0.01 y <0.05 M Cl^- para el oro y el paladio, respectivamente. En la región no pasiva, las velocidades son ligeramente dependientes de H^+ y Cl^- . La formación secundaria de cloro e hipocloruros ácidos fue insignificante a ≤ 0.1 M Cl^- . La cinética fue controlada por transferencia de masa de $O_{3(aq)}$ a la interfase sólido-líquido, mostrando dependencia de primer orden con respecto a $[O_3]_{aq}$. Las velocidades se incrementaron con una temperatura superior a los 40 °C, disminuyendo a altas temperaturas debido a la caída en la solubilidad de O_3 . Los coeficientes de transferencia de masa de O_3 mostraron una energía de activación <20 kJ/mol. La velocidad de lixiviación de oro gradualmente disminuyó a $pH > 2$, como consecuencia de la influencia del control de transferencia de $[H^+]$. El consumo de energía eléctrica asociado con la generación de O_3 en el rango de 4-8 kWh/kg de metal lixiviado.

Otras de las investigaciones de J. Viñals, E. Juan, M. Cruells, A. Roca y J. Casado es “Lixiviación de plata metálica con ozono acuoso”^[24], donde el reciclado de plata de residuos metálicos lo realizaron por medio de lixiviación O_3 a temperatura ambiente y baja concentración (~ 0.1 M) de H_2SO_4 , dando como subproducto O_2 , el cual puede ser reciclado para la generación de O_3 , o usado como agente lixivante en un paso de pretratamiento. La estequiometría y los efectos de velocidad de agitación, O_3 , concentración de H_2SO_4 y temperatura sobre la lixiviación de plata fueron investigados. La plata se disolvió en el rango de 0.001 M a 1 M H_2SO_4 , para $pH \geq 4$, el Ag_2O_2 insoluble fue el principal producto de reacción.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

V. H. Ha, J. C. Lee, J. Jeong, H. T. Hai y M. K. Jha^[61], basaron sus estudios en un nuevo sistema eficaz y menos peligroso para la lixiviación convencional y sumamente tóxica del oro mediante cianuro; el nuevo método se basa en una solución de cobre-tiosulfato-amoniaco (15-20 mM de Cu, 0.1-0.14 M de $S_2O_3^{2-}$ y 0.2-0.3 M de NH_3), que utilizaron para lixiviar el oro presente tanto en la chatarra electrónica como en las tarjetas de circuitos impresos de los teléfonos celulares. La primera parte fue la extracción del oro presente en la chatarra electrónica, obteniendo los mejores resultados con soluciones que contenían una concentración de 20 mM de Cu, 0.12 M de $S_2O_3^{2-}$ y 0.2 M de NH_3 , lixivándose el 98% del oro; mientras que en la segunda parte, lixivieron las tarjetas de circuitos impresos en similares condiciones experimentales que las de chatarra electrónica, logrando sólo un 90% de recuperación del oro, aun con un tiempo de reacción de 10 horas.

E. Y. Kim, M. S. Kim, J. C. Lee, J. Jeong y B. D. Pandey^[67], realizaron estudios de lixiviación del cobre presente en las tarjetas de circuitos impresos mediante la electro-generación de Cl_2 , mediante dos sistemas diferentes: a) un reactor combinado que facilita simultáneamente la generación de Cl_2 y la lixiviación de los metales mostrando una energía de activación de 24.5 kJ/mol, y b) un reactor para la lixiviación de los metales conectado por separado a un compartimento anódico generador de Cl_2 , mostrando una energía de activación de 20.7 kJ/mol, ambos casos en el intervalo de temperatura de 298-323 K; observándose un aumento en la tasa de lixiviación del cobre mediante el aumento de la densidad de corriente eléctrica, temperatura y tiempo en los reactores.

Existe otro estudio sobre la lixiviación de los metales presentes en las tarjetas de circuitos impresos por parte de E. Y. Kim, M. S. Kim, J. C. Lee y B. D. Pandey^[68], ahora enfocándose en la recuperación del oro. Dicho trabajo Indica que la lixiviación del oro aumentó con el aumento de la temperatura, con la concentración inicial de cloro y fue favorable incluso a baja concentración de ácido, mientras que

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

la lixiviación de cobre aumentó con el aumento en la concentración de ácido y disminución de la temperatura. En un proceso de lixiviación de dos etapas, el cobre se disolvió en su mayoría (97%) en 165 minutos a 25 °C durante la primera etapa de la lixiviación, que se llevó a cabo en 2.0 mol/L de HCl por electro-generación de cloro a una densidad de corriente de 714 A/m², con una recuperación menor de oro (5%). En la segunda etapa el oro se lixivió principalmente (93% de recuperación, ~ 67 mg/L) a partir del residuo de la etapa primera, por la electro-generación de cloro en 0.1 mol/L de HCl. Finalmente gracias al proceso de intercambio iónico obtuvieron una solución concentrada de oro, 6034 mg/L con el 99.9% de pureza.

I. C. Nnorom y O. Osibanjo^[69], caracterizaron la toxicidad de los elementos presentes en los desechos plásticos de los teléfonos celulares de diferentes modelos y marcas, mediante espectroscopía de absorción atómica, previa digestión ácida usando una mezcla de H₂SO₄ y HNO₃ en relación 1:1. La medida (\pm la desviación estándar) y el rango de los resultados son: 58.3 \pm 50.4 mg/kg (5.0-340 mg/kg) para el Pb, 69.9 \pm 145 mg/kg (4.6-1005 mg/kg) para el Cd, 432 \pm 1905 mg/kg (5.0-11000 mg/kg) para el Ni y 403 \pm 1888 mg/kg (5.0-12500 mg/kg) para la Ag. Aproximadamente el 90% de los resultados de varios metales fueron \leq 100 mg/kg. Resultados mayores de 300 mg/kg fueron generalmente menores del 7% para cada metal, lo que pudieron atribuir a la contaminación exógena de las muestras.

T. Havlik, D. Orac, M. Petranikova, A. Miskufova, F. Kukurugya y Z. Takacova^[70], analizaron la lixiviación del cobre y estaño presente en las tarjetas de circuitos impresos, de manera natural y pretratadas térmicamente en un rango de 300-900 °C, durante 15, 30 y 60 minutos, utilizando una solución de 1 M de HCl a 80 °C. El aumento de temperatura de quemado provoca la extracción del cobre en solución superior del 98%, mientras que la extracción del cobre en solución de las muestras

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

no quemadas fue mayor del 6%. En el caso de la lixiviación de estaño, la mayor extracción se obtuvo cuando la muestra de manera natural fue lixiviada.

L. Flandinet, F. Tedjar, V. Ghetta y J. Fouletier^[71], propusieron el reciclaje de los metales presentes en los desechos de las tarjetas de circuito impresos, mediante sales de fundición y específicamente fundiciones eutécticas de KOH-NaOH, ya que pueden disolver vidrios, óxidos y destruir los plásticos presentes en los desechos sin la oxidación de los metales más valiosos. Este método es eficaz para recuperar una fracción rica de cobre que está, además, limpio de plásticos y vidrios.

Z. Ping, F. Z. Yun, L. Jie, L. Qiang, Q. G. Ren y Z. Ming^[72], reportaron la oxidación de los polvos metálicos que se encuentran en los desechos de las tarjetas de circuitos impresos, a temperatura ambiente y con una solución de H₂SO₄ y NaCl. El resultado mostró que el cobre presente en los polvos metálicos se oxida en Cu²⁺ y formar CuCl₂⁻ en presencia de iones cloruro, sin oxidación electroquímica. El CuCl₂⁻ se oxidó formando CuSO₄, gracias al oxígeno derivado del aire insuflado en la solución de lixiviación.

S. S. Rath, P. Nayak, P. S. Mukherjee, G. R. Chaudhury y B.K. Mishra^[73], trataron la chatarra electrónica con plasma térmico acoplado a una lixiviación ácida, el cual es un proceso ambientalmente benigno. El proceso consistió en un tratamiento con plasma térmico en el cual se funden los metales, quedando una mezcla metálica; seguido de la recuperación de dichos metales a través de una lixiviación ácida. El licor lixiviado contenía principalmente cobre, níquel, cobalto, hierro y aluminio. Obteniendo el 90% de eficiencia de lixiviación para el cobre, níquel, cobalto, y solo un 40% de eficiencia para el hierro y aluminio, todo esto en un medio de HCl y a temperatura ambiente.

J. G. Yang, Y. T. Wu, y J.Li^[74], plantearon un proceso hidrometalúrgico que combina una lixiviación amoniacal y una extracción con el solvente LIX 84 (2-hydroxy-5-nonylacetophenome oxime) como surfactante, para recuperar el cobre presente en la chatarra electrónica, logrando una recuperación del 96.7%, en condiciones de 35 °C durante un tiempo de 2 horas con sulfato de amonio, y una concentración de amoniaco de 2 mol/L y un pH de 10. Dicho procedimiento tiene el potencial de recuperar partículas ultrafinas de alta pureza de cobre.

J. Y. Li, X. L. Xu y W. Q. Liu^[75], realizaron trabajos para lixiviar el oro y la plata presentes en los circuitos impresos de los teléfonos celulares, mediante el uso de tiourea, ya que es un sistema eficaz y menos peligroso que sustituye al convencional y tóxico con cianuro. Basaron principalmente su estudio en la concentración de la tiourea y del Fe^{3+} , la influencia del tamaño de partícula, y la temperatura; encontrando que la extracción de oro mejoraba con un tamaño de partícula de malla 100, con las soluciones que contuvieran 24 g/L de tiourea, una concentración de 0.6% de Fe^{3+} y a temperatura ambiente. En este caso, aproximadamente el 90% de oro y 50% de plata se lixivió en un tiempo de reacción de 2 horas.

2.5.2. RECUPERACIÓN METÁLICA

En esto caso, numerosas técnicas podrían ser utilizadas, como precipitación química^[76] (Mediante el aumento de pH), la flotación de iones^[77] (utilizando diferentes surfactantes), intercambio iónico^[78] (donde los iones no deseados son sustituidos por otros iones que son inofensivos para el medio ambiente, mediante el uso de resinas de intercambio), procesos con membranas de filtración^[79] (que se puede dividir en ultrafiltración, ósmosis inversa o nanofiltración) y adsorción^[80] (los metales son transferidos y acumulados en la interfase entre dos fases). Debido a las regulaciones cada vez más estrictas para la descarga de efluentes, la

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

técnica convencional de precipitación por hidróxidos se ve limitada por el aumento en el costo de la eliminación de lodos que contienen metales tóxicos. En el mismo sentido, otras de las técnicas mencionadas son demasiado costosas y no están disponibles para todos los metales^[81]. Por esta razón, la remoción electroquímica de metales, mediante un tratamiento catódico a las soluciones de lixiviación, puede sustituir los procesos que producen residuos, por una tecnología electroquímica que limpia y no produce residuos^[82, 83].

El interés en el desarrollo de métodos electroquímicos eficaces para la eliminación y recuperación de los iones metálicos de agua residual ha tenido un crecimiento debido a que los estudios sobre esta materia han demostrado la posibilidad de recuperar el metal en estado puro^[84, 85]. Sin embargo, trabajos anteriores sobre la recuperación electrolítica de cobre y otros metales, describen la obtención de partes por millón de iones metálicos con un bajo consumo energético y que funcionan a una alta densidad de corriente eléctrica^[86]. La remoción de los iones metálicos Me^{n+} , presentes en las aguas residuales se basa en la deposición catódica de metales^[87-89]:



Desde un punto de vista termodinámico, la ecuación de Nernst, predice el potencial individual de electrodeposición de diferentes metales y su desplazamiento incrementando la concentración. Es decir, en otras palabras plantea que debería ser posible disminuir la concentración de Me^{n+} presente en la solución, si el potencial del electrodo, donde se lleva a cabo el proceso Me/Me^n es mantenido lo suficientemente negativo con respecto al potencial estándar, de tal manera que la remoción selectiva del metal se puede conseguir eligiendo un potencial apropiado, como revelan los diagramas de Pourbaix. Sin embargo, esto realidad no es del todo cierto, ya que se deben de considerar aspectos

potenciodinámicos y condiciones fisicoquímicas para la remoción del metal, principalmente el pH tiene que ser considerado y es sumamente necesario realizar estudios potenciodinámicos para caracterizar la composición de los lixiviados.

2.6. REFERENCIAS

1. Rivera, I., et al., *Precipitación de plata de efluentes electrolíticos*. Revista de metalurgia, 2004. **40**(5): p. 369-373.
2. Rivera, I., *Estudio cinético de la precipitación/lixiviación de plata en el sistema $O_2 - S_2O_3^{2-} - S_2O_4^{2-}$. Aplicación en efluentes industriales*. 2003, Universitat de Barcelona, Spain.
3. Kimbrough, D., et al., *A critical review of photographic and radiographic silver recycling*. Journal of solid waste technology and management, 1996. **23**(4): p. 197-207.
4. Ullmann, F., et al., *Ullmann's encyclopedia of industrial chemistry*. 1993: VCH.
5. LaDou, J. and S. Lovegrove, *Export of electronics equipment waste*. Int J Occup Environ Health, 2008. **14**(1): p. 1-10.
6. Schwarzer, S., et al., *E-Waste, the Hidden Side of IT Equipment's Manufacturing and use*. Environmental Alert Bulletin UNEP. 2005.
7. Agency, U.S.E.P., et al., *National Strategy For Electronics Stewardship*. 20 July, 2011.
8. Schluep, M., *Recycling: from E-waste to Resources*. 2009: UNEP and United Nations University.
9. Schmidt, C.W., *Unfair trade: e-waste in Africa*. Environ Health Perspect, 2006. **114**(4): p. a232-5.
10. Liu, X., M. Tanaka, and Y. Matsui, *Generation amount prediction and material flow analysis of electronic waste: a case study in Beijing, China*. Waste Management & Research, 2006. **24**(5): p. 434-445.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

11. Network, B.A., *The digital dump: exporting re-use and abuse to Africa*. Seattle, Oct, 2005.
12. Sánchez, M., *Cinética de lixiviación de Cu, Zn y Ni, contenidos en circuitos impresos de computadora. Recuperación de oro*. 2010, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, México.
13. Robinson, B.H., *E-waste: An assessment of global production and environmental impacts*. *Science of The Total Environment*, 2009. **408**(2): p. 183-191.
14. Zhou, L. and Z. Xu, *Response to waste electrical and electronic equipments in China: legislation, recycling system, and advanced integrated process*. *Environmental science & technology*, 2012. **46**(9): p. 4713-4724.
15. Xue, M. and Z. Xu, *Innovative Platform and Incentive Mechanism Are the Keys for Electronic Waste Collection in Developing Countries*. *Environmental science & technology*, 2014. **48**(22): p. 13034-13035.
16. Herat, S. and P. Agamuthu, *E-waste: a problem or an opportunity? Review of issues, challenges and solutions in Asian countries*. *Waste Management & Research*, 2012. **30**(11): p. 1113-1129.
17. Breivik, K., et al., *Tracking the global generation and exports of e-waste. Do existing estimates add up?* *Environmental science & technology*, 2014. **48**(15): p. 8735-8743.
18. Zhang, K., J.L. Schnoor, and E.Y. Zeng, *E-waste recycling: where does it go from here?* *Environmental science & technology*, 2012. **46**(20): p. 10861-10867.
19. Directive, E., *96/EC of the European Parliament and of the Council of 27 January 2003 on waste electrical and electronic equipment (WEEE)*. *Official Journal of the European Union L*, 2002. **37**: p. 24-38.
20. Wang, X. and G. Gaustad, *Prioritizing material recovery for end-of-life printed circuit boards*. *Waste management*, 2012. **32**(10): p. 1903-1913.
21. Friege, H., *Review of material recovery from used electric and electronic equipment-alternative options for resource conservation*. *Waste Management & Research*, 2012. **30**(9 suppl): p. 3-16.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

22. Reyes, M.I., et al., *Total Recovery of Gold Contained in Computer Printed Circuit Boards. Leaching Kinetics of Cu, Zn and Ni*. Journal of the Mexican Chemical Society, 2012. **56**(2): p. 144-148.
23. Cui, J. and L. Zhang, *Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review*. Journal of Hazardous Materials, 2008. **158**(2–3): p. 228-256.
24. Viñals, J., et al., *Leaching of metallic silver with aqueous ozone*. Hydrometallurgy, 2005. **76**(3–4): p. 225-232.
25. Montiel, J.F., et al., *Caracterización de circuitos impresos vía SEM-EDS y su lixiviación en el sistema $O_2-H_2SO_4$. Efecto de la temperatura*. Boletín de la Sociedad Química de México, 2012. **6**(1): p. 21-23.
26. Montiel, J.F., et al., *Recuperación de Au, Cu, Ni Y Zn contenidos en desechos electrónicos. Lixiviación dinámica ácida en el sistema $H_2SO_4-O_2$. Efecto de la concentración de H_3O^+* . Boletín de la Sociedad Química de México, 2013. **7**(1): p. 13-15.
27. Sodhi, M.S. and B. Reimer, *Models for recycling electronics end-of-life products*. OR-Spektrum, 2001. **23**(1): p. 97-115.
28. Sum, E.Y., *The recovery of metals from electronic scrap*. JOM, 1991. **43**(4): p. 53-61.
29. He, W., et al., *WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China*. Journal of Hazardous Materials, 2006. **136**(3): p. 502-512.
30. Lee, C.-H., et al., *An overview of recycling and treatment of scrap computers*. Journal of hazardous materials, 2004. **114**(1): p. 93-100.
31. Guo, C., et al., *Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB)*. Waste management, 2011. **31**(9): p. 2161-2166.
32. Zheng, Y., et al., *A novel approach to recycling of glass fibers from nonmetal materials of waste printed circuit boards*. Journal of hazardous materials, 2009. **170**(2): p. 978-982.
33. Long, Y.-Y., et al., *Flow analysis of heavy metals in a pilot-scale incinerator for residues from waste electrical and electronic equipment dismantling*. Journal of hazardous materials, 2013. **261**: p. 427-434.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

34. Park, C.-H., et al., *Application of electrostatic separation to the recycling of plastic wastes: separation of PVC, PET, and ABS*. Environmental science & technology, 2007. **42**(1): p. 249-255.
 35. Weeden Jr, G.S., N.H. Soepriatna, and N.-H.L. Wang, *Method for Efficient Recovery of High-Purity Polycarbonates from Electronic Waste*. Environmental science & technology, 2015.
 36. Dimitrakakis, E., et al., *Small WEEE: determining recyclables and hazardous substances in plastics*. Journal of hazardous materials, 2009. **161**(2): p. 913-919.
 37. Ma, J., et al., *Chlorinated and parent polycyclic aromatic hydrocarbons in environmental samples from an electronic waste recycling facility and a chemical industrial complex in China*. Environmental science & technology, 2009. **43**(3): p. 643-649.
 38. Ma, J., et al., *Polybrominated dibenzo-p-dioxins/dibenzofurans and polybrominated diphenyl ethers in soil, vegetation, workshop-floor dust, and electronic shredder residue from an electronic waste recycling facility and in soils from a chemical industrial complex in eastern China*. Environmental science & technology, 2009. **43**(19): p. 7350-7356.
 39. Wang, J., et al., *Inhalation cancer risk associated with exposure to complex polycyclic aromatic hydrocarbon mixtures in an electronic waste and urban area in South China*. Environmental science & technology, 2012. **46**(17): p. 9745-9752.
 40. Zhang, J., et al., *Elevated body burdens of PBDEs, dioxins, and PCBs on thyroid hormone homeostasis at an electronic waste recycling site in China*. Environmental science & technology, 2010. **44**(10): p. 3956-3962.
 41. Luo, P., et al., *Health risk characterization for resident inhalation exposure to particle-bound halogenated flame retardants in a typical e-waste recycling zone*. Environmental science & technology, 2014. **48**(15): p. 8815-8822.
 42. Morf, L.S., et al., *Brominated flame retardants in waste electrical and electronic equipment: substance flows in a recycling plant*. Environmental science & technology, 2005. **39**(22): p. 8691-8699.
-

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

43. Zhou, X., et al., *Leaching characteristics of heavy metals and brominated flame retardants from waste printed circuit boards*. Journal of hazardous materials, 2013. **246**: p. 96-102.
44. Kang, H.-Y. and J.M. Schoenung, *Economic analysis of electronic waste recycling: modeling the cost and revenue of a materials recovery facility in California*. Environmental science & technology, 2006. **40**(5): p. 1672-1680.
45. Morf, L.S., et al., *Metals, non-metals and PCB in electrical and electronic waste – Actual levels in Switzerland*. Waste Management, 2007. **27**(10): p. 1306-1316.
46. Syed, S., *Recovery of gold from secondary sources—A review*. Hydrometallurgy, 2012. **115**: p. 30-51.
47. Tuncuk, A., et al., *Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling*. Minerals Engineering, 2012. **25**(1): p. 28-37.
48. Kahhat, R., et al., *Exploring e-waste management systems in the United States*. Resources, Conservation and Recycling, 2008. **52**(7): p. 955-964.
49. Ongondo, F.O., I.D. Williams, and T.J. Cherrett, *How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes*. Waste management, 2011. **31**(4): p. 714-730.
50. Rocchetti, L., et al., *Environmental Impact Assessment of Hydrometallurgical Processes for Metal Recovery from WEEE Residues Using a Portable Prototype Plant*. Environmental science & technology, 2013. **47**(3): p. 1581-1588.
51. Sagar, A.D. and R.A. Frosch, *A perspective on industrial ecology and its application to a metals-industry ecosystem*. Journal of Cleaner Production, 1997. **5**(1): p. 39-45.
52. Syed, S., *A green technology for recovery of gold from non-metallic secondary sources*. Hydrometallurgy, 2006. **82**(1): p. 48-53.
53. Kang, H.-Y. and J.M. Schoenung, *Electronic waste recycling: A review of US infrastructure and technology options*. Resources, Conservation and Recycling, 2005. **45**(4): p. 368-400.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

54. Hall, W.J. and P.T. Williams, *Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards*. Resources, Conservation and Recycling, 2007. **51**(3): p. 691-709.
 55. Xue, M., et al., *Waste Management of Printed Wiring Boards: A Life Cycle Assessment of the Metals Recycling Chain from Liberation through Refining*. Environmental science & technology, 2015.
 56. Li, J., et al., *Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards*. Environmental science & technology, 2007. **41**(6): p. 1995-2000.
 57. Hadi, P., et al., *Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization*. Journal of hazardous materials, 2015. **283**: p. 234-243.
 58. Qiu, K.-q., H. Gu, and S.-c. Chen, *Characteristics of metals resources and status of hydrometallurgical processes for recycling metals from waste printed circuit boards*. The Chinese Journal of Nonferrous Metals, 2008. **18**: p. s381-s385.
 59. Zhang, Y., et al., *Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards*. Procedia Environmental Sciences, 2012. **16**: p. 560-568.
 60. Morera, E., *Lixiviación de metales con ozono acuoso. Cinética de la plata y el oro. Aplicaciones*. 2004, Universitat de Barcelona, Spain.
 61. Ha, V.H., et al., *Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones*. Journal of hazardous materials, 2010. **178**(1): p. 1115-1119.
 62. Zhou, Y. and K. Qiu, *A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **175**(1): p. 823-828.
 63. Yang, H., J. Liu, and J. Yang, *Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards*. Journal of hazardous materials, 2011. **187**(1): p. 393-400.
 64. Li, R., et al., *Reactive oxygen species alteration of immune cells in local residents at an electronic waste recycling site in northern China*. Environmental science & technology, 2013. **47**(7): p. 3344-3352.
-

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

65. Owens Jr, C.V., et al., *Identification of estrogenic compounds emitted from the combustion of computer printed circuit boards in electronic waste*. Environmental science & technology, 2007. **41**(24): p. 8506-8511.
66. Viñals, J., et al., *Leaching of gold and palladium with aqueous ozone in dilute chloride media*. Hydrometallurgy, 2006. **81**(2): p. 142-151.
67. Kim, E.-y., et al., *Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution*. Hydrometallurgy, 2011. **107**(3): p. 124-132.
68. Kim, E.-y., et al., *Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process*. Journal of Hazardous Materials, 2011. **198**(0): p. 206-215.
69. Nnorom, I. and O. Osibanjo, *Toxicity characterization of waste mobile phone plastics*. Journal of hazardous materials, 2009. **161**(1): p. 183-188.
70. Havlik, T., et al., *Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment*. Journal of Hazardous Materials, 2010. **183**(1–3): p. 866-873.
71. Flandinet, L., et al., *Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts*. Journal of hazardous materials, 2012. **213**: p. 485-490.
72. Ping, Z., et al., *Enhancement of leaching copper by electro-oxidation from metal powders of waste printed circuit board*. Journal of hazardous materials, 2009. **166**(2): p. 746-750.
73. Rath, S.S., et al., *Treatment of electronic waste to recover metal values using thermal plasma coupled with acid leaching—A response surface modeling approach*. Waste management, 2012. **32**(3): p. 575-583.
74. Yang, J.-g., Y.-t. Wu, and J. Li, *Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards*. Hydrometallurgy, 2012. **121**: p. 1-6.
75. Jing-ying, L., X. Xiu-Li, and L. Wen-quan, *Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones*. Waste management, 2012. **32**(6): p. 1209-1212.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

76. Blais, J., et al., *Metals precipitation from effluents: Review*. Practice Periodical of Hazardous, Toxic, and Radioactive Waste Management, 2008. **12**(3): p. 135-149.
77. Zamboulis, D., et al., *Metal ion separation and recovery from environmental sources using various flotation and sorption techniques*. Journal of Chemical Technology and Biotechnology, 2011. **86**(3): p. 335-344.
78. Dabrowski, A., et al., *Selective removal of the heavy metal ions from waters and industrial wastewaters by ion-exchange method*. Chemosphere, 2004. **56**(2): p. 91-106.
79. Fu, F. and Q. Wang, *Removal of heavy metal ions from wastewaters: a review*. Journal of Environmental Management, 2011. **92**(3): p. 407-418.
80. Babel, S. and T.A. Kurniawan, *Low-cost adsorbents for heavy metals uptake from contaminated water: a review*. Journal of hazardous materials, 2003. **97**(1): p. 219-243.
81. Coman, V., B. Robotin, and P. Ilea, *Nickel recovery/removal from industrial wastes: A review*. Resources, Conservation and Recycling, 2013. **73**: p. 229-238.
82. Elkhatabi, F., et al., *Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn-Ni alloys*. Electrochimica Acta, 1998. **44**(10): p. 1645-1653.
83. Chen, G., *Electrochemical technologies in wastewater treatment*. Separation and purification Technology, 2004. **38**(1): p. 11-41.
84. Kaminari, N., et al., *Heavy metals recovery from industrial wastewater using Taguchi method*. Chemical Engineering Journal, 2007. **126**(2): p. 139-146.
85. Marco, P., S. Carlo, and C. Giacomo, *Electrochemical remediation of copper (II) from an industrial effluent Part II: three-dimensional foam electrodes*. Resources, conservation and recycling, 1999. **27**(4): p. 299-307.
86. Scott, K., *Metal recovery using a moving-bed electrode*. Journal of Applied Electrochemistry, 1981. **11**(3): p. 339-346.

CAPÍTULO 2. ANTECEDENTES

87. Gao, J., et al., *High efficient removal of Cu (II) by a chelating resin from strong acidic solutions: Complex formation and DFT certification*. Chemical Engineering Journal, 2013. **222**: p. 240-247.
88. Jüttner, K., U. Galla, and H. Schmieder, *Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry*. Electrochimica Acta, 2000. **45**(15): p. 2575-2594.
89. Wong, E.T., K.H. Chan, and A. Idris, *Kinetic and equilibrium investigation of Cu (II) removal by Co (II)-doped iron oxide nanoparticle-immobilized in PVA–alginate recyclable adsorbent under dark and photo condition*. Chemical Engineering Journal, 2015. **268**: p. 311-324.

DESARROLLO EXPERIMENTAL

3.1. METODOLOGÍA

El presente trabajo doctoral comprende el estudio de la recuperación de oro, cobre, níquel y zinc, contenidos en desechos electrónicos. Lixiviación metálica en el sistema (Au-Cu-Ni-Zn)-H₂SO₄-O₂. La metodología de trabajo de esta investigación, comprendió realizar una serie de experimentos desarrollados bajo la siguiente secuencia:

1.- Recolección de circuitos impresos de computadora. Es necesario tener al menos 100 tarjetas de circuitos impresos, que sean representativos de las diferentes generaciones de las computadoras.

2.- Caracterización por SEM-EDS de las partes metálicas (pines) que conforman las tarjetas de circuitos impresos.

3.- Selección de los pines que contienen oro.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

4.- Corte de los pines que contienen oro.

5.- Determinación de las condiciones de lixiviación, a fin de estudiar la naturaleza de la reacción de lixiviación de los metales no nobles (cobre, zinc y níquel) que forman el substrato metálico del oro. El medio fue $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$.

6.- Desarrollo de la cinética de lixiviación de los metales no nobles (cobre, zinc y níquel) que forman el substrato metálico del oro. Ello implica determinar los factores que afectan a la velocidad de lixiviación de dichos metales.

Los efectos a evaluar serán:

a) Concentración de ácido sulfúrico: (0.0001, 0.001, 0.003, 0.01, 0.1 y 0.501) M.

b) Presión parcial de oxígeno: (1 y 0.2) atm.

c) Velocidad de agitación: (450, 550, 650, 750, 850, 950 y 1000) min^{-1} .

d) Temperatura: (15, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60 y 70) °C.

7.- Calcular el orden de la reacción y la energía de activación del sistema; parámetros cinéticos de suma importancia para una aplicación industrial del proceso de recuperación de oro. Este punto incluye la caracterización de las soluciones acuosas, muestras tomadas a diferentes tiempos de reacción, por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA), y los sólidos serán caracterizados por Microscopía Electrónica de Barrido en conjunción con Microanálisis por Dispersión de Energías (SEM-EDS).

8.- Precipitación (reducción) de los metales lixiviados (en estado acuoso), utilizando la precipitación electrolítica por medio de estudios potenciodinámicos.

9.- Obtención del oro, cobre, zinc y níquel estado metálico y por separado.

10.- Proponer basándose en los resultados experimentales, un proceso novedoso y óptimo de recuperación total de los componentes metálicos contenidos en la chatarra electrónica.

3.2. ESTUDIO DE LA LIXIVIACIÓN

3.2.1. REACTOR

Todos los experimentos de lixiviación se llevaron a cabo en un reactor de vidrio convencional de 500 mL de capacidad con tapa plana para permitir la entrada de un difusor de oxígeno, por lo cual se instaló un sistema de inyección de oxígeno, basado en un cilindro del gas, manoreductor y difusor de oxígeno. Dicho reactor se colocó sobre una parrilla de calentamiento y agitación magnética equipada con un medidor de la velocidad de agitación y un controlador de la temperatura. El agitador es de acero con una longitud de cinco centímetros y recubierto con teflón. Se implementó un sistema de medición continua de pH basado en un pH-metro, equipado con un electrodo de pH apto para operar en condiciones extremas de acidez y alcalinidad (rango de pH de 0 - 14). Los ajustes y controles de pH se realizaron adicionando una solución acuosa de ácido sulfúrico directamente al reactor por medio de una bureta graduada. Se empleó un termorregulador que controlaba y mantenía constante la temperatura del baño con tolerancias de ± 0.5 °C. En la figura 2., se muestra el esquema del equipo utilizado en las pruebas de lixiviación^[1-3].

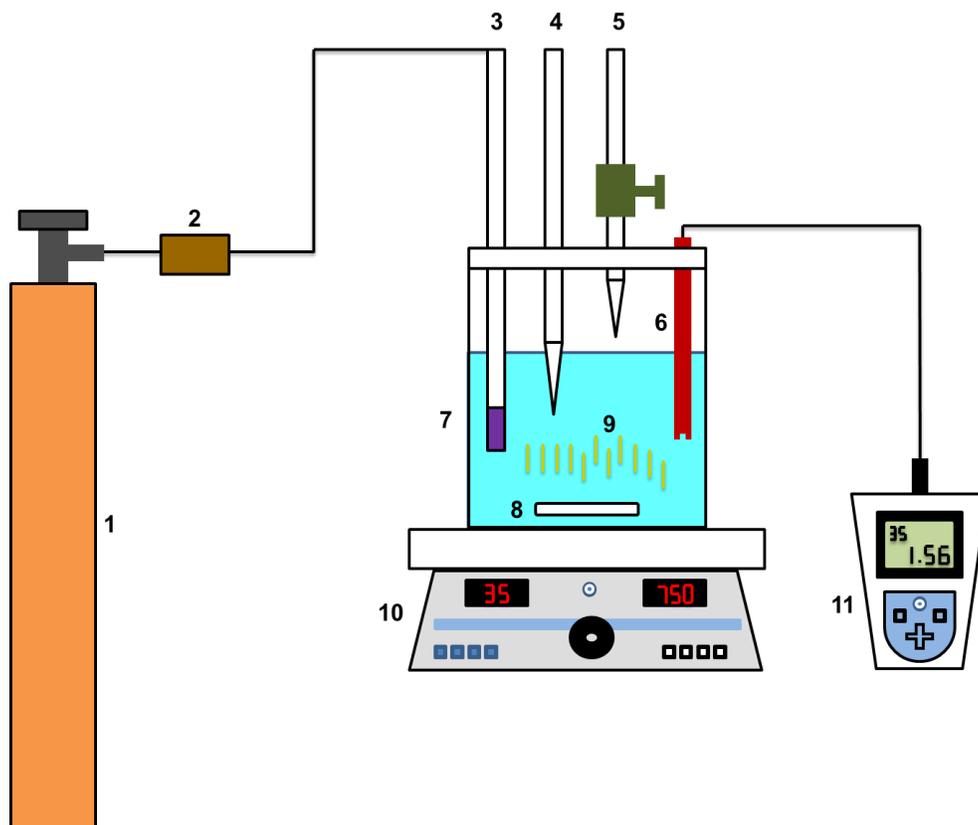


Figura 2. Esquema del equipo utilizado en la lixiviación dinámica ácida: 1. Cilindro de oxígeno, 2. Manorreductor, 3. Difusor, 4. Pipeta graduada para la toma de muestras, 5. Bureta graduada, 6. Electrodo de pH con termostato, 7. Reactor de vidrio, 8. Agitador magnético, 9. Chatarra electrónica, 10. Parrilla de calentamiento y agitación magnética, 11. pH-metro.

3.2.2. PRUEBAS EXPERIMENTALES

3.2.2.1. Lixiviación dinámica ácida en el sistema $H_2SO_4-O_2$ y obtención del oro metálico

El procedimiento experimental de la lixiviación dinámica ácida de los metales nobles y no nobles en el sistema **(Au-Cu-Ni-Zn)- $H_2SO_4-O_2$** , consistió en: Montar un reactor de vidrio y sus accesorios sobre la parrilla de calentamiento y agitación magnética, proporcionando una agitación determinada a 500 mL de agua destilada previamente introducida en el reactor. El oxígeno se inyectó a través de un difusor (presión de $O_2 = 1$ atm.), en todos los experimentos se saturó el sistema durante 15 minutos. Se ajustó el pH a un valor preestablecido para cada efecto con adiciones controladas de una solución de H_2SO_4 ; se tomó una muestra antes de iniciar la lixiviación de los metales; ese tiempo se consideró como el tiempo cero.

Una vez tomada la muestra cero, inmediatamente después se introdujo una muestra representativa de 10 g de chatarra electrónica al sistema. El tiempo de inicio de la reacción es el instante en el cual la chatarra electrónica entre en contacto con la solución lixivante. El pH y temperatura se monitorearon y controlaron durante toda la reacción. El pH de la solución se mantuvo constante a un valor determinado para cada experimento adicionando H_2SO_4 . Una vez iniciada la reacción se procedió a tomar muestras de 5 mL de la solución a diferentes intervalos de tiempo, t , para seguir el avance de la misma.

Las soluciones de cada muestra tomada se diluyeron adecuadamente para ser analizadas posteriormente por Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA) y por Espectroscopía de Plasma de Acoplamiento Inducido (ICP), para determinar la concentración de los metales al tiempo t .

La velocidad de disolución de los metales no nobles se calculó por la pendiente de la recta obtenida al representar los moles de los metales no nobles lixiviados frente al tiempo.

Al finalizar cada experimento de la lixiviación dinámica ácida de los metales no nobles, se detuvo la agitación y la inyección de oxígeno. De esta manera se obtuvo el licor de la lixiviación, el cual se utilizó para la precipitación (reducción) de los metales lixiviados (en estado acuoso).

3.3. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

3.3.1. ESPECTROFOTOMETRÍA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (EAA)

Las soluciones obtenidas a los diferentes intervalos de la lixiviación dinámica ácida de los metales fueron apropiadamente diluidas y analizadas posteriormente por Espectrofotometría de Absorción Atómica (AAE), para determinar la concentración de Cu, Ni y Zn. El equipo utilizado fue un espectrómetro marca PERKIN-ELMER, modelo 2380, con lámpara de cátodo hueco y en su caso, lámparas para cada uno de dichos metales estudiados.

3.3.2. ESPECTROSCOPIA DE PLASMA DE ACOPLAMIENTO INDUCIDO (ICP)

Las soluciones obtenidas a los diferentes intervalos de la lixiviación dinámica ácida de los metales fueron analizadas por Espectroscopía de Plasma de Acoplamiento Inducido (ICP), para determinar la concentración de Au, Cu, Ni y Zn. El equipo utilizado fue un espectrómetro marca PERKIN-ELMER, modelo OPTIMA 3000 XL, que utiliza plasma de argón como fuente de producción de átomos ionizados y alcanza una temperatura de 6000 a 10000 K.

3.3.3. MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (SEM) Y MICROANÁLISIS POR DISPERSIÓN DE ENERGÍAS (EDS)

Los circuitos impresos de computadora fueron debidamente caracterizados, así como todos los sólidos obtenidos durante el estudio de la lixiviación dinámica ácida, por Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis por Dispersión de Energías (SEM-EDS). Para llevar a efecto esto, se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo JSM-6300, con una corriente de sonda de 10^{-2} a 10^{-5} Amperes y un voltaje de 2 a 30 kV para un alcance de 300000 ampliificaciones. El equipo cuenta con detector de estado sólido, lo que le permite realizar microanálisis semicuantitativos por dispersión de energías (EDS). La preparación de las probetas consistió en montar sobre cinta adhesiva de doble cara de grafito, una pequeña y muy fina cantidad de muestra, de esta manera se pudo realizar un análisis de las muestras, así como determinar su morfología y microanálisis químico de cada una de ellas.

3.4. ESTUDIO ELECTROQUÍMICO

3.4.1. ESTUDIOS POTENCIODINÁMICOS

Los estudios potenciodinámicos se llevaron a cabo utilizando una celda electroquímica típica de tres electrodos: referencia, contra electrodo y de trabajo, como se muestra en la figura 3. Como referencia se utilizó un electrodo de plata/cloruro de plata, un alambre de platino sirvió como contra electrodo y “Toray paper TGPH-120” (papel carbonoso fabricado por Toray) fungió como electrodo de trabajo, la configuración de los electrodos dependió del modo de los experimentos realizados. Las voltametrías cíclicas se realizaron en una solución sintética y también en una solución de lixiviación ácida, que contenían 5 mM de Cu + 1 mM

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Ni + 1 mM de Zn a pH 1.5 (medio de ácido sulfúrico). De la misma manera, se realizaron voltametrías cíclicas en soluciones sintéticas de ácido sulfúrico (pH 5) sin cobre lixiviado en las soluciones con contenido de 1 mM + 1 mM de Zn Ni a pH 5. El potencial del electrodo se controló mediante un sistema AUTOLAB PGSTAT30. Todas las voltametrías cíclicas se llevaron a cabo a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} y a temperatura ambiente. Las soluciones fueron purgadas con nitrógeno durante 20 minutos antes de que se llevaran a cabo los experimentos.

Además, el análisis morfológico y de composición del metal de electrodepositado sobre el electrodo de trabajo se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, Hitachi S-3000N a 20 kV) y Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS, Bruker XFlash detector de 3001). Los metales se electrodepositaron sobre el Toray paper fijándose en el electrodo de trabajo a un potencial $-1.6 \text{ V vs Ag / AgCl}$ durante 600 s para cada una de las soluciones descritas anteriormente, es decir, cronoamperometrías a $-1.6 \text{ V vs Ag/AgCl}$ durante 600 s.

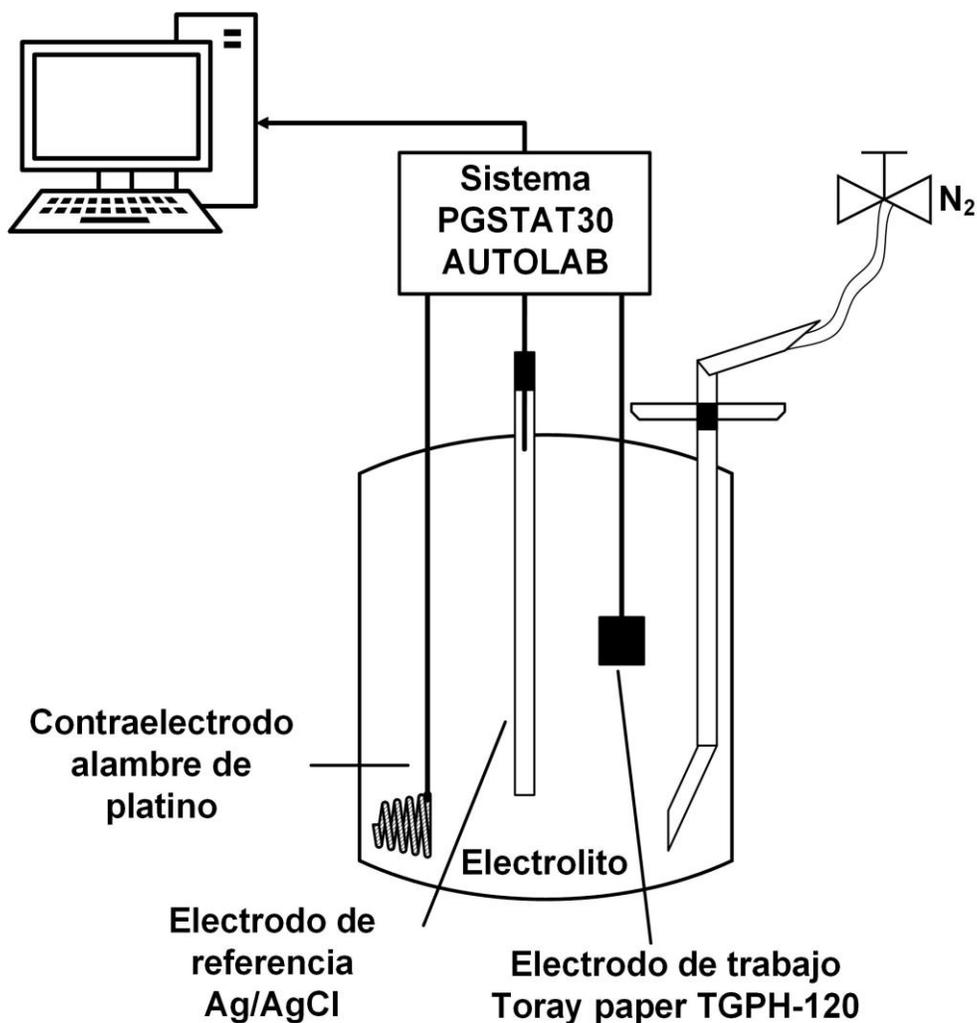


Figura 3. Esquema de una celda electroquímica típica de tres electrodos.

3.4.2. REMOCIÓN DE LOS METALES NO NOBLES PRESENTES EN LA SOLUCIÓN DE LIXIVIACIÓN USANDO PROCESOS ELECTROQUÍMICOS

La remoción de los metales no preciosos se realizó utilizando un reactor electroquímico de flujo de capas paralelas de tipo filtroprensa. El reactor electroquímico, con un área electrónica de 63 cm^2 , constituido por un cátodo tridimensional, un ánodo dimensionalmente estable (electrodo DSA) y una rejilla de plástico que se utiliza como separador como se muestra en la figura 4.

CAPÍTULO 3. DESARROLLO EXPERIMENTAL

Particularmente, este cátodo tridimensional está formado por un filtro de carbono (1 cm de espesor) y una placa de grafito como colector de corriente. Del mismo modo, el ánodo dimensionalmente estable está formado por un revestimiento de dióxido de rutenio sobre un electrodo de titanio. En este sentido, el electrodeposición de los iones metálicos se desarrolló en el cátodo, a pesar de que se forma demasiado hidrógeno como una reacción de competición. De la misma manera, la formación de oxígeno y protones por oxidación del agua se obtiene en el ánodo y por lo tanto, las soluciones se acidifican durante los experimentos.

Además, de las soluciones de lixiviación para el tratamiento de los desechos electrónicos se utilizaron soluciones sintéticas con el mismo medio de ácido sulfúrico (pH 1.5) como soluciones de partida, la composición común inicial se muestra en la tabla 3. Inicialmente, un litro de la solución de lixiviación o de la solución sintética se trató, usando, para los experimentos electroquímicos valores de corriente constante a 10, 20 y 40 mA cm⁻² sobrepasando varias veces la carga teórica necesaria teniendo en cuenta la ley de Faraday. La carga teórica es expresada como 2F mol⁻¹, porque todos los metales tratados tienen valencia 2 y necesitan 2 mol de electrones por mol de metal electrodepositado, es decir, 2F de carga por mol de metal electrodepositado. Las soluciones fueron bombeadas al reactor usando una bomba peristáltica Heidolph modelo 5206 a un caudal de 50 L h⁻¹. Se debe tener en cuenta que, se desarrollaron diferentes estrategias para una recuperación selectiva de los metales usando soluciones de los lixiviados obtenidos y teniendo en cuenta parámetros tales como la carga aplicada y el pH. Del mismo modo, el pH se controló en todas los experimentos mediante la adición de gotas de NaOH 3M. La corriente constante se obtuvo mediante una fuente de alimentación GWINSTEK modelo PSP-2010 y el pH se midió utilizando un pHmetro Crison modelo micropH2000. Finalmente, los metales presentes en las soluciones de lixiviación y las soluciones tratadas se analizaron por Espectroscopía de Plasma de Acoplamiento Inducido (ICP) usando un espectrómetro Perkin Elmer modelo Optima 4300 DV.

Tabla 3. Composición común de las soluciones de partida.

Elemento	Concentración promedio (ppm)
Cobre (Cu)	270
Níquel (Ni)	60
Zinc (Zn)	60
Plomo (Pb)	16

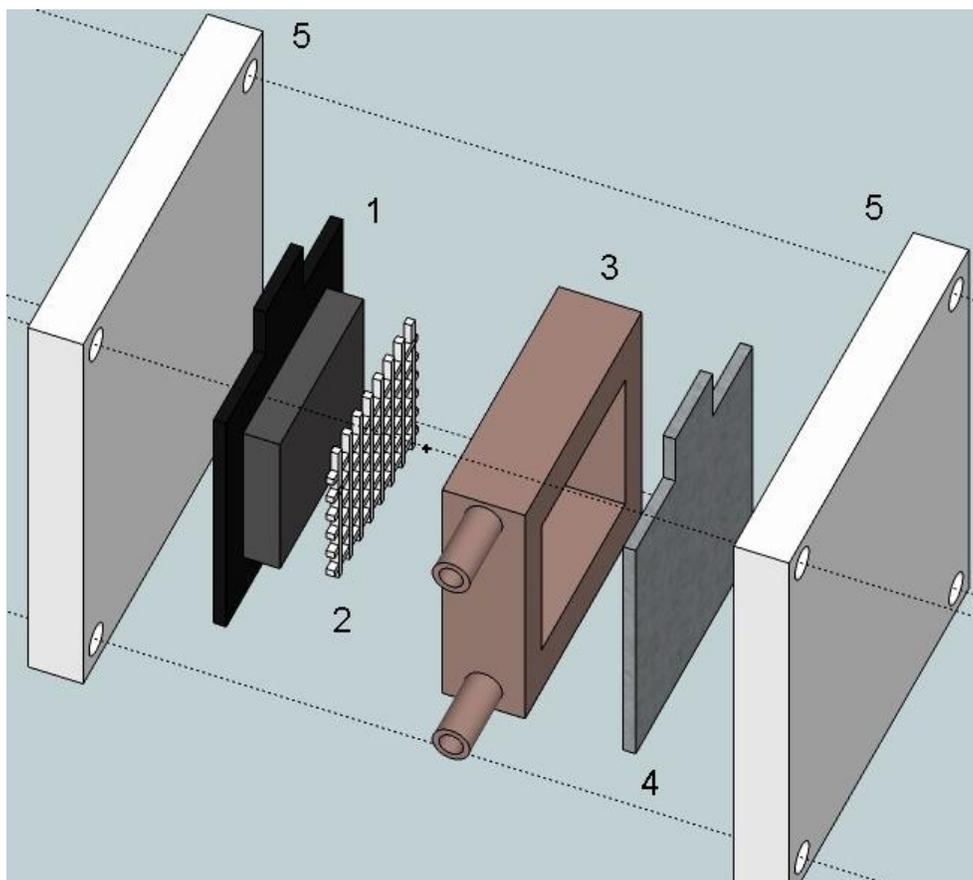


Figura 4. Esquema de un reactor electroquímico de tipo filtro de prensa. 1) cátodo tridimensional, 2) rejilla de plástico, 3) compartimento, 4) ánodo dimensionalmente estable (DSA) y 5) placas de sujeción.

3.5. REFERENCIAS

1. Rivera, I., *Estudio cinético de la precipitación/lixiviación de plata en el sistema $O_2 - S_2O_3^{2-} - S_2O_4^{2-}$. Aplicación en efluentes industriales*. 2003, Universitat de Barcelona, Spain.
2. Reyes, M.I., et al., *Total Recovery of Gold Contained in Computer Printed Circuit Boards. Leaching Kinetics of Cu, Zn and Ni*. Journal of the Mexican Chemical Society, 2012. **56**(2): p. 144-148.
3. Montiel Hernández, J., et al. *Thermodynamic Study of Leached Metals (Cu, Zn and Ni) from Waste Printed Circuits by Electrochemical Method*. in *Advanced Materials Research*. 2014. Trans Tech Publ.

RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1. RECOLECCIÓN Y CARACTERIZACIÓN MEDIANTE SEM-EDS DE LA CHATARRA ELECTRÓNICA

En primer lugar, se realizó una recolección aleatoria de algunos equipos de cómputo de diferentes marcas, modelos y generaciones. Los pines usados en este trabajo fueron manualmente desensamblados de dos diferentes tipos de tarjetas de circuitos impresos, escogidas de manera aleatoria. En la figura 5a y 5b se muestran las tarjetas de circuitos impresos antes y después del desensamblaje manual. Por otra parte, en la figura 5c muestra la mezcla de todos los tipos de pines utilizados en estos experimentos; observándose una morfología diferente. Por esta razón, cada tipo de pin se caracterizó por SEM-EDS.

Posteriormente, se desmontó manualmente cada pin en la tarjeta de circuitos impresos. Cada pin se caracterizó meticulosamente por SEM-EDS utilizando un microscopio electrónico de barrido marca JEOL modelo JSM-6300, con un detector de estado sólido con dispersión de energía para llevar a cabo un microanálisis semicuantitativo. Además, cada sólido obtenido después del proceso de lixiviación se caracterizó por la misma técnica. Cada uno de los pines presentes en las tarjetas de circuitos impresos se caracterizó por SEM-EDS. La figura 5a

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

muestra imágenes de los dichas tarjetas, antes de desmontar los pines y la figura 5b después de desmontar los pines y finalmente la figura 5c muestra la mezcla de todos los pines utilizados en el experimento; se puede observar que las piezas presentan una morfología diferente; También estas piezas fueron analizadas por SEM-EDS.

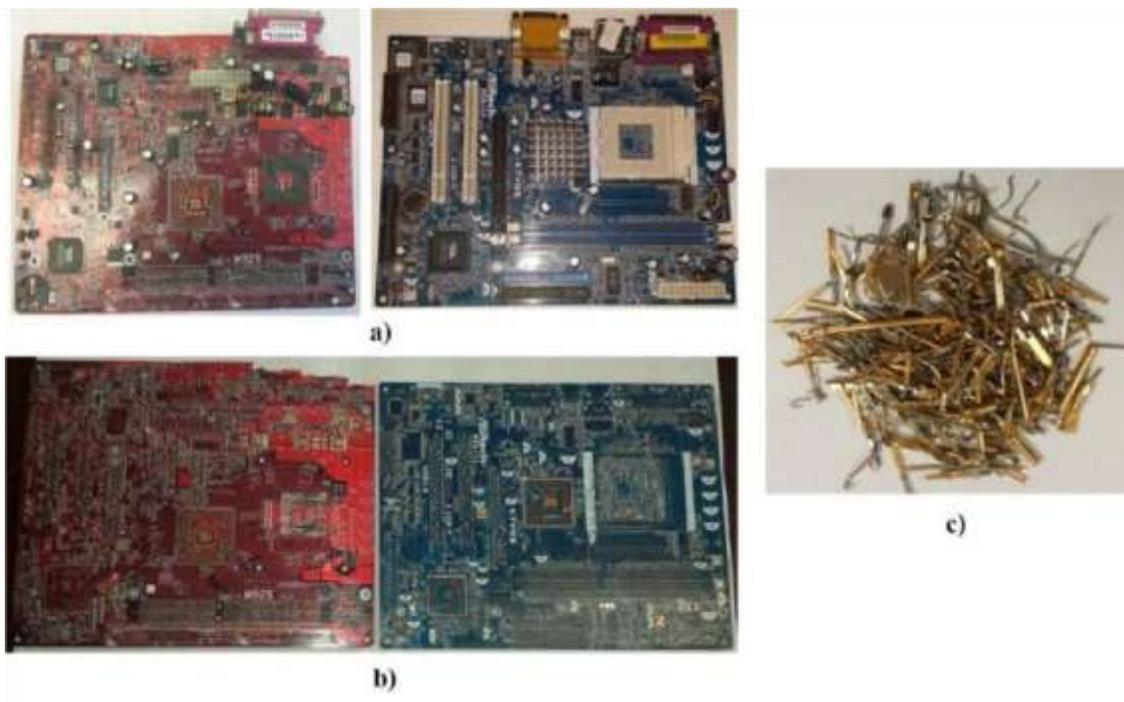


Figura 5. Fotografía de las tarjetas de circuitos impresos usadas: a) Antes de desmantelarlas, b) después de desmantelarlas y c) mezcla de diferentes tipos de pines utilizados en los experimentos

En este sentido, la figura 6, muestra la micrografía de SEM, correspondiente a los diferentes tipos de pines, el microanálisis semicuantitativo se realizó tomando tres zonas como referencias: i) la zona superior, que se utiliza para hacer contacto con otros elementos electrónicos, ii) parte media , que es el cuerpo del elemento metálico, y iii) parte inferior, que conecta con la base; el microanálisis semicuantitativo para las distintas zonas de los diferentes pines es similar, por lo

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

que la alta cantidad de oro es similar en estos pines. En la figura 7, se muestra un espectro representativo de EDS y los datos del microanálisis semicuantitativo se desglosan en la tabla 4, donde el 79% del peso es oro sobre una base de cobre, níquel y zinc.

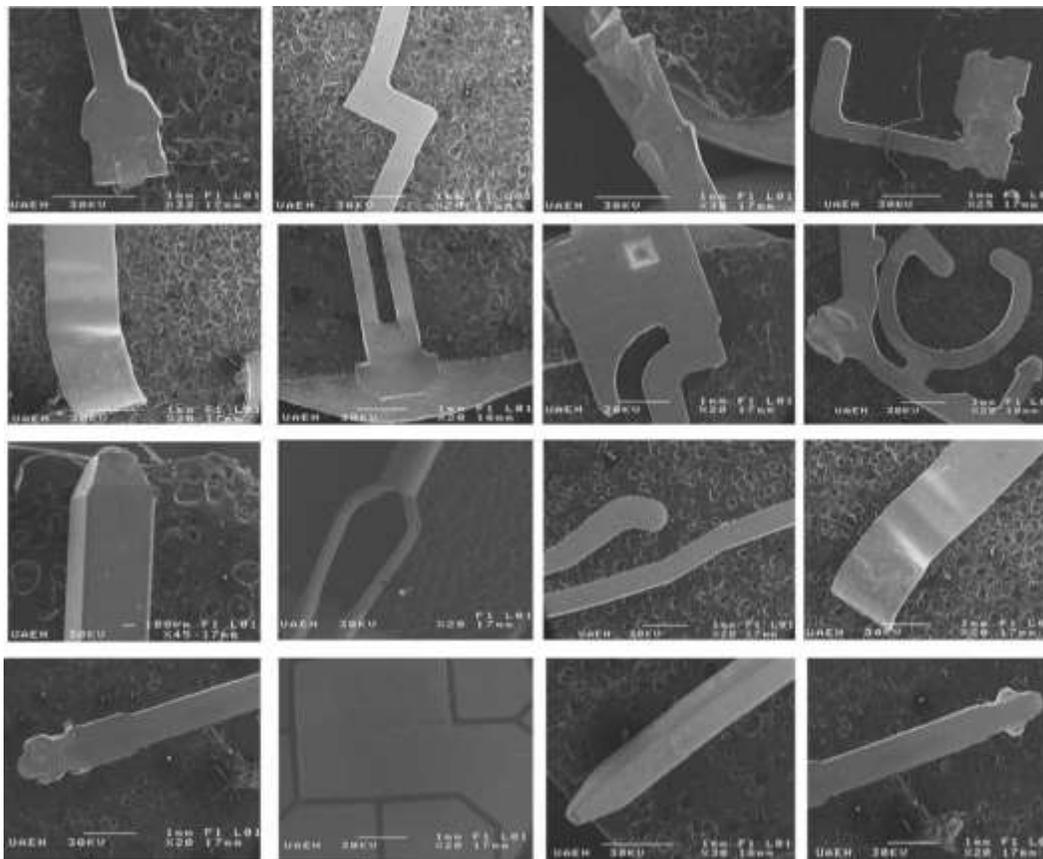


Figura 6. Micrografías de SEM de diferentes tipos de pines.

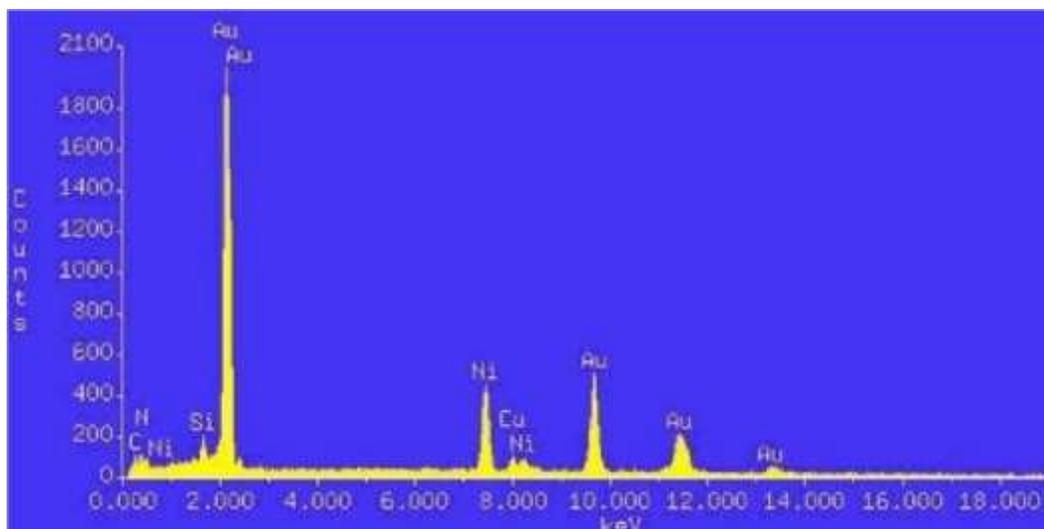


Figura 7. Espectro representativo de la energía de dispersión para un análisis de los pines mediante SEM-EDS.

Tabla 4. Datos del microanálisis semicuantitativo del espectro de EDS de los pines.

Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-Sigma)
Au-L	0.7500	1.055	57.51	79.12	+/- 3.38
Cu-K	0.0891	0.849	17.03	7.56	+/- 0.80
Zn-K	0.0683	0.796	11.91	5.44	+/- 0.85
Ni-K	0.0222	1.871	5.02	4.16	+/- 0.60
Pb-L	0.0172	1.060	1.26	1.82	+/- 1.34
Sn-L	0.0072	1.755	6.42	1.26	+/- 0.17
Ag-L	0.0032	2.023	0.85	0.64	+/- 0.64

4.2. ESTUDIO CINÉTICO DE LA LIXIVIACIÓN DE Cu, Ni Y Zn CONTENIDO EN LAS TARJETAS DE CIRCUITOS IMPRESOS

4.2.1. EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE OXÍGENO

El primer efecto evaluado fue la presión parcial de oxígeno (parámetro variable), manteniendo los demás parámetros constantes. Las condiciones experimentales de trabajo son las que a continuación se presentan:

Parámetro variable:

Presión parcial de oxígeno: 0.2 y 1 atm.

Parámetros Constantes:

Masa de la muestra: 10 g

Volumen de la solución: 500 mL

Concentración de ácido sulfúrico: 0.076 M

Velocidad de agitación: 750 min⁻¹

Temperatura: 25 °C

Para obtener la presión parcial de 0.2 atm, se inyectó únicamente aire y para obtener la presión parcial de 1 atm, se inyectó oxígeno grado industrial. Durante toda la reacción de lixiviación, se mantuvo constante la concentración de ácido sulfúrico, mediante el control estricto del pH, adicionando el ácido sulfúrico

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

necesario. La inyección de oxígeno fue realizada mediante un difusor, al seno de la solución lixivante usando en el presente caso aire y oxígeno grado industrial.

Los resultados obtenidos, para las presiones estudiadas, se muestran en la tabla 5, donde se representa el tiempo expresado en minutos, la concentración de cobre, zinc y níquel, expresados en ppm. La representación gráfica de dichos resultados se muestra en las figuras 8, 9 y 10, graficando el tiempo (minutos) frente a la concentración de cada elemento (ppm).

Como puede observarse en el caso de la presión de 0.2 atm, durante los primeros 30 minutos, la concentración de los metales en la solución es muy baja, siendo el cobre, el metal que presenta una mayor velocidad de reacción; de tal manera, que al máximo tiempo de ataque, (240 min) la concentración de Cu alcanza un valor de 5.964 ppm, la concentración de Ni un valor de 2.05 y de 2.596 ppm para el Zn, valores muy bajos con respecto a los efectos que se describen más adelante. La chatarra electrónica tratada fue analizada, al final de tiempo de ataque, por SEM-EDS y no presenta ninguna, aparente, alteración importante, por lo que puede decirse que en tales condiciones experimentales la lixiviación del Cu, Ni y Zn es baja, lo que no permite, la separación física del oro con respecto a la base metálica.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 5. Partes por millón de los metales lixiviados, en función de la velocidad de agitación.

Tiempo (min)	Presión parcial de oxígeno (atm)					
	Concentración (ppm)					
	Cu		Ni		Zn	
	0.2	1	0.2	1	0.2	1
0	0	0	0	0	0	0
5	0	0.18	0	0.623	0	0.227
10	0.0168	0.658	0.0659	1.39	0.019	0.4565
15	0.054	1.136	0.148	2.682	0.058	1.143
20	1.02	1.614	0.287	4.21	0.199	1.413
25	1.32	2.239	0.452	4.879	0.317	1.851
30	1.791	3.36	0.59	6.382	0.433	2.432
60	3.151	6.566	1.006	12.393	0.998	5.985
90	4.13	17.215	1.42	16.24	1.507	11.571
120	4.827	29.895	1.73	19.451	1.91	17.081
180	5.548	62.845	1.97	23.512	2.359	30.045
240	5.964	110.98	2.05	25.978	2.596	44.259

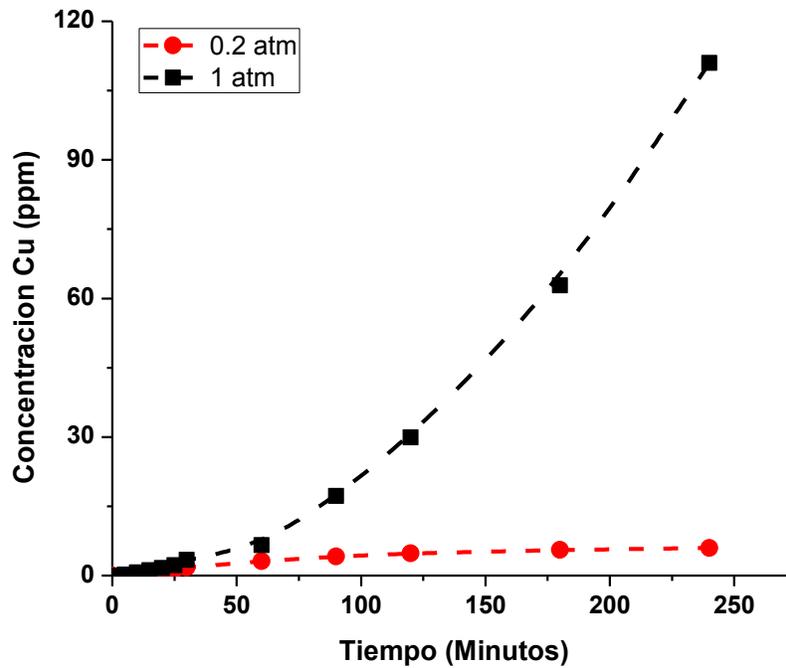


Figura 8. Dependencia de la concentración de cobre en función del tiempo de ataque.

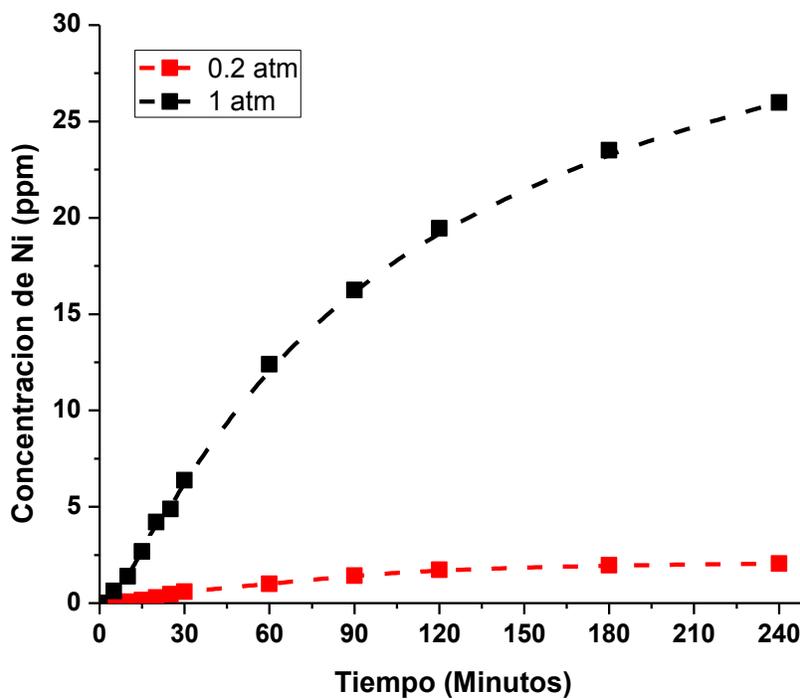


Figura 9. Dependencia de la concentración de níquel en función del tiempo de ataque.

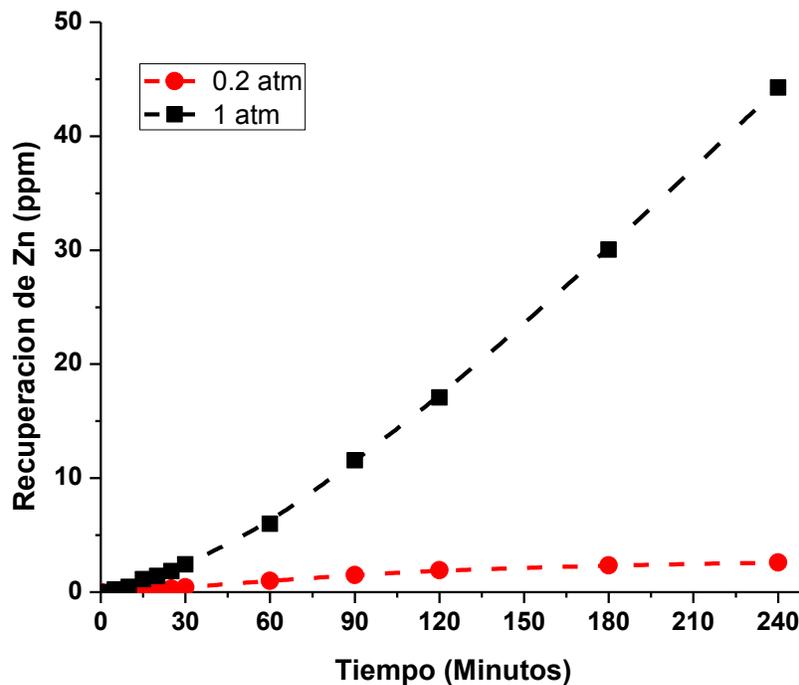


Figura 10. Dependencia de la concentración de zinc en función del tiempo de ataque.

Por otra parte en el caso del estudio empleando una presión parcial de 1 atm, los resultados son bastante distintos tal como puede observarse en la tabla 5 y en las figuras 8, 9 y 10, donde se demuestra que la lixiviación de Cu, Ni y Zn es muy importante, teniendo en 60 minutos de reacción una concentración de Cu en la solución lixivante de 6.566 ppm, 12.393 ppm para la concentración del Ni y 5.985 ppm para la concentración de Zn. La disolución del Cu, Ni y Zn continúan de manera exponencial, hasta alcanzar el máximo tiempo de reacción, en el presente estudio, que es de 240 minutos; donde la concentración de cobre en la solución es de 110.98 ppm, para el Ni de 25.978 y de 44.259 ppm para el Zinc. Se ha calculado una constante experimental de velocidad K_{exp} para cada metal y para cada elemento, la constante fue calculada por regresión lineal, tomando en cuenta

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

la concentración de cada metal lixiviado en función del tiempo de reacción. Las constantes experimentales son las que se muestran en la tabla 6.

Tabla 6. Constantes experimentales, en función de la presión parcial de oxígeno.

K_{exp} (min^{-1})		
Presión (atm)		
Elemento	0.2	1
Cu	0.0279	0.4263
Ni	0.0097	0.1166
Zn	0.0123	0.1816

En la figura 8, se representa el tiempo expresado en minutos frente a la concentración de cobre, para 0.2 atm y 1 atm. Por regresión lineal de los valores obtenidos experimentalmente se ha encontrado la K_{exp} , siendo de $0.0279 min^{-1}$ y $0.4263 min^{-1}$ para 0.2 atm. y 1 atm., respectivamente, puede notarse claramente la influencia de la concentración de oxígeno sobre la velocidad de la reacción de lixiviación del cobre.

Por otra parte, en la figura 9, para el níquel se grafica el tiempo expresado en minutos frente a la concentración de dicho elemento, para 0.2 atm y 1 atm. Así mismo, por regresión lineal de los valores graficados, se ha encontrado la K_{exp} , siendo de $0.0097 min^{-1}$ y $0.1166 min^{-1}$ para 0.2 atm y 1 atm, respectivamente,

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

como en el caso del cobre, puede notarse la influencia de la presión de oxígeno sobre la velocidad de la reacción de lixiviación del níquel.

Finalmente, en la figura 10, el zinc, se representa por el tiempo expresado en minutos frente a la concentración de zinc para 0.2 atm y 1 atm. Así mismo, por regresión lineal de los valores graficados, se ha encontrado la K_{exp} , siendo de 0.0123 min^{-1} y de 0.1816 min^{-1} para 0.2 atm y 1 atm, respectivamente, como en el caso del cobre y níquel, puede notarse la influencia de la presión de oxígeno sobre la velocidad de la reacción de lixiviación del zinc.

Para calcular el orden cinético de la reacción de lixiviación de Cu, Ni y Zn, en las condiciones de trabajo preestablecidas, es necesario encontrar la dependencia lineal del logaritmo de K_{exp} respecto al logaritmo de las concentraciones de oxígeno. En las tablas 7, 8 y 9 referentes a la concentración del log K_{exp} y las figuras 11, 12 y 13 se representa en forma logarítmica la dependencia de K_{exp} frente a la PO_2 ; el orden de reacción es de $n = 1.6941$, $n = 1.5453$ y de $n = 1.6741$ para el cobre, níquel y zinc respectivamente. Puede notarse que cuando se obtiene una mayor concentración, al máximo tiempo de lixiviación estudiado (240 min), en realidad los tres metales son afectados de manera similar por la concentración de oxígeno.

Tabla 7. Dependencia de K_{exp} frente a la PO_2 , para el cobre.

$[PO_2]$ (atm)	$\log [PO_2]$ (atm)	K_{exp} (min^{-1})	$\log K_{exp}$ (min^{-1})
0.2	-0.6989	0.0279	-1.554
1	0	0.4263	-0.370

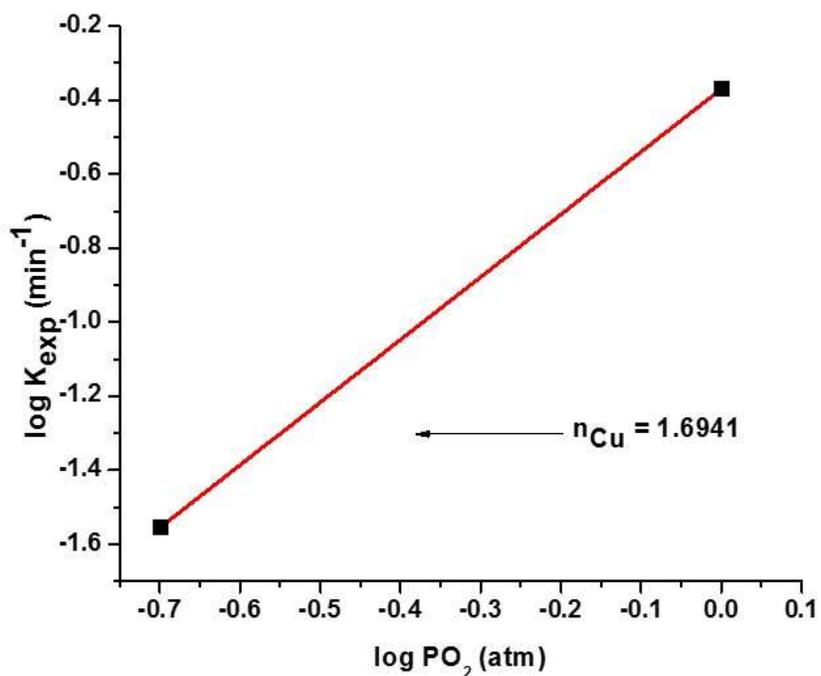


Figura 11. Dependencia del logaritmo de la K_{exp} frente al logaritmo de la presión parcial de oxígeno, para el cobre. Tiempo de reacción 0 - 240 minutos.

Tabla 8. Dependencia de K_{exp} frente a la PO_2 , para el níquel.

$[PO_2]$ (atm)	$\log [PO_2]$ (atm)	K_{exp} (min^{-1})	$\log K_{exp}$ (min^{-1})
0.2	-0.6989	0.0097	-2.013
1	0	0.1166	-0.933

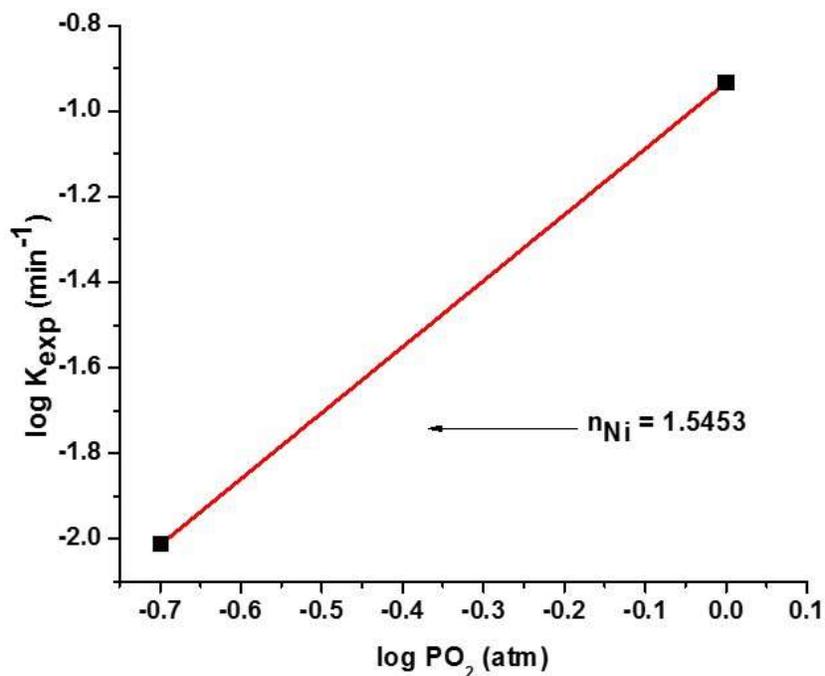


Figura 12. Dependencia del logaritmo de la K_{exp} frente al logaritmo de la presión parcial de oxígeno, para el níquel. Tiempo de reacción 0 - 240 minutos.

Tabla 9. Dependencia de K_{exp} frente a la PO_2 , para el zinc.

$[\text{PO}_2]$ (atm)	$\log [\text{PO}_2]$ (atm)	K_{exp} (min^{-1})	$\log K_{\text{exp}}$ (min^{-1})
0.2	-0.6989	0.0123	-1.91
1	0	0.186	-0.74

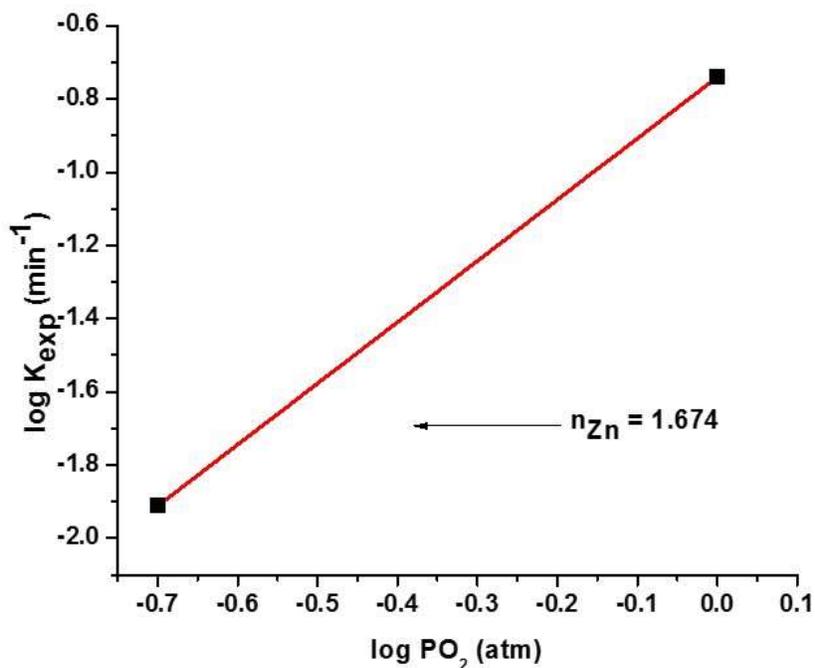


Figura 13. Dependencia del logaritmo de la K_{exp} frente al logaritmo de la presión parcial de oxígeno, para el zinc. Tiempo de reacción 0 - 240 minutos.

4.2.2. EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Se realizaron diferentes experimentos de lixiviación dinámica ácida, variando únicamente la velocidad de agitación, y manteniendo los demás parámetros constantes. Las condiciones experimentales de trabajo son los que a continuación se presentan:

Parámetro variable:

Velocidad de agitación: (450, 550, 650, 750, 850, 900, 950 y 1000) min^{-1} .

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Parámetros Constantes:

Masa de la muestra: 10 g

Volumen de la solución: 500 mL

Concentración de ácido sulfúrico: 0.03 M

Temperatura: 25 °C

Presión parcial de oxígeno: 1 atm.

Para estudiar este efecto, se utilizó un agitador magnético de acero con una longitud de cinco centímetros y recubierto con teflón, controlando su velocidad de agitación mediante el controlador que está integrado en la parrilla de calentamiento y agitación magnética. Siendo la velocidad más baja de agitación, donde se pudo mantener en suspensión a la muestra fue de 450 min⁻¹ mientras que la mayor velocidad de agitación donde el movimiento del agitador magnético es uniforme fue de 1000 min⁻¹.

La temperatura y el pH (mediante la adición del ácido sulfúrico necesario), se mantuvieron constantes en todos los experimentos; mediante la adición de ácido sulfúrico necesario. Los resultados obtenidos en los experimentos para las distintas velocidades de agitación se muestran en las tablas 10, 11 y 12 y en las figuras 14, 15 y 16, donde se han representado las concentraciones de Cu, Ni y Zn, expresadas en ppm, frente al tiempo expresado en minutos, para las diferentes velocidades de agitación estudiadas.

Como puede observarse, en general para las diferentes velocidades de agitación estudiadas a los primeros 60 minutos, la lixiviación de los metales es baja

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

incrementándose la concentración de Cu, Ni y Zn a tiempos de ataque de 240 minutos.

La constante experimental de velocidad para cada metal fue calculada por regresión lineal, tomando en cuenta la concentración de cada metal lixiviado en función del tiempo de reacción de 0 - 60 minutos y de 60 - 240 minutos.

En la figura 14, se representa el tiempo expresado en minutos frente a la concentración de cobre para las diferentes velocidades estudiadas, tomando en cuenta tiempo de ataque de 0 - 60 minutos. Por regresión lineal de los valores graficados, se calculó la constante experimental de velocidad siendo de 0.026, 0.1653, 0.371, 0.502, 0.641, 0.758, 0.828 y 0.923, para 450, 550, 650, 750, 850, 900, 950 y 1000 min^{-1} respectivamente.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 10. Partes por millón de cobre lixiviadas, en función de la velocidad de agitación.

Tiempo (min)	Cobre presente en la solución (ppm)							
	Velocidad de agitación (min ⁻¹)							
	450	550	650	750	850	900	950	1000
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0	0.328	0.689	1.050	3.548	4.403	5.132	6.187
10	0.059	0.859	1.960	2.950	6.762	7.9721	9.781	12.003
15	0.114	1.658	3.403	4.712	12.500	15.514	17.785	20.883
20	0.259	2.848	5.437	8.290	25.000	31.735	37.741	46.412
25	0.389	4.103	7.316	11.195	34.224	42.844	51.465	61.728
30	0.578	5.245	9.611	15.826	41.568	60.340	70.500	82.703
60	1.522	9.317	21.563	37.500	80.484	128.311	141.792	187.891
90	2.500	11.404	39.502	60.000	118.709	168.426	218.143	282.535
120	3.159	13.753	55.157	87.750	157.866	234.021	302.977	392.139
180	4.327	18.552	72.080	121.606	234.655	337.340	432.825	553.728
240	4.972	21.325	80.542	139.733	269.953	383.765	497.500	645.294

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 11. Partes por millón de níquel lixiviadas, en función de la velocidad de agitación.

Tiempo (min)	Níquel presente en la solución (ppm)							
	Velocidad de agitación (min ⁻¹)							
	450	550	650	750	850	900	950	1000
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0.045	0.095	0.347	0.623	1.304	3.713	6.995	13.998
10	0.096	0.158	0.774	1.390	2.523	7.089	14.069	34.872
15	0.204	0.270	1.421	2.682	5.782	12.512	23.880	67.652
20	0.287	0.319	2.163	4.210	8.269	17.521	33.448	92.635
25	0.407	0.431	2.765	4.879	9.556	20.248	38.654	104.753
30	0.588	0.622	3.502	6.382	12.462	26.372	43.867	118.881
60	1.179	1.500	6.964	12.393	22.258	44.781	92.833	209.762
90	1.755	2.439	9.335	16.240	29.168	57.539	116.720	240.640
120	2.189	3.225	11.338	19.451	35.258	69.558	133.819	263.781
180	2.851	4.239	13.785	23.512	42.102	78.762	151.517	288.292
240	3.321	5.000	15.489	25.978	45.574	85.219	163.938	301.065

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 12. Partes por millón de zinc lixiviadas, en función de la velocidad de agitación.

Tiempo (min)	Zinc presente en la solución (ppm)							
	Velocidad de agitación (min ⁻¹)							
	450	550	650	750	850	900	950	1000
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0.089	0.396	0.703	1.210	1.997	3.062	7.458	13.492
10	0.172	1.001	1.831	2.037	2.500	5.754	14.031	27.798
15	0.293	1.459	2.496	2.990	3.061	8.462	23.853	34.473
20	0.533	2.161	3.789	4.432	5.634	13.191	39.158	47.258
25	1.126	2.572	4.529	6.354	7.500	18.071	44.006	63.158
30	1.765	4.198	6.072	10.000	13.692	23.453	68.884	98.864
60	3.409	8.721	12.845	19.563	35.688	66.133	155.350	222.963
90	4.359	12.516	16.978	27.635	50.111	92.861	186.321	267.300
120	4.933	14.458	20.673	32.500	59.783	111.441	206.773	296.610
180	5.906	15.919	25.933	42.765	76.457	134.929	225.121	336.909
240	6.326	17.090	27.550	47.597	81.325	138.628	234.302	347.216

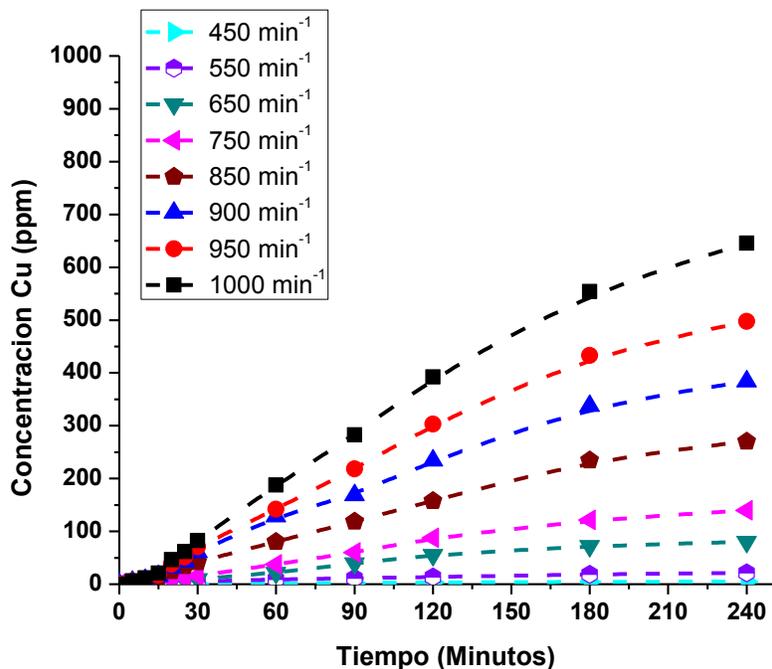


Figura 14. Dependencia de la concentración de cobre frente al tiempo de ataque (min). Efecto velocidad de agitación.

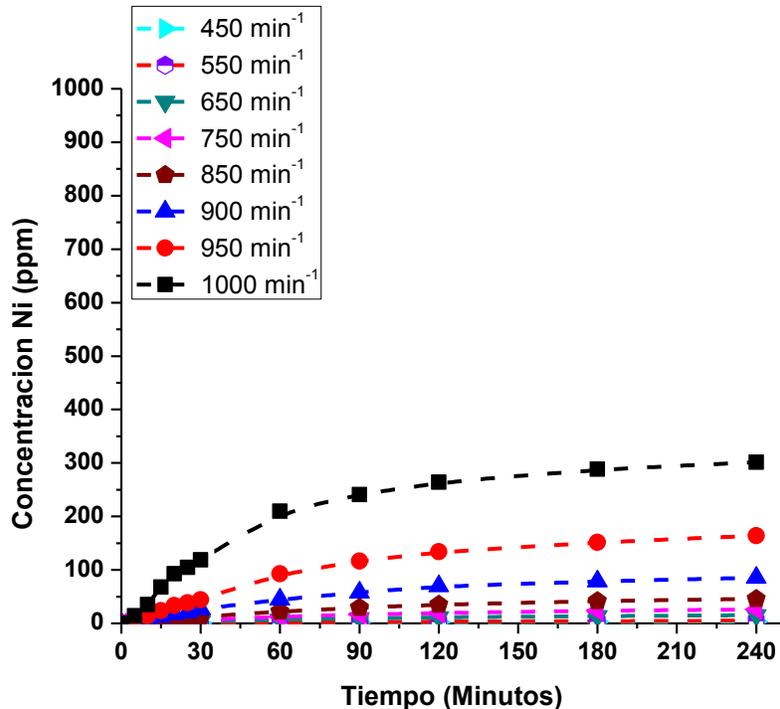


Figura 15. Dependencia de la concentración de níquel frente al tiempo de ataque (min). Efecto velocidad de agitación.

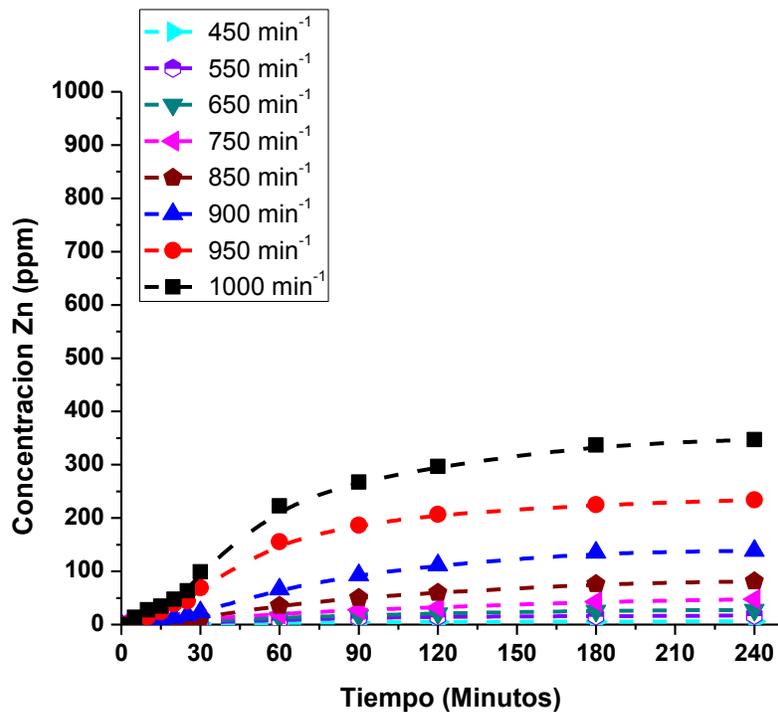


Figura 16. Dependencia de la concentración de zinc frente al tiempo de ataque (min). Efecto velocidad de agitación.

En general la velocidad de lixiviación de Cu parece no ser afectada significativamente por la velocidad de agitación, en comparación con el efecto de la temperatura, el cual se analiza más adelante. En la tabla 13 y en la figura 17, se muestra representada la K_{exp} frente a las velocidades de agitación estudiadas a un tiempo de lixiviación de 0 - 60 minutos, donde puede corroborarse que no existe una importante influencia de la velocidad de agitación sobre la velocidad global de lixiviación del cobre.

Tabla 13. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el cobre. Tiempo de reacción de 0 - 60 minutos.

Velocidad de agitación (min^{-1})	K_{exp} Cu
450	0.0265
550	0.1653
650	0.371
750	0.502
850	0.641
900	0.758
950	0.828
1000	0.923

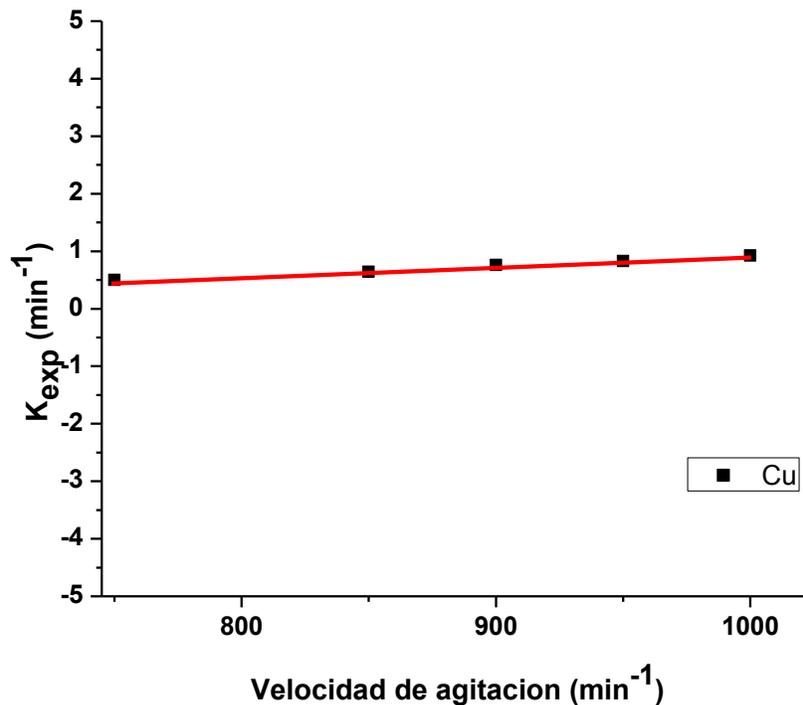


Figura 17. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el cobre. Tiempo de reacción 0 - 60 minutos.

De la misma figura 14, se representa el tiempo expresado en minutos frente a la concentración de cobre para las diferentes velocidades estudiadas, pero ahora tomando en cuenta tiempo de ataque de 60 - 240 minutos. De igual manera por regresión lineal de los valores graficados, se calculó la constante experimental de velocidad siendo de 0.0188, 0.458, 0.924, 1.425, 1.915, 2.116, 2.295 y 2.5767, para 450, 550, 650, 750, 850, 900, 950 y 1000 min^{-1} respectivamente.

En general la velocidad de lixiviación de Cu no es afectada significativamente por la velocidad de agitación en comparación con el efecto de la temperatura, el cual se analiza más adelante. En la tabla 14 y en la figura 18, se muestra representada la K_{exp} frente a las velocidades de agitación estudiadas a un tiempo de lixiviación de 60 - 240 minutos, donde puede corroborarse que no existe una importante

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

influencia de la velocidad de agitación sobre la velocidad global de lixiviación del cobre.

Tabla 14. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el cobre. Tiempo de reacción de 60 - 240 minutos.

Velocidad de agitación (min^{-1})	K_{exp} Cu
450	0.0188
550	0.458
650	0.924
750	1.425
850	1.915
900	2.116
950	2.295
1000	2.5767

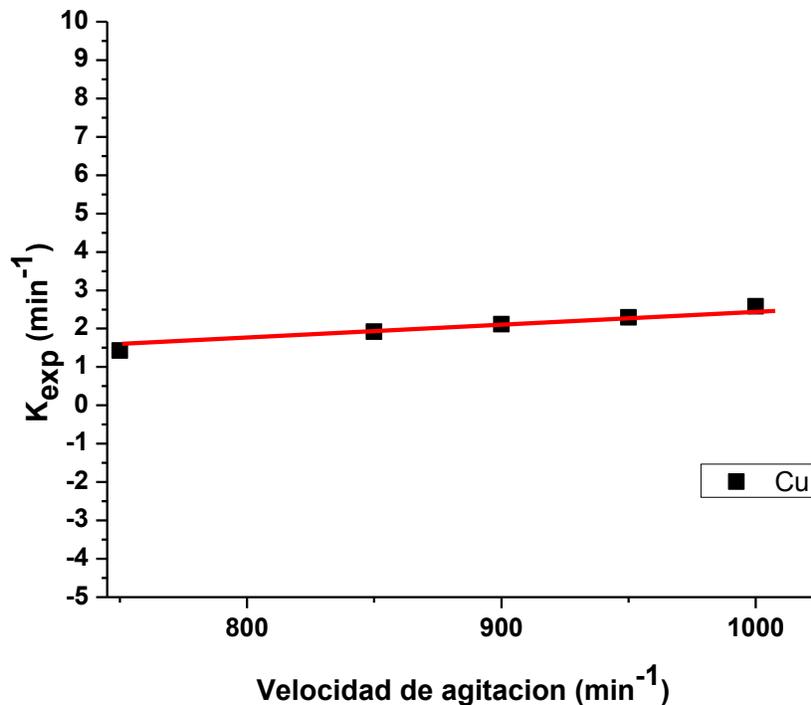


Figura 18. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el cobre. Tiempo de reacción 60 - 240 minutos.

A partir de la figura 15, se representa el tiempo expresado en minutos frente a la concentración de níquel para las diferentes velocidades estudiadas, tomando en cuenta tiempo de ataque de 0 - 60 minutos. Por regresión lineal de los valores graficados, se calculó la constante experimental de velocidad siendo de 0.0205, 0.091, 0.181, 0.267, 0.3844, 0.402, 0.451 y 0.489 para 450, 550, 650, 750, 850, 900, 950 y 1000 min⁻¹ respectivamente.

Se puede notar que la velocidad de lixiviación de Ni parece no ser afectada significativamente por la velocidad de agitación en comparación con el efecto de la temperatura. En la tabla 15 y en la figura 19, se muestra representada la K_{exp} frente a las velocidades de agitación estudiadas a un tiempo de lixiviación de 0 -

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

60 minutos, donde puede corroborarse que no existe una importante influencia de la velocidad de agitación sobre la velocidad global de lixiviación del níquel.

Tabla 15. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el níquel. Tiempo de reacción de 0 - 60 minutos.

Velocidad de agitación (min^{-1})	K_{exp} Ni
450	0.0205
550	0.091
650	0.181
750	0.267
850	0.3844
900	0.402
950	0.451
1000	0.489

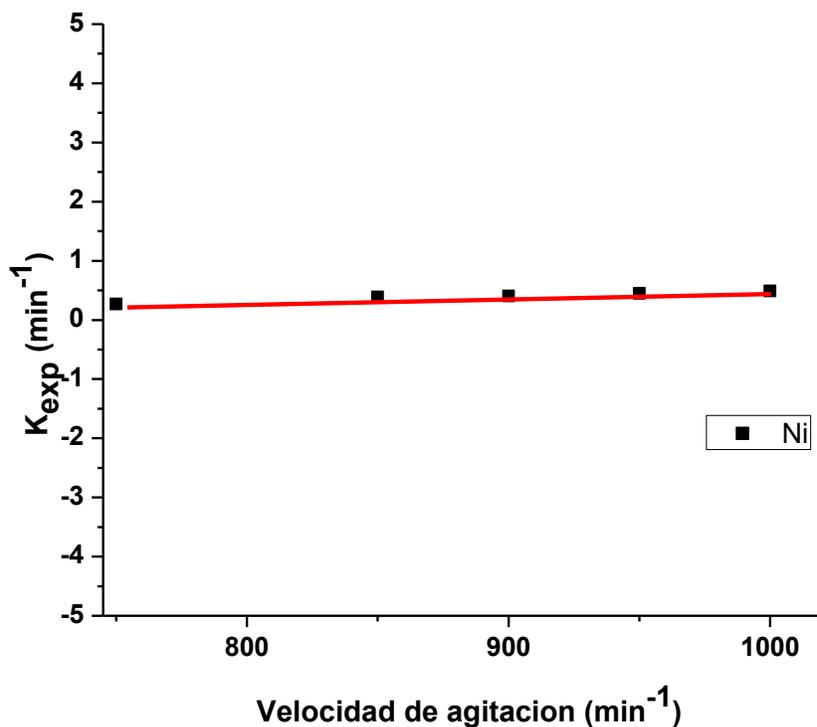


Figura 19. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el níquel. Tiempo de reacción 0 - 60 minutos.

Al igual que se mencionó anteriormente, en la figura 15, se representa el tiempo expresado en minutos frente a la concentración de níquel para las diferentes velocidades estudiadas, tomando en cuenta tiempo de ataque de 60 - 240 minutos. Por regresión lineal de los valores graficados, se calculó la constante experimental de velocidad siendo de 0.0116, 0.0317, 0.0538, 0.0738, 0.096, 0.107, 0.12 y 0.131 para 450, 550, 650, 750, 850, 900, 950 y 1000 min^{-1} respectivamente.

En general la velocidad de lixiviación de Ni, no es afectada significativamente por la velocidad de agitación en comparación con el efecto de la temperatura. En la tabla 16 y en la figura 20, se muestra representada la K_{exp} frente a las velocidades de agitación estudiadas a un tiempo de lixiviación de 60 - 240 minutos, donde

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

puede corroborarse que no existe una importante influencia de la velocidad de agitación sobre la velocidad global de lixiviación del níquel.

Tabla 16. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el níquel. Tiempo de reacción de 60 - 240 minutos.

Velocidad de agitación (min^{-1})	K_{exp} Ni
450	0.0116
550	0.0317
650	0.0538
750	0.0738
850	0.096
900	0.107
950	0.12
1000	0.131

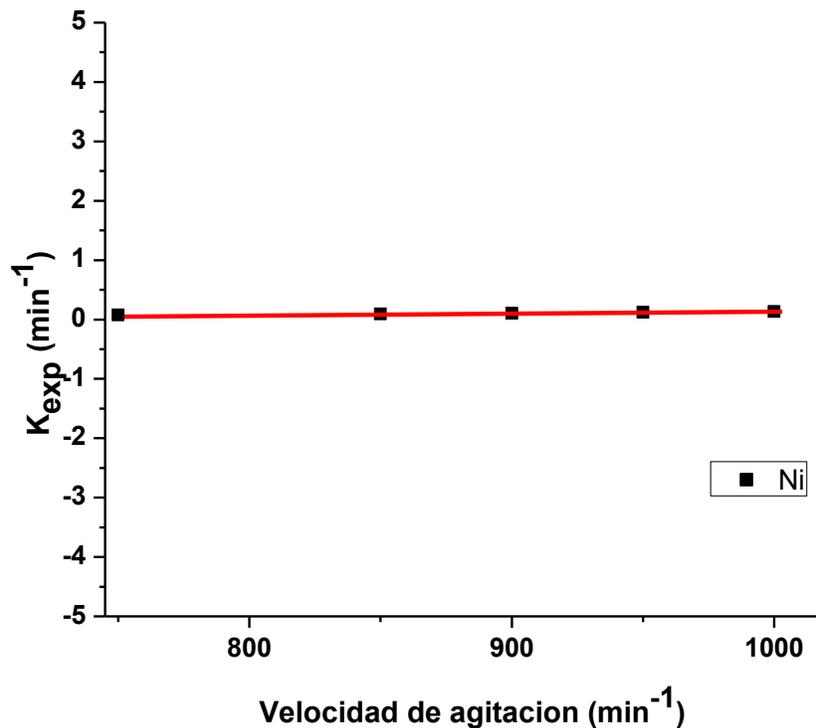


Figura 20. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el níquel. Tiempo de reacción 60 - 240 minutos.

La figura 16, representa el tiempo expresado en minutos frente a la concentración de zinc para las diferentes velocidades estudiadas, tomando en cuenta tiempo de ataque de 0 - 60 minutos. Por regresión lineal de los valores graficados, se calculó la constante experimental de velocidad siendo de 0.0609, 0.1487, 0.234, 0.32, 0.394, 0.423, 0.4948 y 0.529 para 450, 550, 650, 750, 850, 900, 950 y 1000 min^{-1} respectivamente.

En general la velocidad de lixiviación del Zn parece no ser afectada significativamente por la velocidad de agitación en comparación con el efecto de la temperatura. En la tabla 17 y en la figura 21, se muestra representada la K_{exp}

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

frente a las velocidades de agitación estudiadas a un tiempo de lixiviación de 0 - 60 minutos, donde puede corroborarse que no existe una importante influencia de la velocidad de agitación sobre la velocidad global de lixiviación del zinc.

Tabla 17. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el zinc. Tiempo de reacción de 0 - 60 minutos.

Velocidad de agitación (min^{-1})	K_{exp} Zn
450	0.0609
550	0.1487
650	0.234
750	0.32
850	0.394
900	0.423
950	0.4948
1000	0.529

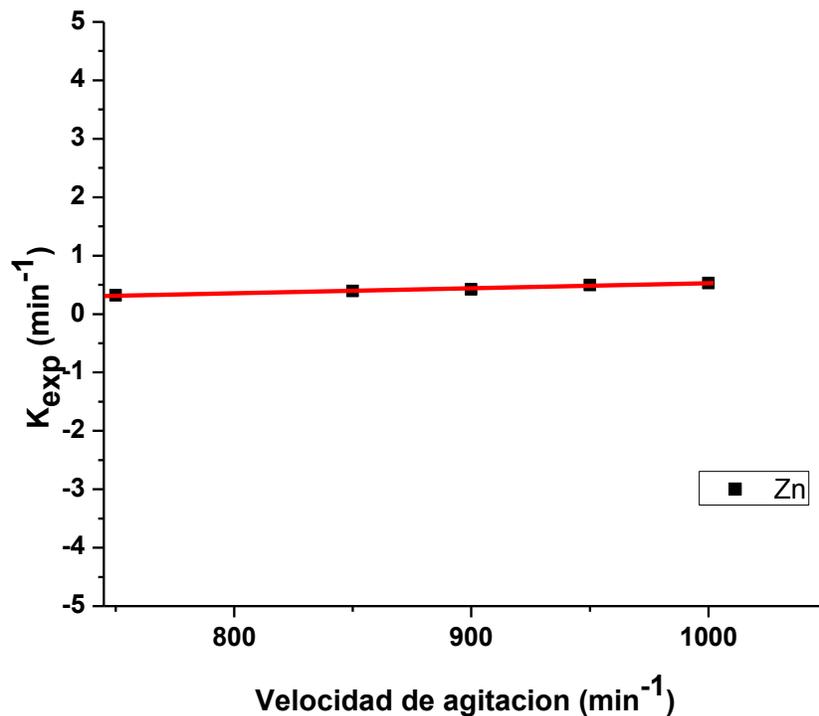


Figura 21. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el zinc. Tiempo de reacción 0 - 60 minutos.

Utilizando la figura 16, se representa el tiempo expresado en minutos frente a la concentración de zinc para las diferentes velocidades estudiadas, tomando en cuenta tiempo de ataque de 60 - 240 minutos. Por regresión lineal de los valores graficados, se calculó la constante experimental de velocidad siendo de 0.0158, 0.088, 0.165, 0.247, 0.326, 0.392, 0.4105 y 0.452 para 450, 550, 650, 750, 850, 900, 950 y 1000 min^{-1} respectivamente.

Podemos decir que, la velocidad de lixiviación de Zn no es afectada significativamente por la velocidad de agitación en comparación con el efecto de la temperatura. En la tabla 18 y en la figura 22, se muestra representada la K_{exp}

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

frente a las velocidades de agitación estudiadas a un tiempo de lixiviación de 60 - 240 minutos, donde puede corroborarse que no existe una importante influencia de la velocidad de agitación sobre la velocidad global de lixiviación del zinc.

Tabla 18. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el zinc. Tiempo de reacción de 60 - 240 minutos.

Velocidad de agitación (min^{-1})	K_{exp} Zn
450	0.0158
550	0.088
650	0.165
750	0.247
850	0.326
900	0.392
950	0.4105
1000	0.452

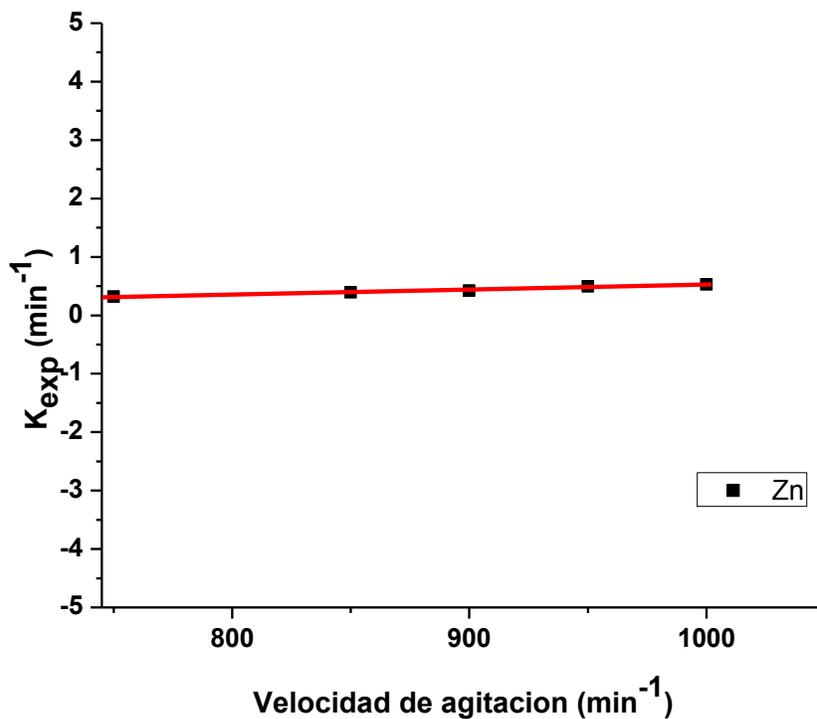


Figura 22. Dependencia de la K_{exp} frente a la velocidad de agitación, para el zinc. Tiempo de reacción 60 - 240 minutos.

4.2.3. EFECTO DE LA TEMPERATURA

Se llevaron a cabo los experimentos de lixiviación dinámica ácida variando la temperatura y manteniendo los demás parámetros constantes. Las condiciones experimentales de trabajo son las que a continuación se muestran:

Parámetro variable:

Temperatura = (15, 25, 30, 35, 40, 45, 50, 60 y 70) °C.

Parámetros constantes:

Volumen de solución: 500 mL

Concentración de ácido sulfúrico: 0.03 M.

Velocidad de agitación: 750 min⁻¹.

Presión parcial de oxígeno: 1 atm.

Masa de la muestra: 10 g.

El control de la temperatura se realizó mediante un termopar acoplado a una parrilla de calentamiento y agitación magnética. El termopar permite controlar y mantener constante la temperatura del baño, con tolerancias de ± 0.2 °C. Al igual que en el procedimiento anterior el pH se mantuvo constante mediante la adición del H₂SO₄ necesario.

En este sentido, estudios recientes han confirmado que la temperatura es uno de los factores más importantes que influyen en la lixiviación/extracción de los metales presentes en los desechos electrónicos^[1, 2]. Como es sabido, el parámetro cinético para la determinación del tipo de control de una reacción química es la energía de activación (**E_a**), que está relacionada con la temperatura y la velocidad de reacción constante de acuerdo con la ecuación de Arrhenius, que en su forma logarítmica se expresa de la siguiente manera:

$$\ln k = \ln k_0 \left[-\frac{E_a}{R} \right] \left[\frac{1}{T} \right] \quad (1.13)$$

Sin embargo, para este cálculo se requiere conocer previamente las constantes experimentales de velocidad (K_{exp}), la cual se determina a partir de las pendientes de las figuras 23, 24 y 25, las concentraciones de Cu, Ni y Zn en función del tiempo de ataque para cada temperatura estudiada, se representaron gráficamente en estas figuras. En la tabla 19, se muestran los valores de la (K_{exp}) para cada metal a las diferentes temperaturas de trabajo y se puede observar que dichas constantes aumentan su valor al incrementar la temperatura.

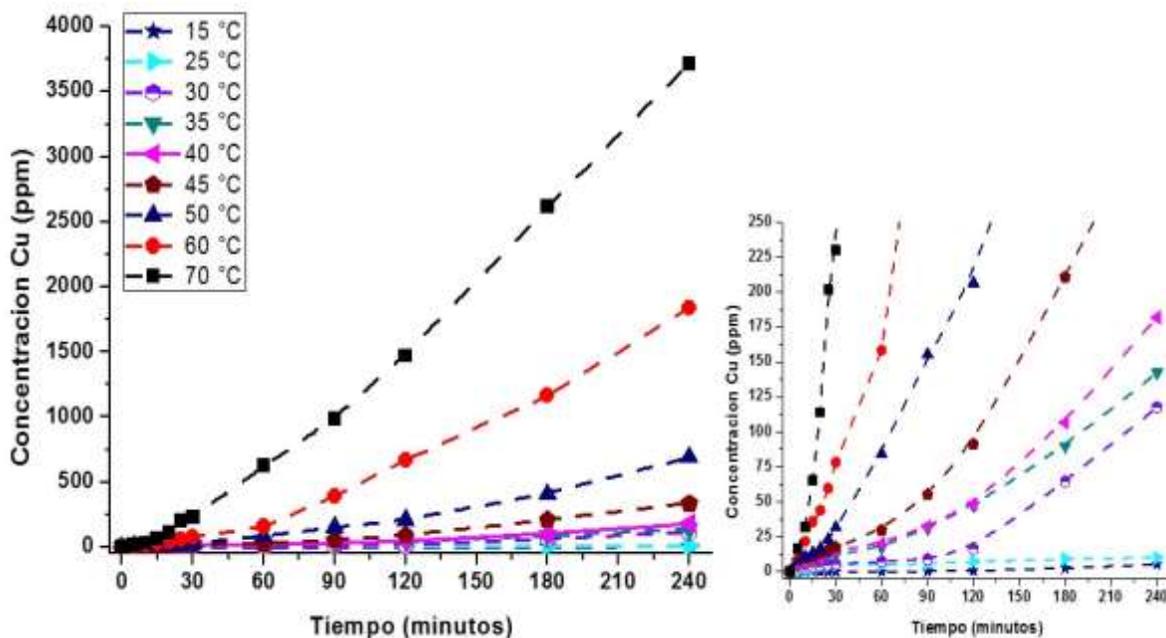


Figura 23. Dependencia de la concentración de cobre en función del tiempo de ataque para las diferentes temperaturas estudiadas.

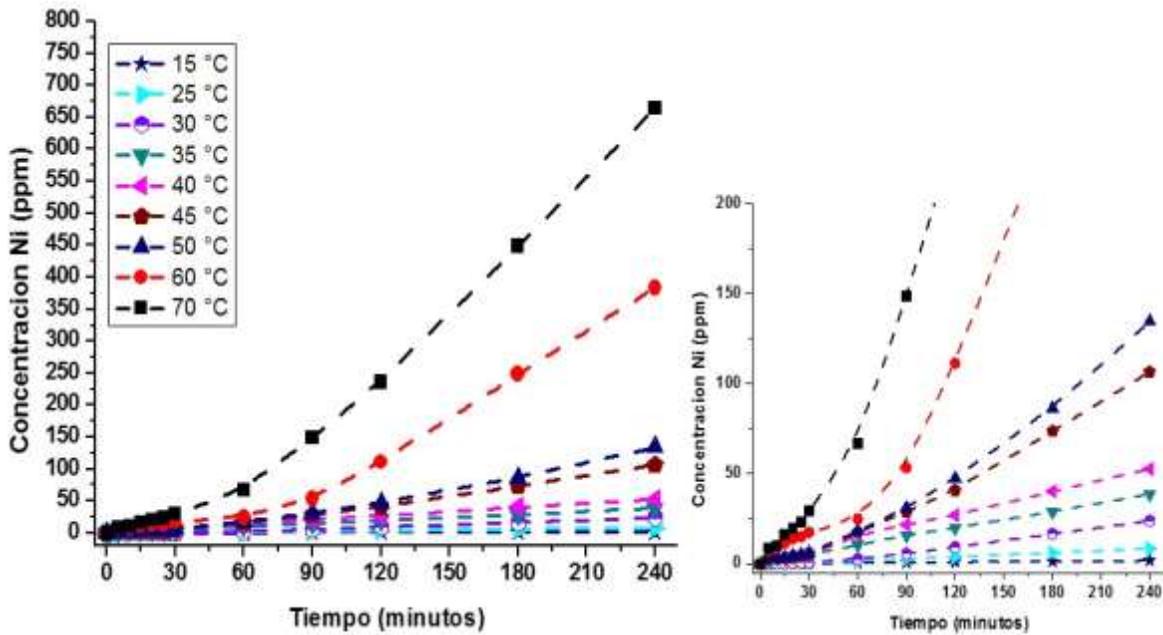


Figura 24. Dependencia de la concentración de níquel en función del tiempo de ataque para las diferentes temperaturas estudiadas.

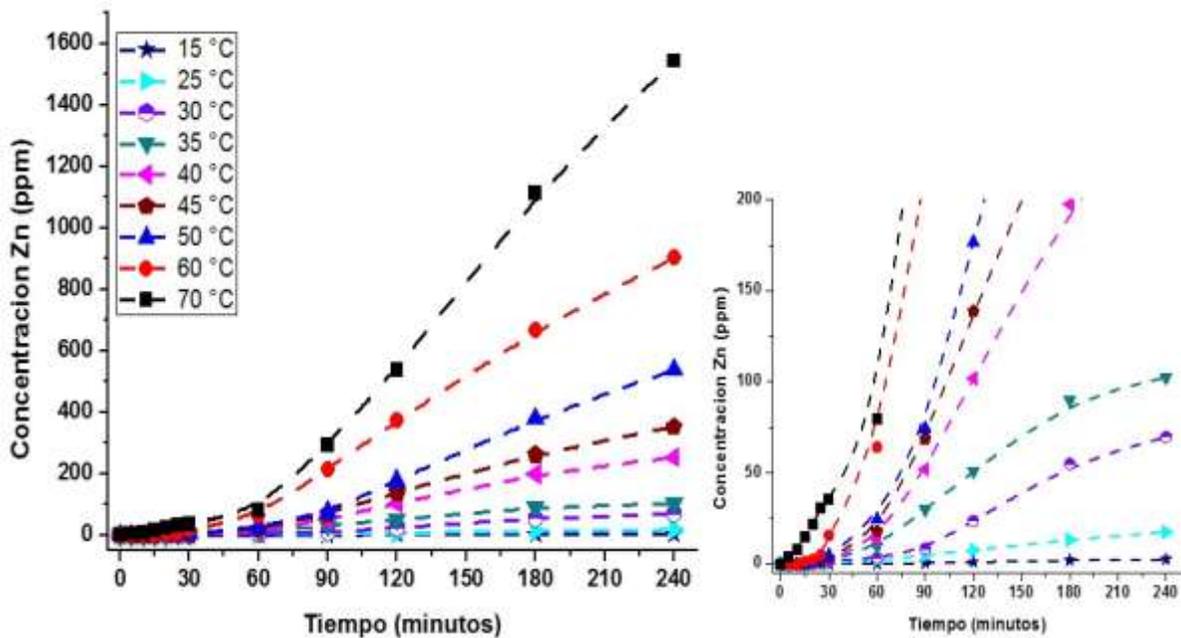


Figura 25. Dependencia de la concentración de zinc en función del tiempo de ataque para las diferentes temperaturas estudiadas.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 19. Valores de la K_{exp} (min^{-1}) para cada metal a las diferentes temperaturas estudiadas.

Temperatura (K)	1/T (K^{-1})	K_{exp} Cu	K_{exp} Zn	K_{exp} Ni
288	0.00347	-3.6542	-4.840	-4.5008
298	0.00335	-2.1593	-3.3131	-3.0606
303	0.0033	-1.1946	-3.0318	-2.4382
308	0.00324	-0.6025	-2.375	-1.8446
313	0.00319	-0.393	-1.823	-1.2823
318	0.00314	0.2582	-1.308	-0.6262
323	0.00309	0.9845	-0.624	-0.1576
333	0.003	1.9986	0.0899	0.8108
343	0.00291	3.0169	0.99325	1.8671

Estos valores se incrementan cuando la temperatura aumenta. En las figuras 26, 27 y 28, se muestran las gráficas del logaritmo natural de las constantes experimentales $\ln(K_{exp})$ frente a la variación de la temperatura ($1/T$), para el Cu, Ni y Zn, respectivamente, donde se obtiene una pendiente negativa, cuyo valor es $-E_a/R$, la cual nos permite calcular la energía de activación para la lixiviación de dichos elementos conociendo previamente los valores de las constantes de velocidad.

Los resultados de la energía de activación para cada elemento son los siguientes: Cu = 97.169 kJ mol⁻¹, Ni = 86.033 kJ mol⁻¹ y Zn = 93.623 kJ mol⁻¹, para tiempos de ataque en un intervalo de 0 a 240 minutos. Estos valores confirman el marcado efecto de la temperatura sobre la velocidad de lixiviación, lo cual se traduce en un

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

elevado valor de la energía de activación de la reacción y por lo tanto estos valores tienen que ser considerados como parámetros importantes para el establecimiento de las condiciones de lixiviación dinámica ácida.

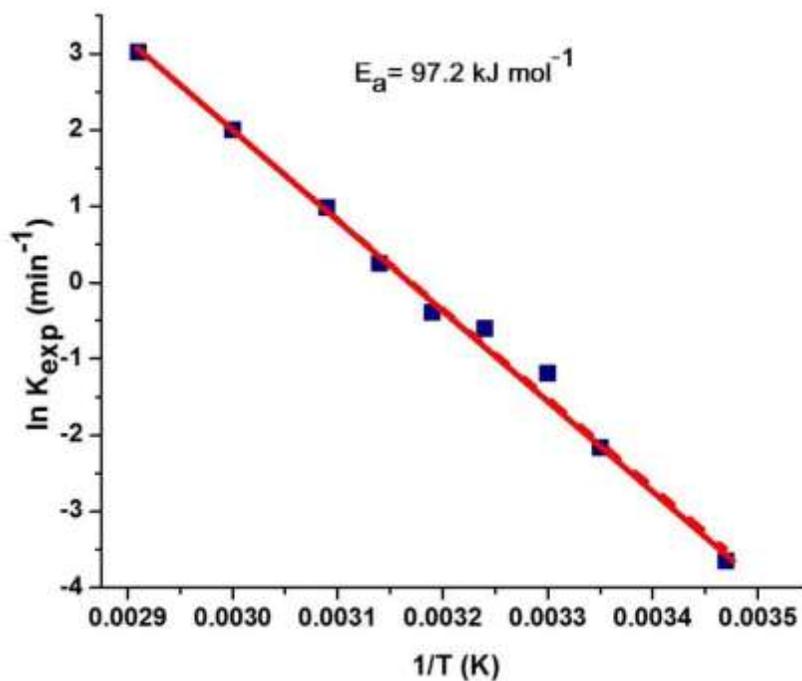


Figura 26. Gráfica de Arrhenius para el proceso de lixiviación de Cu.

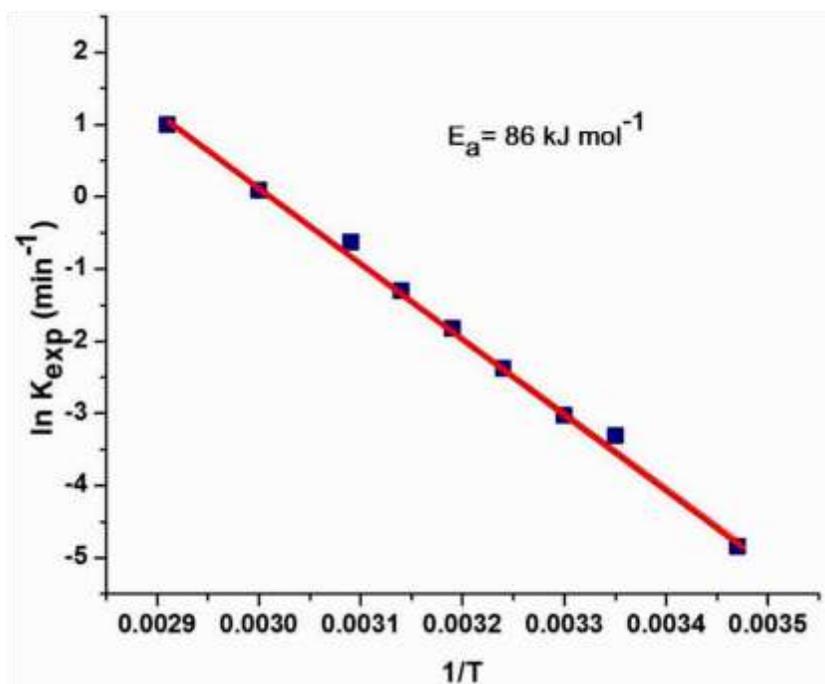


Figura 27. Gráfica de Arrhenius para el proceso de lixiviación de Ni.

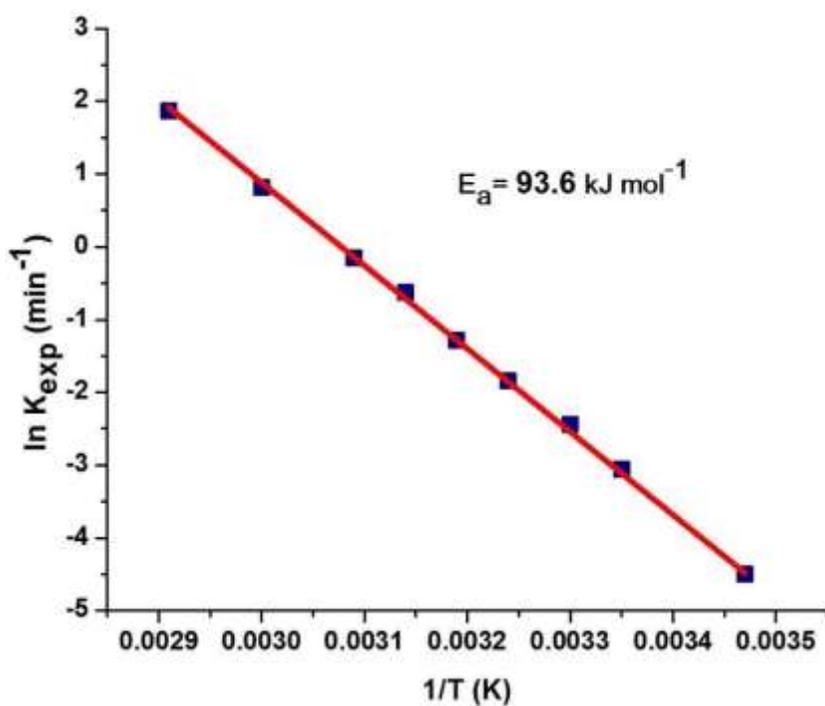


Figura 28. Gráfica de Arrhenius para el proceso de lixiviación de Zn.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Finalmente, teniendo en cuenta un punto de vista termodinámico, las reacciones de lixiviación del Cu, Ni y Zn usando ácido sulfúrico y oxígeno como agente oxidante/reductor en medio acuoso, tienen energías libres de Gibbs estándar (ΔG°), que pueden ser expresada de la siguiente manera^[3-6]:



$$\Delta G^\circ = -326.102 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G^\circ = -423.604 \text{ kJ mol}^{-1}$$



$$\Delta G^\circ = -535.405 \text{ kJ mol}^{-1}$$

Como se observa, las reacciones son factibles que se lleven a cabo, como lo muestra el valor obtenido.

4.2.4. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE H_2SO_4

El último efecto evaluado fue la concentración de ácido sulfúrico (parámetro variable), manteniendo los demás parámetros constantes. Las condiciones experimentales de estudio son las siguientes:

Parámetro variable:

$[H_2SO_4] = (0.0001, 0.0003, 0.001, 0.003, 0.01, 0.03, 0.1 \text{ y } 0.5) \text{ M.}$

Parámetros constantes:

Volumen de solución: 500 mL

Temperatura: 25 °C.

Velocidad de agitación: 750 min^{-1} .

Presión parcial de oxígeno: 1 atm.

Masa de la muestra: 10 g.

Las concentraciones de ácido a las distintas molaridades estudiadas, se mantuvieron constantes mediante el monitoreo y la medición del valor del pH de la solución de lixiviación y mediante la adición de H_2SO_4 necesario para mantener la concentración de dicho ácido, en su valor inicial.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 20, 21 y 22, donde se representan el tiempo expresado en minutos y las concentraciones para los

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

distintos metales estudiados, que son Cu, Ni y Zn expresadas en ppm. La representación gráfica de tales resultados se observan en las figuras 29, 30 y 31; mostrando el tiempo expresado en minutos frente a la concentración de cada elemento expresada en ppm.

Tabla 20. Partes por millón de cobre lixiviadas, en función de la concentración de ácido sulfúrico.

Tiempo (min)	Cobre en la solución (ppm)							
	Concentración de H ₂ SO ₄ (M)							
	1X10 ⁻⁴	3X10 ⁻⁴	1X10 ⁻³	3X10 ⁻³	1X10 ⁻²	3X10 ⁻²	0.1	0.5
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0.129	0.84	0.3987	0.448	1.506	0.18	1	4.201
10	0.147	0.848	0.5072	0.797	2.315	0.658	1.324	4.607
15	0.193	0.966	1.49	6.027	3.124	1.136	5.95	5.111
20	0.455	0.986	2.54	6.494	4.741	1.614	6.608	5.357
25	0.623	1.152	2.896	7.436	6.078	2.239	9.065	9.231
30	1.239	1.795	3.421	8.372	7.695	3.36	11.35	11.46
60	2.64	6.185	9.82	13.84	12.57	6.566	19.68	22.407
90	5.17	9.959	22.138	19.71	23.89	17.21	40.973	78.187
120	7.68	15.588	31.899	30.43	33.82	29.9	75.7	156.45
180	16.84	29.8	55.422	56.56	68.47	62.85	157.1	368.6
240	25.548	45.961	74.082	86.16	92.358	110.98	265.678	599.737

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 21. Partes por millón de níquel lixiviadas, en función de la concentración de ácido sulfúrico.

Tiempo (min)	Níquel en la solución (ppm)							
	Concentración de H ₂ SO ₄ (M)							
	1X10 ⁻⁴	3X10 ⁻⁴	1X10 ⁻³	3X10 ⁻³	1X10 ⁻²	3X10 ⁻²	0.1	0.5
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0.0185	0.097	0.499	0.374	0.508	0.623	0.745	6.836
10	0.104	0.209	0.929	0.66	0.982	1.39	1.7784	10.699
15	0.24	0.399	1.26	1.47	1.353	2.682	4.011	15.349
20	0.421	0.524	1.578	1.84	2.106	4.21	6.289	20.949
25	0.753	0.6118	1.898	2.404	2.437	4.879	7.341	27.319
30	0.976	0.806	2.161	2.831	3.139	6.382	9.603	32.509
60	1.49	1.43	2.91	4.71	6.198	12.393	16.48	57.91
90	1.714	2.102	3.414	5.91	7.872	16.24	21.5	77.28
120	1.896	2.43	3.905	7.218	9.466	19.451	24.22	95.668
180	2.155	3.11	4.7	9.199	12.142	23.512	30.623	118.969
240	2.293	3.412	5.414	10.787	14.19	25.978	35.76	131.969

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 22. Partes por millón de zinc lixiviadas, en función de la concentración de ácido sulfúrico.

Tiempo (min)	Zinc en la solución (ppm)							
	Concentración de H ₂ SO ₄ (M)							
	1X10 ⁻⁴	3X10 ⁻⁴	1X10 ⁻³	3X10 ⁻³	1X10 ⁻²	3X10 ⁻²	0.1	0.5
0	0	0	0	0	0	0	0	0
5	0.086	0.101	0.116	0.234	0.367	0.227	0.087	1.695
10	0.176	0.188	0.199	0.496	0.499	0.4565	0.414	1.863
15	0.317	0.265	0.202	0.763	1.1267	1.143	0.714	2.766
20	0.485	0.369	0.239	0.923	1.625	1.413	0.801	3.241
25	0.65	0.475	0.3	1.045	2.103	1.851	0.802	6.06
30	1.01	0.715	0.457	1.283	3.178	2.432	1.687	9.902
60	1.552	1.38	1.103	2.282	8.305	5.985	3.665	25.15
90	1.854	1.621	1.872	3.859	13.432	11.571	9.711	32.88
120	2.139	2.403	2.666	5.968	18.462	17.081	17.14	41.85
180	2.673	3.485	4.294	8.454	23.62	30.045	36.47	60.26
240	2.924	4.127	5.33	9.984	26.278	44.259	62.24	75.22

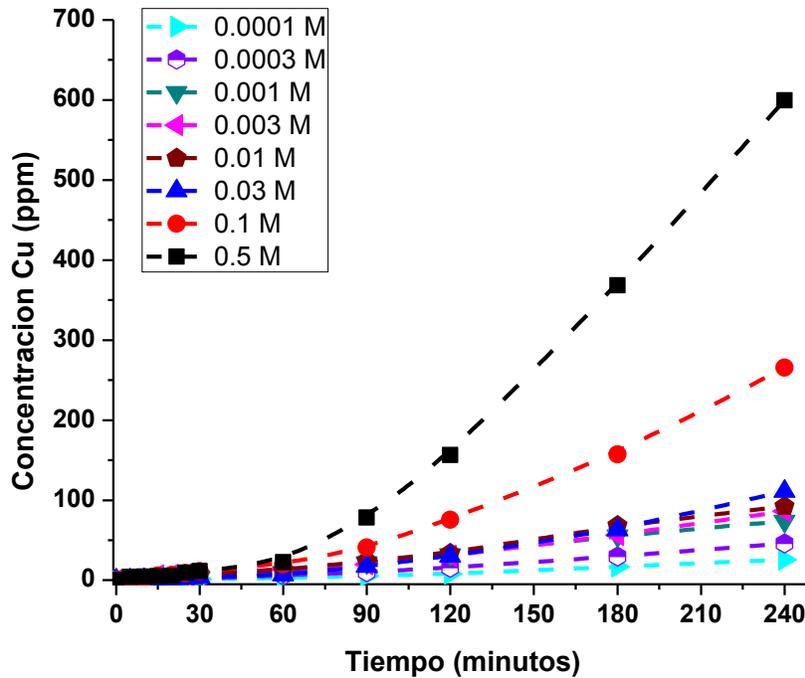


Figura 29. Dependencia de la concentración de cobre en función del tiempo de ataque para las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico estudiadas.

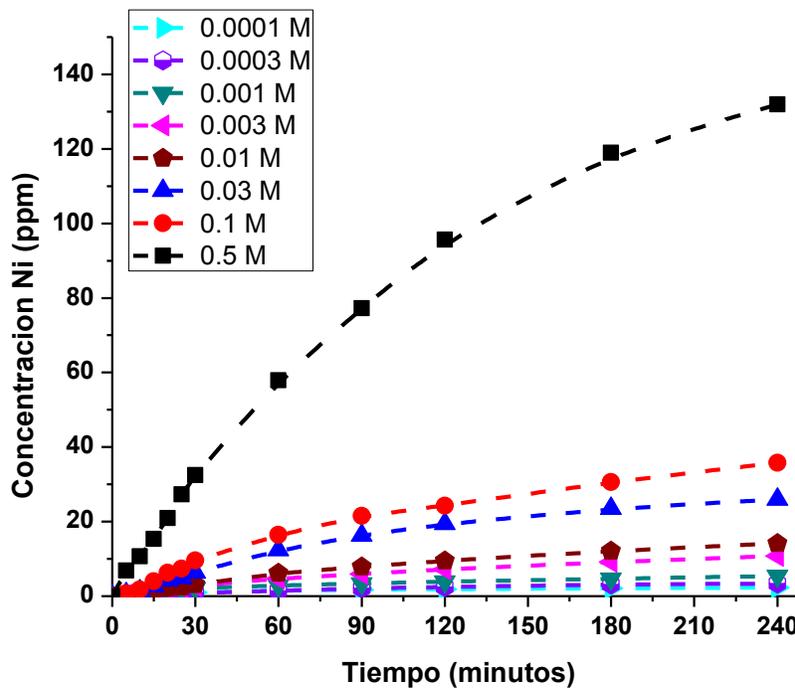


Figura 30. Dependencia de la concentración de níquel en función del tiempo de ataque para las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico estudiadas.

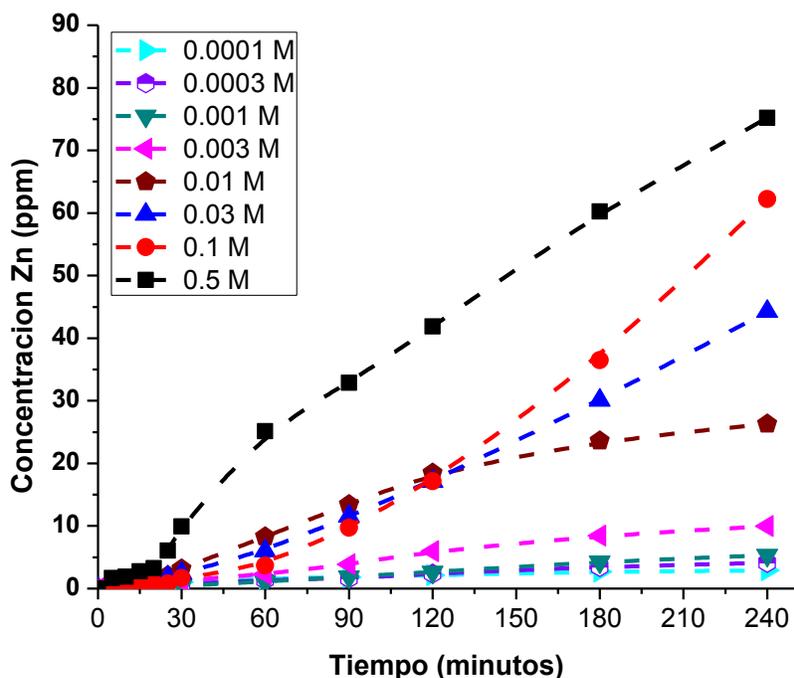


Figura 31. Dependencia de la concentración de zinc en función del tiempo de ataque para las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico estudiadas.

Como puede observarse a la concentración de $\text{H}_2\text{SO}_4 = 1 \times 10^{-4} \text{ M}$, la lixiviación de Cu, Ni y Zn es baja, alcanzando valores de 25.548 ppm, 2.293 ppm y 2.924 ppm; para el cobre, níquel zinc y respectivamente para tiempos de reacción de 0-240 minutos. Al incrementar la concentración de H_2SO_4 , la concentración de Cu, Zn y Ni en solución aumenta, de tal manera que la máxima concentración de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ utilizada en el presente estudio, que fue de 0.5 M, se alcanzan valores de 599.737 ppm para el Cu, 131.969 ppm para el Ni y 75.22 ppm para el zinc.

Para el cobre, de la figura 29, se ha calculado por regresión lineal de dichos valores la constante experimental de velocidad K_{exp} para tiempos de reacción de 0 - 60 minutos y otra K_{exp} para tiempos de 60 - 240 minutos; lo anterior debido a que

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

como se observa existe un aparente cambio de velocidad en la reacción global de disolución de los metales no nobles.

En la tabla 23 y la figura 32, se representa el logaritmo de K_{exp} (0 - 60 minutos) frente al logaritmo de las distintas concentraciones de ácido sulfúrico analizadas; de tales valores se ha calculado el orden de reacción, dando un valor $n = 0.242$.

Tabla 23. Dependencia del log de la K_{exp} (min^{-1}) frente al log de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para el Cu en un tiempo de reacción de 0 – 60 minutos.

pH	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	$\log [\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	K_{exp}	$\log K_{exp}$
4	0.0001	-4	0.0459	-1.338
3.5	0.0003	-3.523	0.059	-1.225
3	0.001	-3	0.0744	-1.128
2.5	0.003	-2.523	0.1091	-0.9619
2	0.01	-2	0.1408	-0.8513
1.5	0.03	-1.523	0.1756	-0.7553
1	0.1	-1	0.244	-0.612
0.3	0.5	-0.301	0.357	-0.447

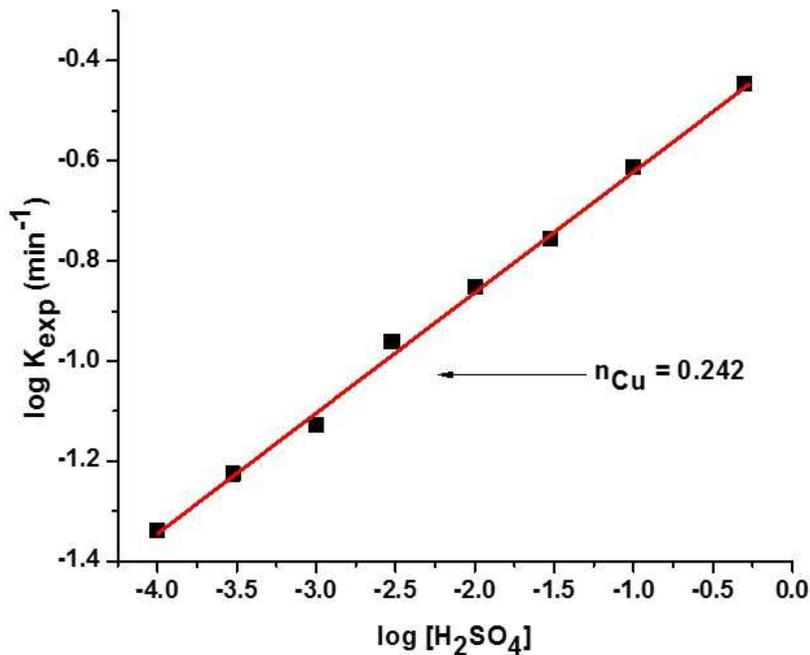


Figura 32. Dependencia del log de la K_{exp} para el cobre frente al log de la concentración del ácido sulfúrico. Tiempo de reacción 0 - 60 minutos.

Continuando con el cobre, en la tabla 24 y la figura 33, se representa el logaritmo del K_{exp} (60 - 240 minutos) frente al logaritmo de las concentraciones de ácido sulfúrico estudiados, se ha calculado de tales valores el orden de la reacción en este intervalo dando un valor de $n = 0.371$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 24. Dependencia del log de la K_{exp} (min^{-1}) frente al log de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para el Cu en un tiempo de reacción de 60 – 240 minutos.

pH	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	$\log [\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	K_{exp}	$\log K_{exp}$
4	0.0001	-4	0.136	-0.885
3.5	0.0003	-3.523	0.225	-0.647
3	0.001	-3	0.317	-0.4986
2.5	0.003	-2.523	0.411	-0.386
2	0.01	-2	0.713	-0.1468
1.5	0.03	-1.523	0.924	-0.0343
1	0.1	-1	0.567	-0.2467
0.3	0.5	-0.301	0.305	-0.515

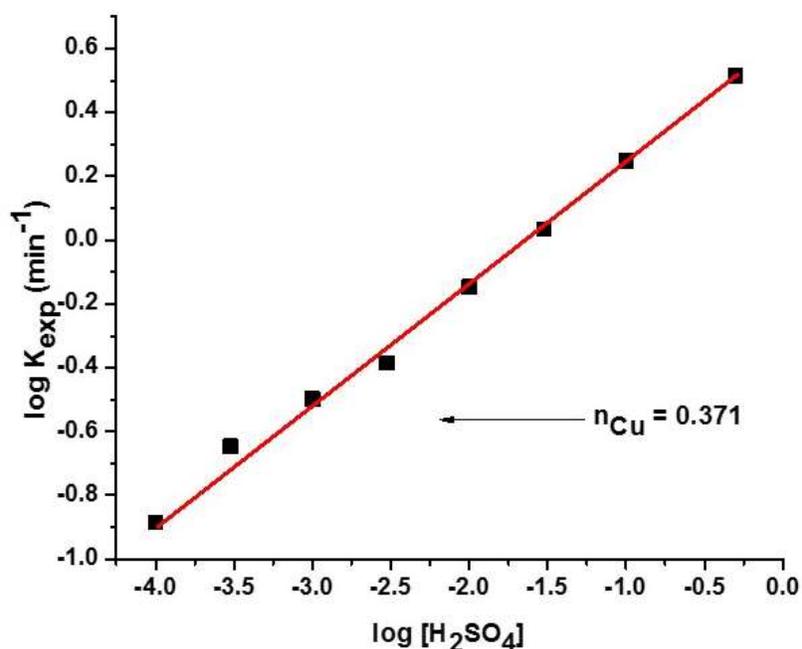


Figura 33. Dependencia del log de la K_{exp} para el cobre frente al log de la concentración del ácido sulfúrico. Tiempo de reacción 60 - 240 minutos.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Con respecto al níquel, a partir de la figura 30, se ha calculado por regresión lineal de dichos valores la constante experimental de velocidad K_{exp} para tiempos de reacción de 0 - 60 minutos y otra K_{exp} para tiempos de 60 - 240 minutos; lo anterior debido a que como se observa existe un aparente cambio de velocidad en la reacción global de disolución de los metales no nobles.

En la tabla 25 y la figura 34, se representa el logaritmo K_{exp} (0 - 60 minutos) frente al logaritmo de las distintas concentraciones de ácido sulfúrico analizadas; de dichos valores se ha calculado el orden de la reacción dando un valor de $n = 0.4809$.

Tabla 25. Dependencia del log de la K_{exp} (min^{-1}) frente al log de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para el Ni en un tiempo de reacción de 0 – 60 minutos.

pH	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	$\log [\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	K_{exp}	$\log K_{exp}$
4	0.0001	-4	0.014	-1.842
3.5	0.0003	-3.523	0.0244	-1.612
3	0.001	-3	0.0475	-1.323
2.5	0.003	-2.523	0.081	-1.0919
2	0.01	-2	0.1374	-0.862
1.5	0.03	-1.523	0.2132	-0.671
1	0.1	-1	0.3706	-0.431
0.3	0.5	-0.301	0.9647	-0.015

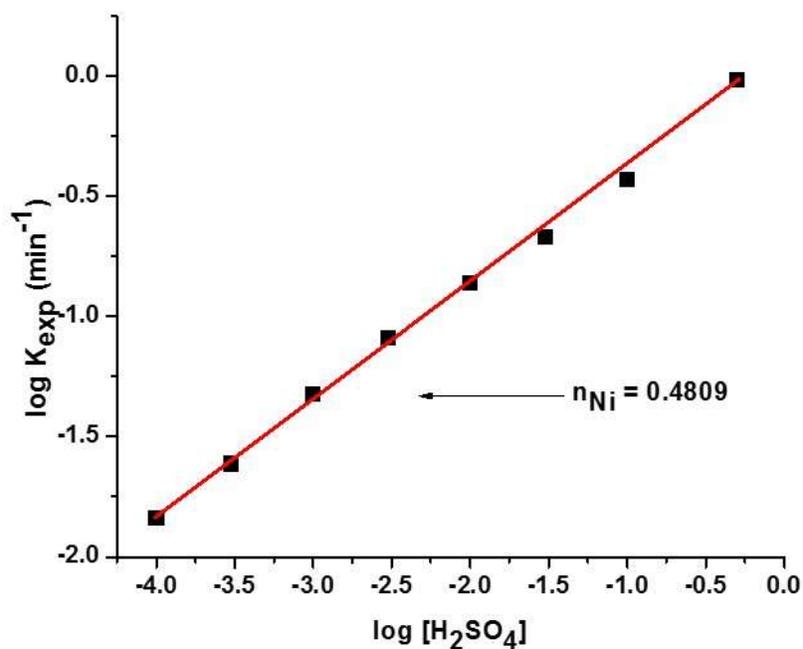


Figura 34. Dependencia del log de la K_{exp} para el níquel frente al log de la concentración del ácido sulfúrico. Tiempo de reacción 0 - 60 minutos.

En la tabla 26 y la figura 35, se muestra el logaritmo del K_{exp} (60 - 240 minutos) frente al logaritmo de las concentraciones de ácido sulfúrico analizadas, se ha calculado de tales valores el orden de la reacción en este intervalo, siendo de $n = 0.5305$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 26. Dependencia del log de la K_{exp} (min^{-1}) frente al log de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para el Ni en un tiempo de reacción de 60 – 240 minutos.

pH	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	$\log [\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	K_{exp}	$\log K_{exp}$
4	0.0001	-4	0.0044	-2.356
3.5	0.0003	-3.523	0.0077	-2.11
3	0.001	-3	0.0138	-1.864
2.5	0.003	-2.523	0.0257	-1.589
2	0.01	-2	0.0443	-1.353
1.5	0.03	-1.523	0.0889	-1.051
1	0.1	-1	0.1629	-0.788
0.3	0.5	-0.301	0.4075	-0.389

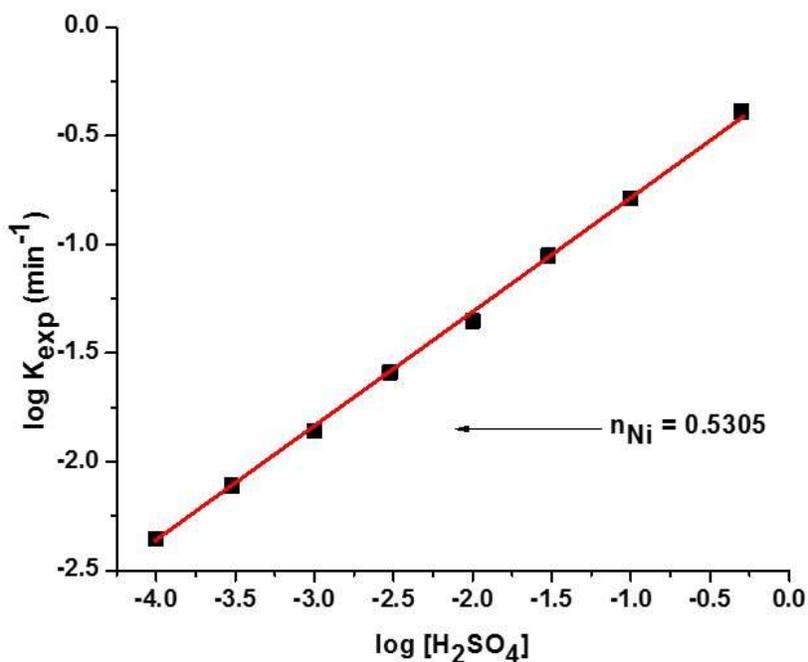


Figura 35 Dependencia del log de la K_{exp} para el níquel frente al log de la concentración del ácido sulfúrico. Tiempo de reacción 60 - 240 minutos.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Para el zinc, de la figura 31, se ha calculado por regresión lineal de dichos valores la constante experimental de velocidad K_{exp} para tiempos de reacción de 0 - 60 minutos y otra K_{exp} para tiempos de 60 - 240 minutos; lo anterior debido a que como se observa existe un aparente cambio de velocidad en la reacción global de disolución de los metales no nobles.

En la tabla 27 y la figura 36, se representa el logaritmo K_{exp} (0 - 60 minutos) frente al logaritmo de las distintas concentraciones de ácido sulfúrico analizadas; de dichos valores se ha calculado el orden de la reacción dando un valor de $n = 0.386$.

Tabla 27. Dependencia del log de la K_{exp} (min^{-1}) frente al log de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para el Zn en un tiempo de reacción de 0 – 60 minutos.

pH	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	$\log [\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	K_{exp}	$\log K_{exp}$
4	0.0001	-4	0.0151	-1.821
3.5	0.0003	-3.523	0.0234	-1.6307
3	0.001	-3	0.0352	-1.453
2.5	0.003	-2.523	0.055	-1.259
2	0.01	-2	0.0944	-1.025
1.5	0.03	-1.523	0.1015	-0.993
1	0.1	-1	0.233	-0.632
0.3	0.5	-0.301	0.4231	-0.373

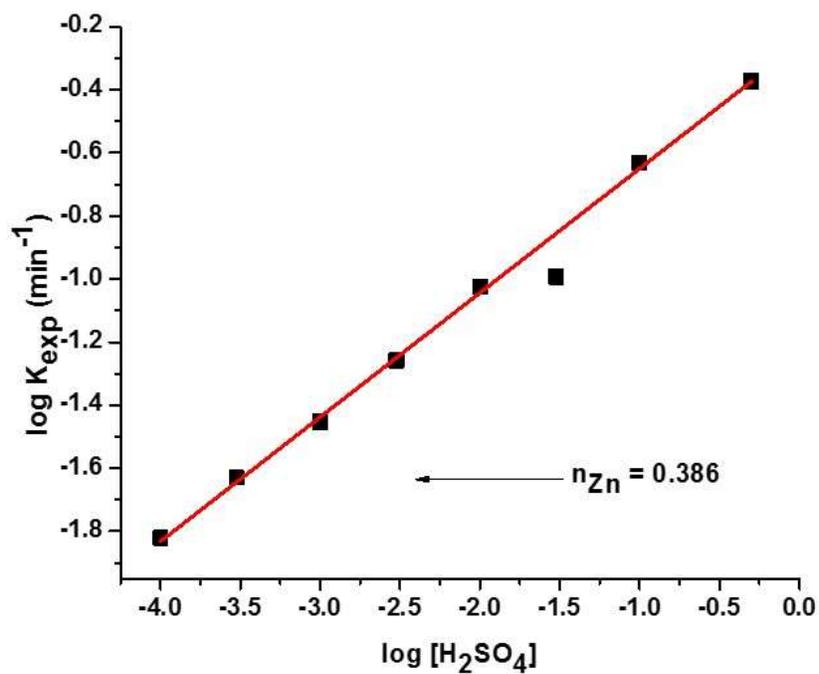


Figura 36. Dependencia del log de la K_{exp} para el zinc frente al log de la concentración del ácido sulfúrico. Tiempo de reacción 0 - 60 minutos.

En la tabla 28 y la figura 37, se muestra el logaritmo del K_{exp} (60 - 240 minutos) frente al logaritmo de las concentraciones de ácido sulfúrico analizadas, se ha calculado de tales valores el orden de la reacción en este intervalo, siendo en este caso un valor de $n = 0.5427$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

Tabla 28. Dependencia del log de la K_{exp} (min^{-1}) frente al log de $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ para el Zn en un tiempo de reacción de 60 – 240 minutos.

pH	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	$\log [\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	K_{exp}	$\log K_{exp}$
4	0.0001	-4	0.0078	-2.107
3.5	0.0003	-3.523	0.0149	-1.826
3	0.001	-3	0.024	-1.619
2.5	0.003	-2.523	0.049	-1.306
2	0.01	-2	0.0981	-1.008
1.5	0.03	-1.523	0.1713	-0.766
1	0.1	-1	0.3266	-0.485
0.3	0.5	-0.301	0.7888	-0.103

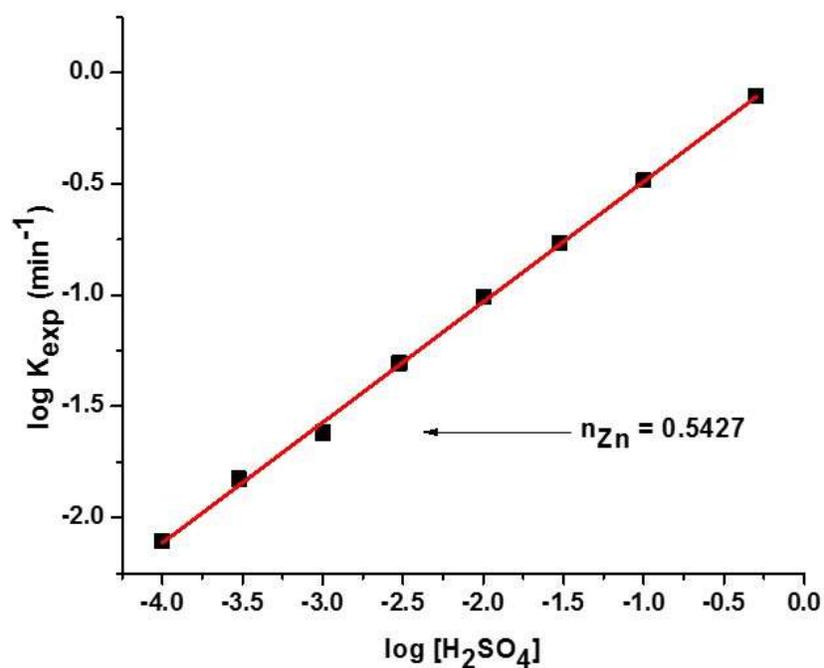


Figura 37. Dependencia del log de la K_{exp} para el zinc frente al log de la concentración del ácido sulfúrico. Tiempo de reacción 60 - 240 minutos.

4.3. OBTENCIÓN DEL ORO EN ESTADO METÁLICO

Al final de los experimentos, se observó un polvo dorado completamente separado de los pines. En la figura 38a, se muestran los residuos sólidos de los pines después del proceso de lixiviación y el polvo, que fue caracterizado, resultando ser oro metálico de pureza $> 99.99\%$ el cual se muestra en la figura 38b. La pureza de este oro se comprobó mediante el espectro de EDS que se muestra en la figura 39. Finalmente, se obtuvo la solución de lixiviación de Cu, Ni, Zn y Pb, y su composición se obtuvo mediante el análisis por EAA, el cual se muestra en la tabla 29.



Figura 38. Fotografía de los Productos de la lixiviación dinámica ácido de los componentes que contienen oro. En un tiempo total de reacción de 240 minutos: a) pines de lixiviados y b) partículas de oro.

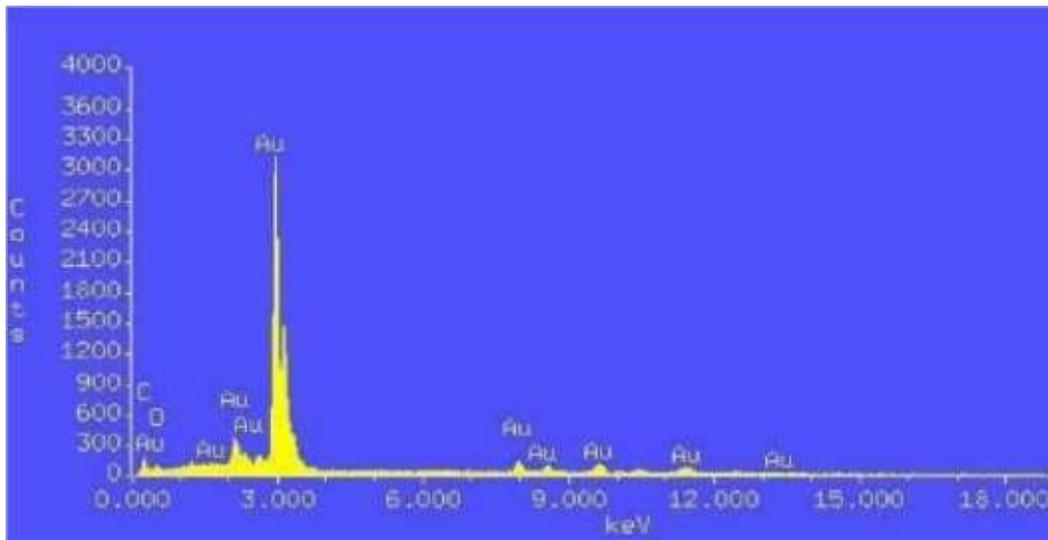


Figura 39. Espectro de EDS del sólido obtenido después de la lixiviación de los pines.

Tabla 29. Composición Común de soluciones de partida.

Metal	Concentración (ppm)
Cu	270
Ni	60
Zn	60
Pb	16

4.4. ESTUDIO DE LA REMOCIÓN DE LOS METALES NO NOBLES PRESENTES EN LA SOLUCIÓN DE LIXIVIACIÓN MEDIANTE UN PROCESO ELECTROQUÍMICO

4.4.1. ESTUDIO DE LA PRECIPITACIÓN MEDIANTE LOS DIAGRAMAS DE POURBAIX

Con el fin de establecer las especies químicas en la solución de lixiviación y el potencial de equilibrio para la posterior electrodeposición bajo nuestras condiciones experimentales, se llevó a cabo un estudio termodinámico teórico, mediante el uso de diagramas de tipo Pourbaix^[7, 8]. Las soluciones estudiadas proceden del licor de lixiviación dinámica ácida. La especiación de Cu, Ni y Zn en la solución se examinó mediante la construcción de los diagramas de distribución de pH de cada metal por separado. Los resultados referentes a Cu se muestran en la figura 40.

En las condiciones experimentales de este trabajo, la especie química predominante es CuSO_4 , que lleva a cabo la siguiente reacción:



Los resultados referentes al Ni se muestran en la figura 41. Bajo nuestras condiciones experimentales, la especie química predominante es NiSO_4 , llevándose a cabo la reacción:



Los resultados referentes al Zn se muestran en la figura 42. Nótese que bajo nuestras condiciones experimentales, la especie química predominante es $[\text{Zn}(\text{SO}_4)(\text{H}_2\text{O})_4]$, llevándose a cabo la reacción:

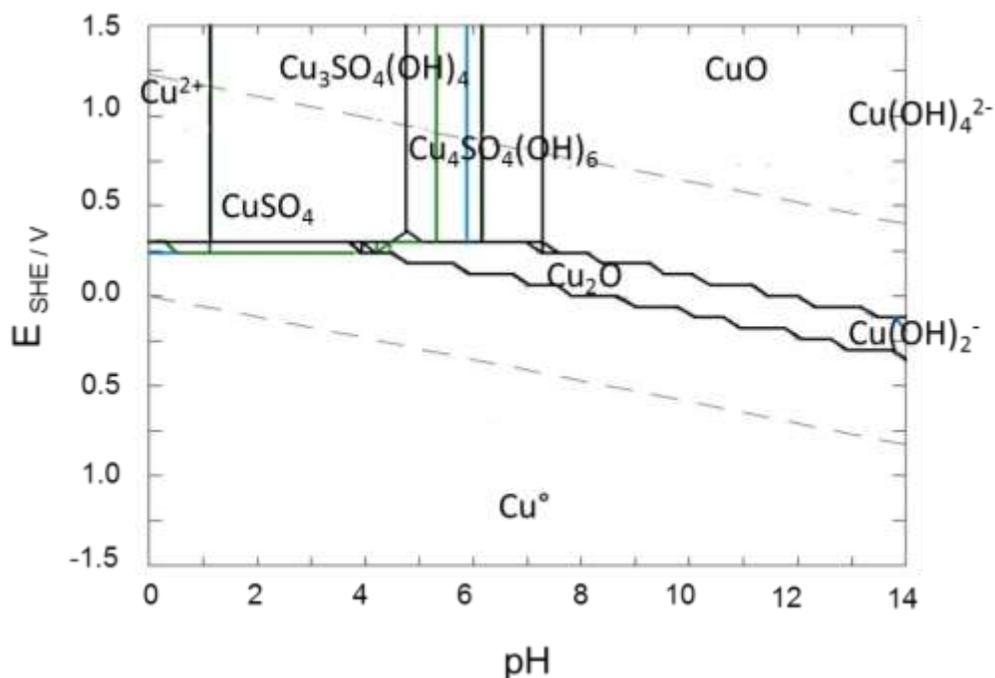
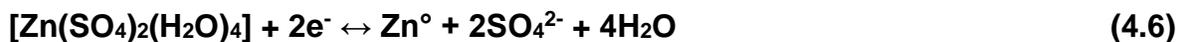


Figura 40. Diagramas tipo Pourbaix del Cu(II)/Cu(0), sistemas: (—) pCu(II) = 3.01, (—) pCu(II) = 2.99, (—) pCu(II) = 2.19, (—) pCu(II) = 1.54 y pSO₄ = 0.03.

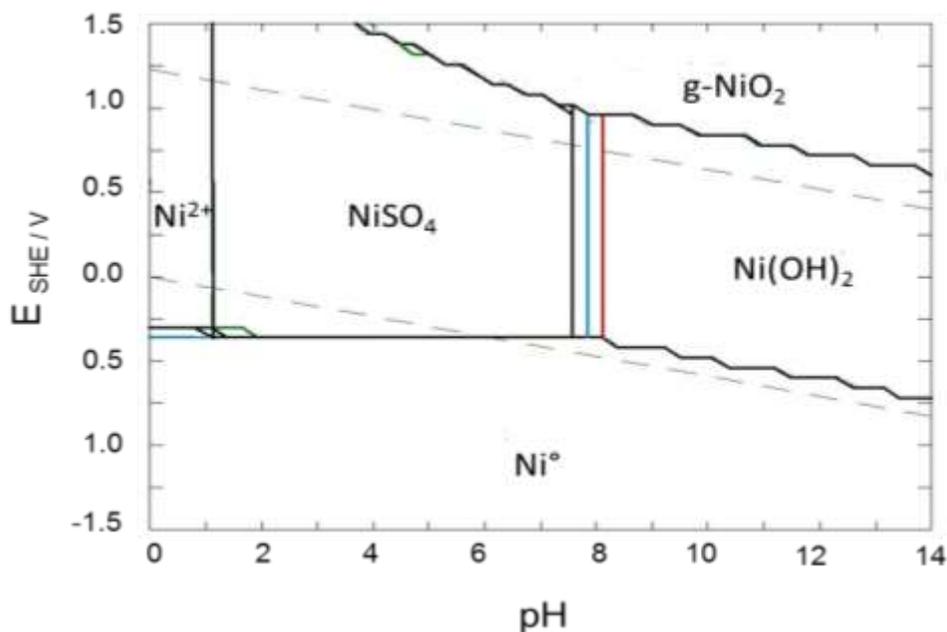


Figura 41. Diagramas tipo Pourbaix del Ni(II)/Ni(0), sistemas: (—) $pNi(II) = 3.92$, (—) $pNi(II) = 3.20$, (—) $pNi(II) = 2.64$, (—) $pNi(II) = 2.83$ y $pSO_4 = 0.03$.

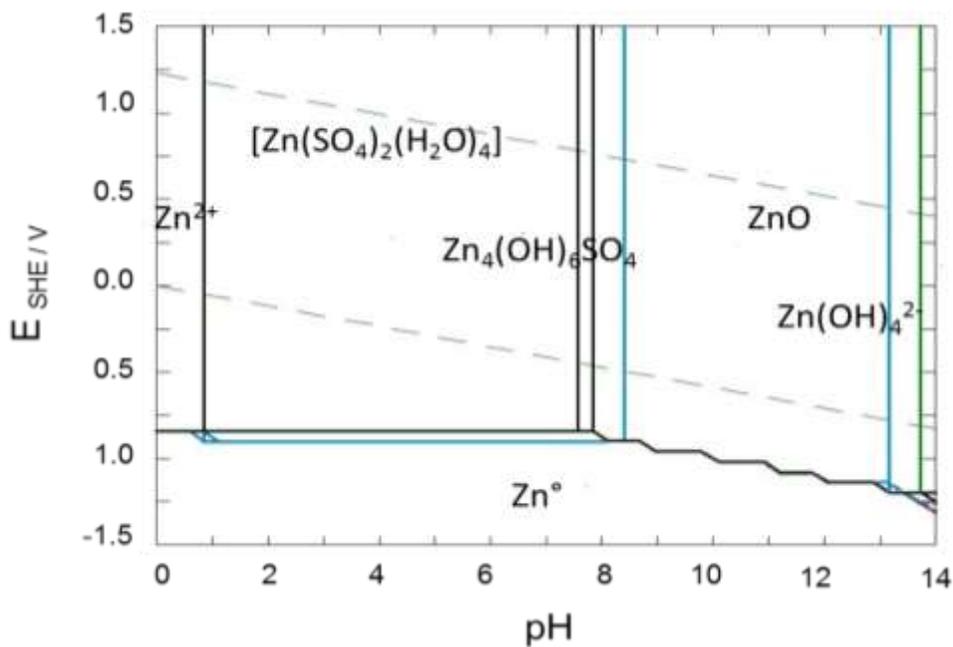


Figura 42. Diagramas tipo Pourbaix del Zn(II)/Zn(0), sistemas: (—) $pZn(II) = 3.20$, (—) $pZn(II) = 3.14$, (—) $pZn(II) = 1.79$, (—) $pZn(II) = 1.62$ y $pSO_4 = 0.03$.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

A partir de los diagramas anteriores, fue posible observar la influencia de la concentración de cada metal en el potencial de reducción. Esta concentración era diferente debido a las distintas temperaturas requeridas para la lixiviación, que fueron: 1) 313 K, 2) 323 K, 3) 333 K y 4) 343 K. En general, se observó un desplazamiento del potencial de reducción para cada sistema, de esta manera se determinaron las condiciones en las que la deposición de metal requiere menor coste energético, haciendo el proceso más barato.

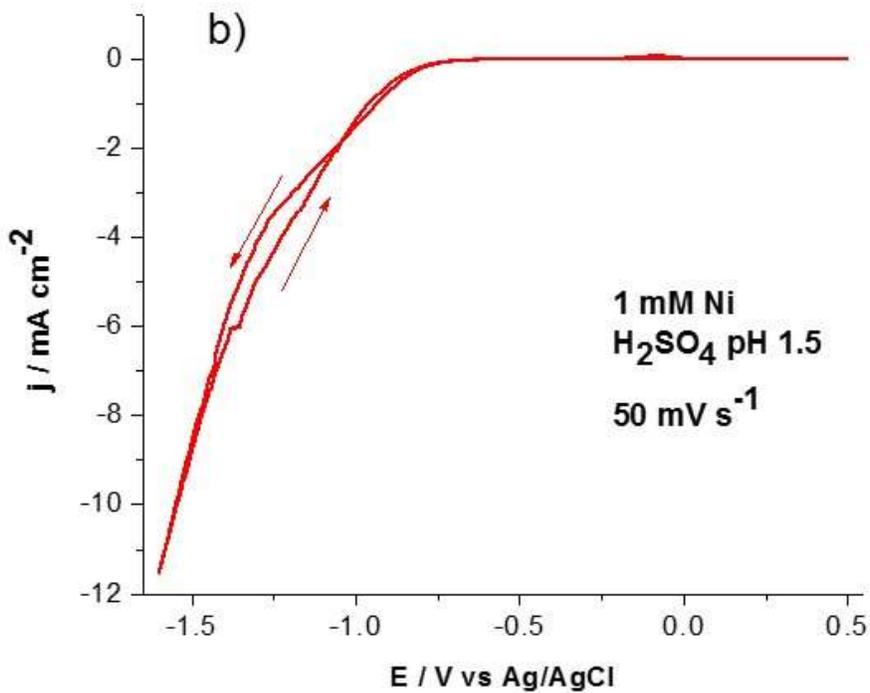
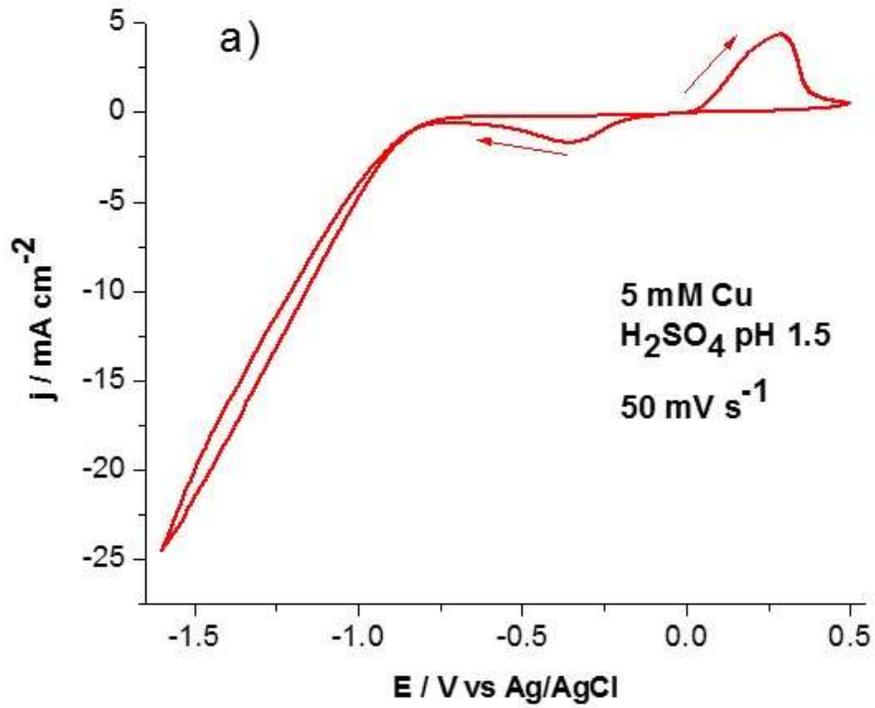
La tabla 30, muestra los resultados obtenidos a partir de los diagramas de Pourbaix, teniendo en cuenta que el potencial del par CuSO_4/Cu está determinado en el rango de -0.0024 V a 0.0566 V vs calomel, ya que a pesar del incremento en la concentración de dicho metal en la solución en función del aumento de la temperatura, el valor del potencial de reducción para las temperaturas de 313 y 323 K fue el mismo para ambas (-0.00024 V vs calomel) mientras que para 333 y 343 K aumentó el valor (0.0010 V y 0.0566 V vs calomel respectivamente) con el aumento de disolución del Cu. En el caso del potencial del par NiSO_4/Ni se mantuvo constante (-0.5892 V vs calomel) para las dos primeras temperaturas de trabajo y para las dos últimas aumento este valor (-0.5371) al igual que el grado de disolución de dicho metal. Finalmente el potencial del par $[\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]/\text{Zn}$ está determinado en el rango de -1.1274 V a -1.0753 V vs calomel, teniendo un comportamiento parecido al Ni, es decir para las dos primeras temperaturas de lixiviación aumentó la concentración de Zn, mientras que no así el potencial de reducción que se mantuvo constante (-0.00024 V vs calomel), mientras que para 333 y 343 K aumento el valor (-1.0753 V vs calomel) siendo el mismo para ambas temperaturas sin importar el aumento de disolución del Zn.

Tabla 30. Valores de potenciales necesarios para la electrodeposición de los metales lixiviados.

Elemento	Temperatura (K)							
	313		323		333		343	
	[Total] (mM)	E (V)						
Cu	0.97	-0.0024	1.01	-0.0024	6.41	0.0010	28.80	0.0566
Ni	0.12	-0.5892	0.62	-0.5892	2.29	-0.5371	1.47	-0.5371
Zn	0.63	-1.1274	0.72	-1.1274	16.0	-1.0753	23.60	-1.0753

4.4.2. ESTUDIOS POTENCIODINÁMICOS

En primer lugar, se realizaron voltametrías cíclicas de las soluciones sintéticas al pH al cual se llevaron a cabo las lixivaciones, con 5 mM de Cu, 1 mM de Ni y 1 mM de Zn. En la figura 43a, la voltametría cíclica del Cu muestra una onda a -0.36 V vs Ag/AgCl, donde el depósito de cobre comienza y también aparece a 0.25 V vs Ag/AgCl, una zona de extracción donde el Cu electrodepositado es disuelto. En la figura 43b, la voltametría cíclica del Ni muestra una pequeña zona de extracción a -1.0 V vs Ag/AgCl. Por último, en la figura 43c, la voltametría cíclica del Zn no muestra ningún proceso electroquímico relevante, porque el Zn metálico a pH 1.5 no es estable. Nótese que, todos los metales electrodepositados se caracterizan por sus zonas de extracción.



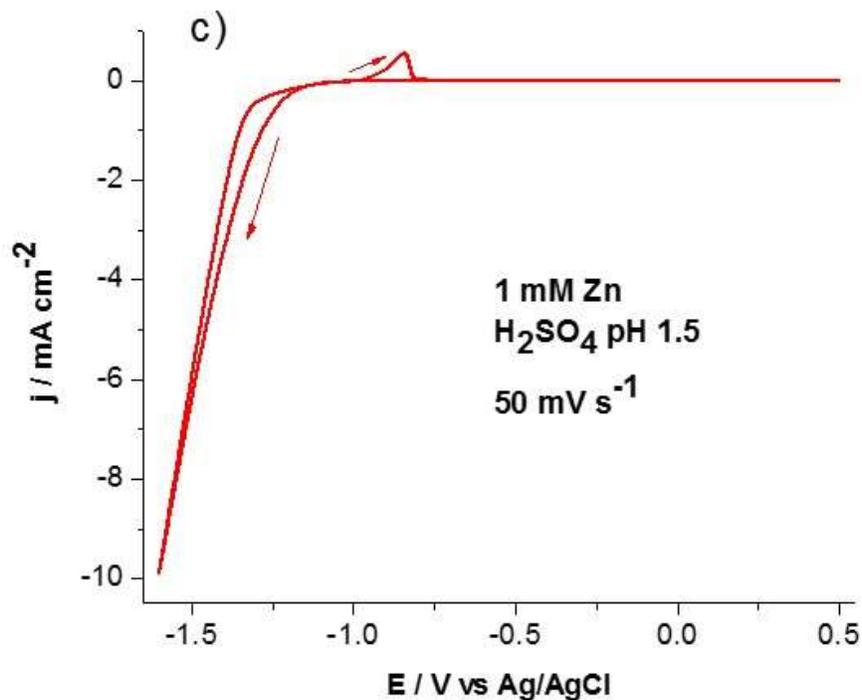


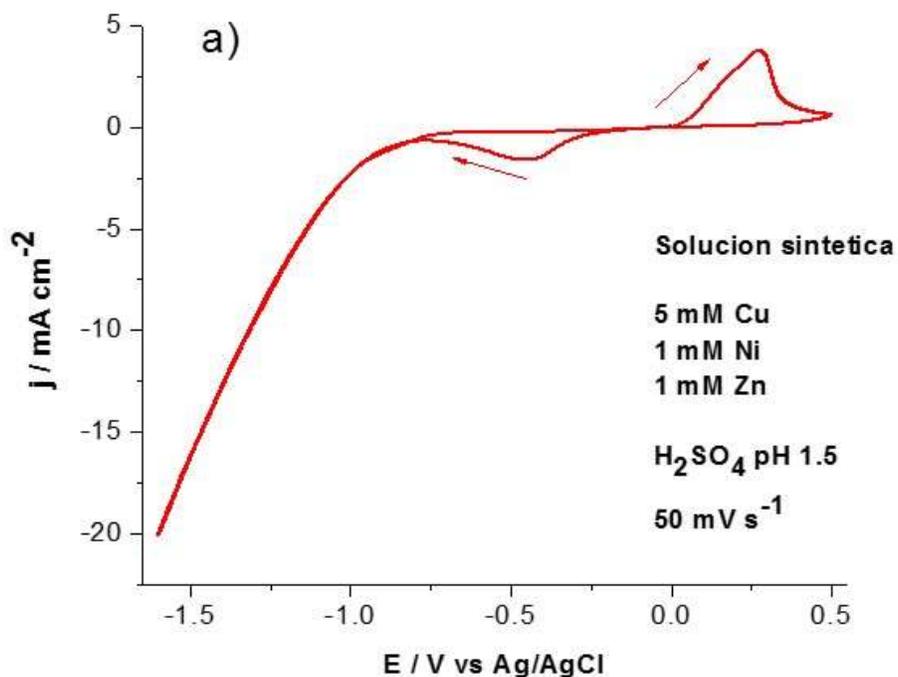
Figura 43. Voltametrías cíclicas para: a) 5 mM de Cu, b) 1 mM de Ni y c) 1 mM de Zn, en H₂SO₄, pH de la solución 1.5. Velocidad de barrido: 50 mV s⁻¹.

Después de estudiar el comportamiento de cada metal, se llevó a cabo la voltametría cíclica en una solución con todos los elementos juntos al mismo pH, como se muestra en la figura 44a. En este caso, sólo se muestra el perfil de Cu. Cuando todos los elementos están en la solución sintética, sólo aparece la electrodeposición del Cu porque el Ni y el Zn no se reducen en estas condiciones.

Del mismo modo, la voltametría cíclica en la solución de lixiviación tiene el mismo comportamiento como se ilustra en la figura 44b. Ambas figuras son idénticas. Podemos afirmar que sólo obtenemos cobre metálico en la recuperación electroquímica de la solución de cobre, níquel y zinc a pH 1.5, porque el Zn y el Ni no son estables en estas condiciones. Esta afirmación es corroborada por la

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

micrografía del SEM y por análisis mediante EDS del metal electrodepositado en el Toray paper. Este electrodeposito se llevó a cabo a un potencial del electrodo de trabajo de -1.6 V vs Ag/AgCl durante 600 segundos, como se ha demostrado en la figura 45, en soluciones descritas anteriormente. Como muestran, las voltametrías cíclicas, los estudios potenciodinámicos, son una buena elección para la caracterización cualitativa de las soluciones de lixiviantes de los desechos electrónicos y la interpretación de las curvas obtenidas es una buena manera de planear una estrategia correcta en la recuperación electroquímica de los metales.



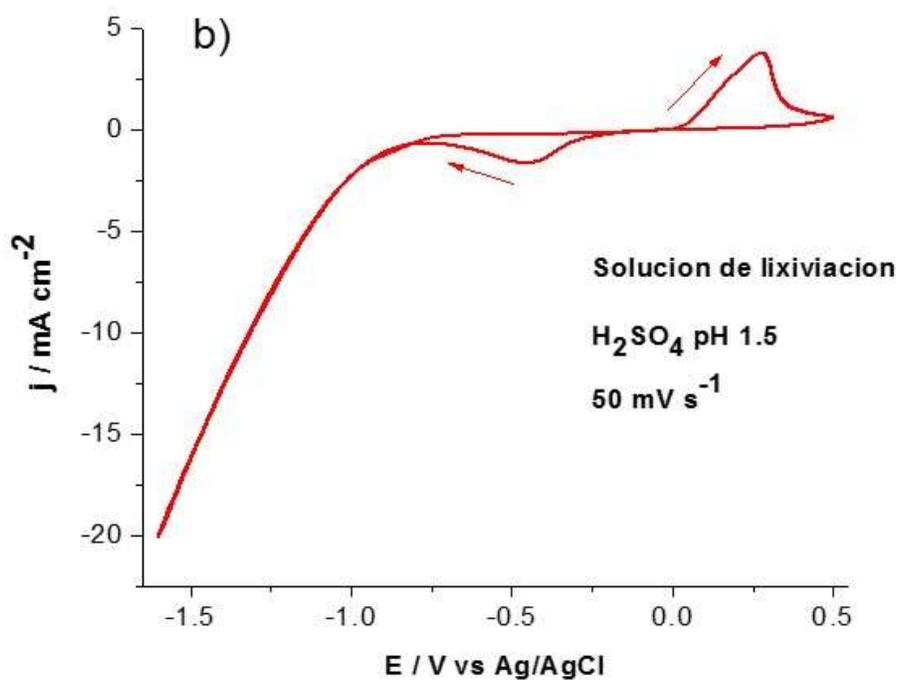


Figura 44. Voltametrías cíclicas en: a) solución sintética de H₂SO₄, pH 1.5 y b) solución de lixiviación de H₂SO₄, pH 1.5. Velocidad de barrido: 50 mV s⁻¹.

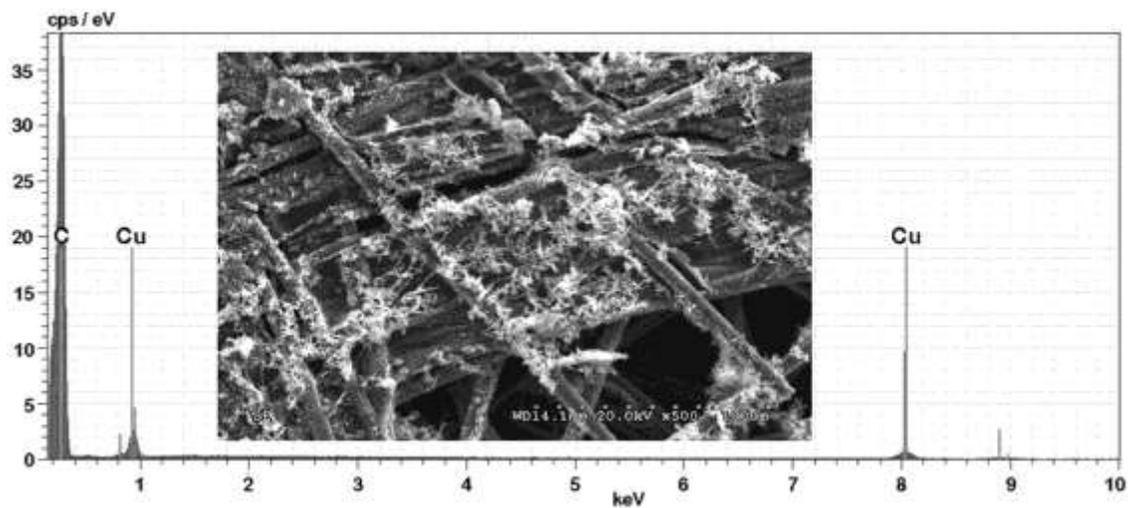
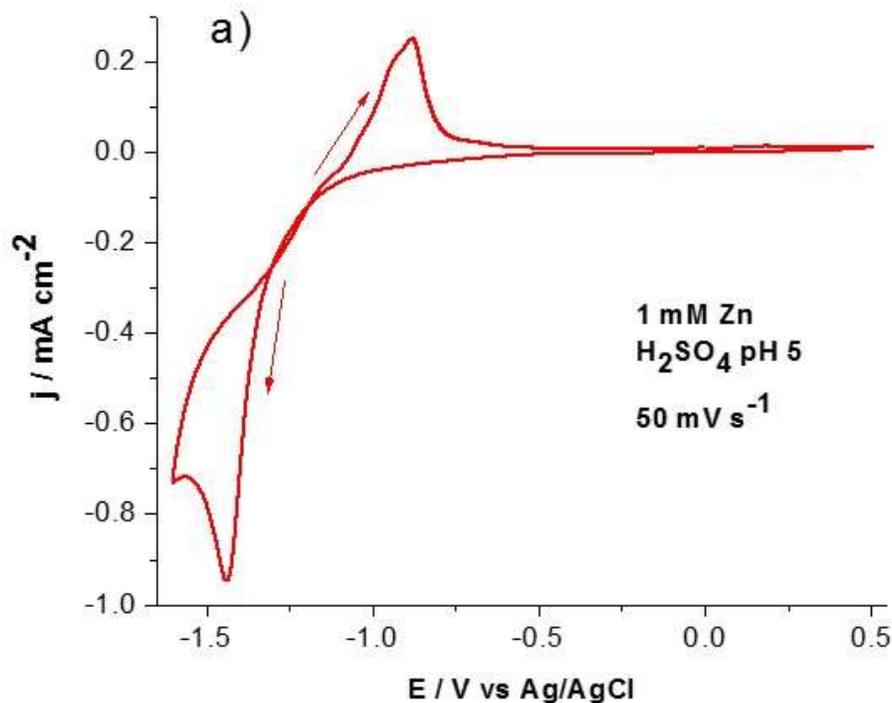


Figura 45. Micrografía de SEM y análisis mediante EDS del electrodepósito a pH 1.5 sobre el Toray paper, ocurriendo a un potencial del electrodo de trabajo de -1.6 V vs Ag / AgCl durante 600 s, en soluciones sintéticas y de lixiviación.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En segundo lugar (con la idea de caracterizar las soluciones involucradas en la recuperación electroquímica de los metales no preciosos) el pH de las soluciones sintéticas sin cobre se ha elevado a un pH 5 como una posible opción para la recuperación de Ni y Zn. Del mismo modo, el análisis de las soluciones a pH 1.5, las voltametrías cíclicas en soluciones de Zn y Ni por separado se realizaron. En la figura 46a, la deposición del Zn a -1.4 V vs Ag/AgCl, y una zona de extracción a -1.0 V frente a Ag/AgCl se pueden ver claramente, mientras que los procesos de electrodeposición / extracción para el Ni no se observan en la figura 46b.



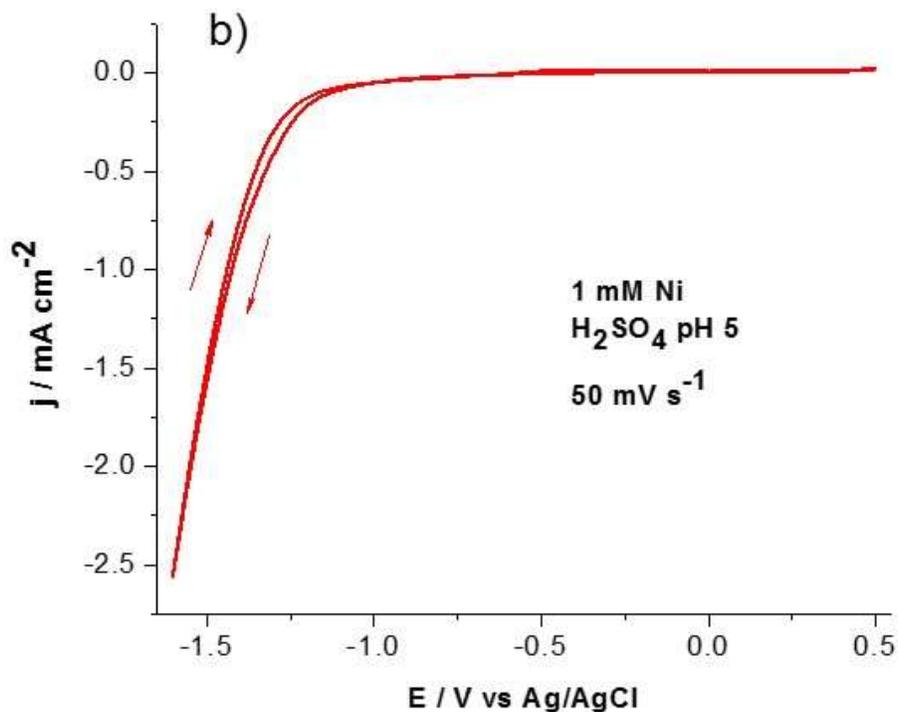


Figura 46. Voltametrías cíclicas para: a) 1 mM de Zn y b) 1 mM de Ni, en H_2SO_4 , pH de la solución 5. Velocidad de barrido: 50 mV s^{-1} .

Cuando la voltametría cíclica con dos elementos juntos se llevó a cabo, los procesos extracción no se observan debido a la resistencia a la corrosión del codepósito Ni-Zn^[9], como se muestra en la figura 47.

En este caso, la micrografía de SEM y el análisis mediante EDS del electrodepósito sobre el Toray paper, se llevó a cabo a un potencial del electrodo de trabajo de $-1.6 \text{ V vs Ag/AgCl}$ en la solución de Ni y Zn durante 600 segundos, como se observa en la figura 48. De hecho, la composición de los sólidos electrodepositados muestra sólo la presencia de Ni y Zn como se observa en el análisis de EDS. Claramente, el uso de un potenciostato y una celda electroquímica simple podría ser suficiente para un análisis cualitativo de los metales en el proceso de lixiviación de los desechos electrónicos.

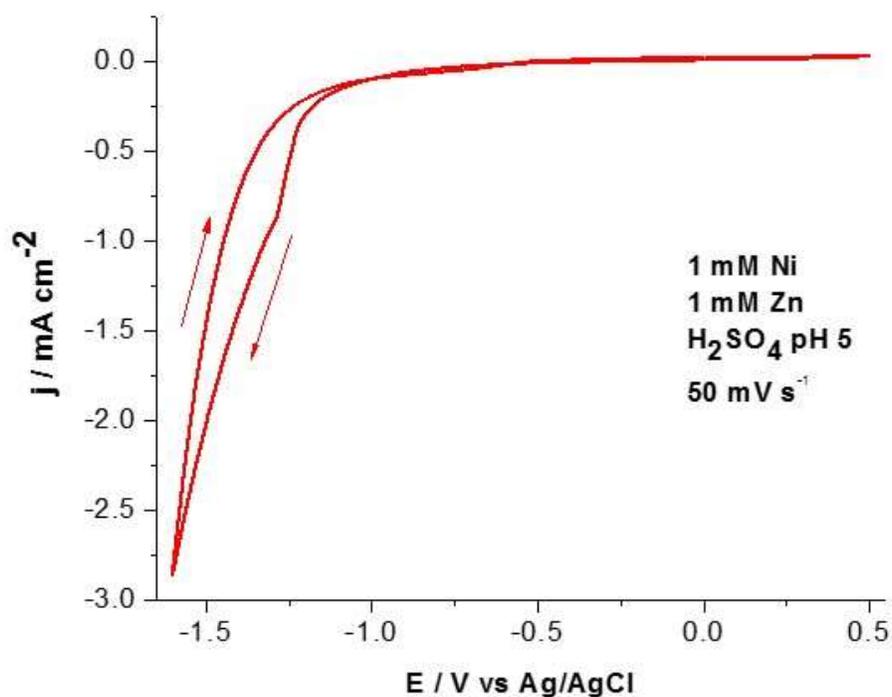


Figura 47. Voltametría cíclica de 1 mM de Ni y 1 mM de Zn, en H₂SO₄, pH de la solución 5. Velocidad de barrido: 50 mV s⁻¹.

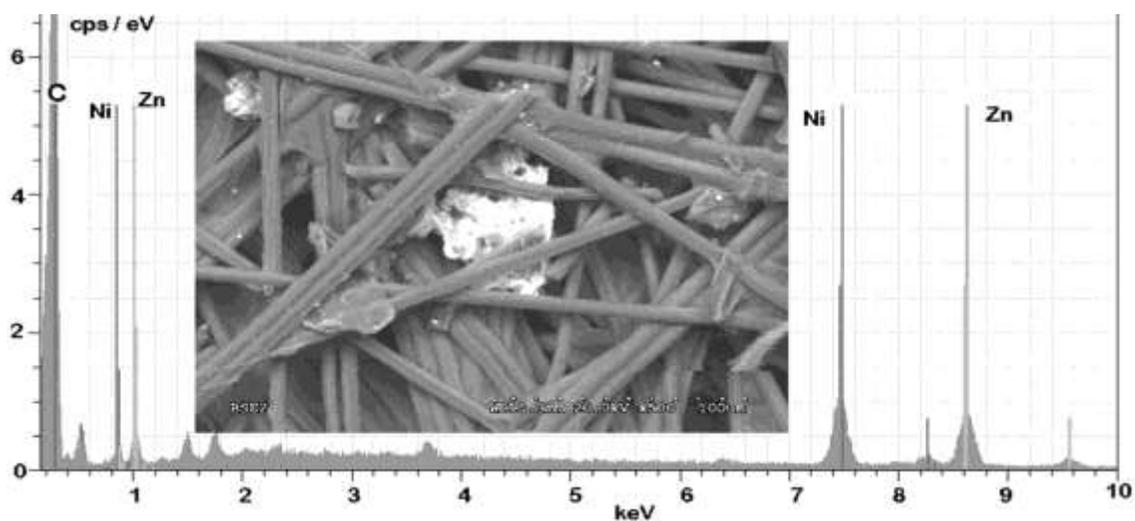


Figura 48. Micrografía de SEM y análisis mediante EDS del electrodeposición a pH 5 sobre el Toray paper, ocurriendo a un potencial del electrodo de trabajo de -1.6 V vs Ag/AgCl durante 600 s, en soluciones sintéticas y de lixiviación.

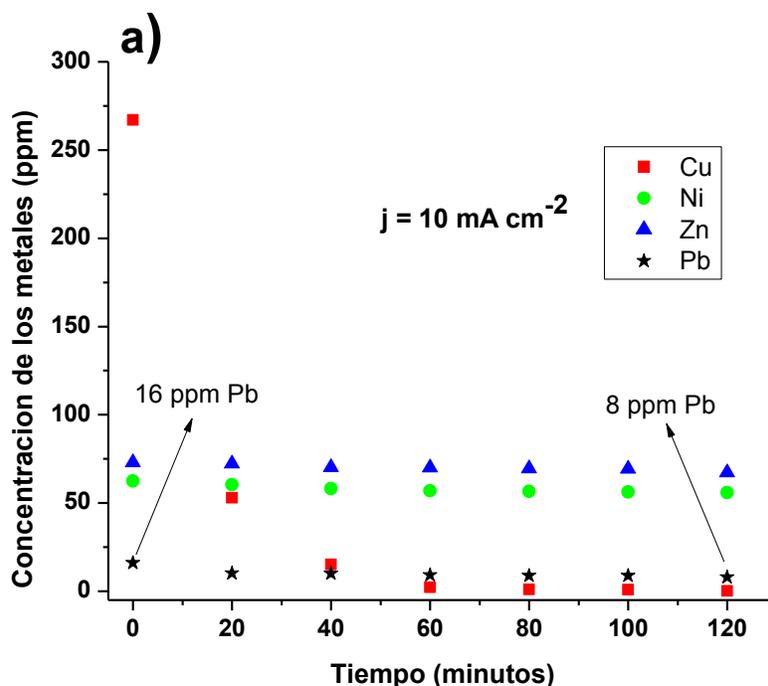
4.4.3. PROCESO ELECTROQUÍMICO

En principio, se han sintetizado dos tipos de soluciones: la solución de lixiviación obtenida por el tratamiento de los desechos electrónicos y la solución sintética obtenida por disolución de Cu, Ni, Pb y Zn en un medio de ácido sulfúrico a un pH de 1.5. Al final, las concentraciones iniciales de los iones son las mismas en ambas soluciones como se ha señalado en la tabla 3, correspondiente al capítulo anterior en el apartado "3.4.2. Remoción de los metales no nobles presentes en la solución de lixiviación usando procesos electroquímicos".

En primer lugar, el tratamiento electroquímico de la solución sintética se ha llevado a cabo utilizando tres densidades de corriente, que son 10, 20 y 40 mA cm⁻². La misma carga se pasó en cada densidad de corriente (varias veces la carga teórica -2 F mol⁻¹, teniendo en cuenta la ley de Faraday), pero, obviamente, esta carga se hizo pasar en diferente tiempo. La evolución de la concentración de metal (en ppm) en función del tiempo se muestra en la figura 49. Claramente, la remoción total del Cu sin la remoción del Zn y el Ni, se observa para cualquiera de las densidades de corriente, sin embargo, se observa la remoción selectiva de plomo cuando se aumenta la densidad de corriente. La electrodeposición total de plomo (0.2 ppm) se obtiene cuando se utilizan las densidades de corriente de 20 a 40 mA cm⁻², como se ve en las figura 49a y 49b, pero una disminución de alrededor del 50% en la concentración de plomo (9 ppm) se obtiene cuando la densidad de corriente es de 10 mA cm⁻², tal como se muestra en la figura 49c. Este hecho podría ser debido a que el potencial del electrodo catódico es más bajo (en valor absoluto) para 10 mA cm⁻² que para 20 y 40 mA cm⁻², por lo tanto, el potencial del electrodo puede no ser lo suficientemente negativo para la densidad de corriente de 10 mA cm⁻² por lo que la velocidad de disolución de plomo puede ser mayor para esta densidad de corriente que para las otras densidades de corriente. De la misma manera, la mejor densidad de corriente para nuestro proceso debe ser elegida; si nos centramos en la figura 49, donde la concentración se representa

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

gráficamente en función del tiempo, esto no es posible, así que se necesita otra representación gráfica. Por esta razón, la concentración de Cu ha sido representada gráficamente frente a $F \text{ mol}^{-1}$, que es la unidad de carga, tal como se muestra en la figura 50. En este caso, cuando se analiza ésta gráfica, la densidad de corriente de 20 mA cm^{-2} tiene que ser claramente considerada. Además, la comparación entre el tratamiento de soluciones sintéticas y de lixiviación se muestran en la figura 51 y un comportamiento idéntico se observa en ambas. En consecuencia, el tratamiento electroquímico a pH 1.5 produce la remoción de cobre y plomo en solución a 20 mA cm^{-2} y cobre electrodepositado con menor cantidad de plomo ocurre a 10 mA cm^{-2} . El Zn y el Ni no se pueden depositar y una solución tratada con estos metales se ha obtenido en ambos casos.



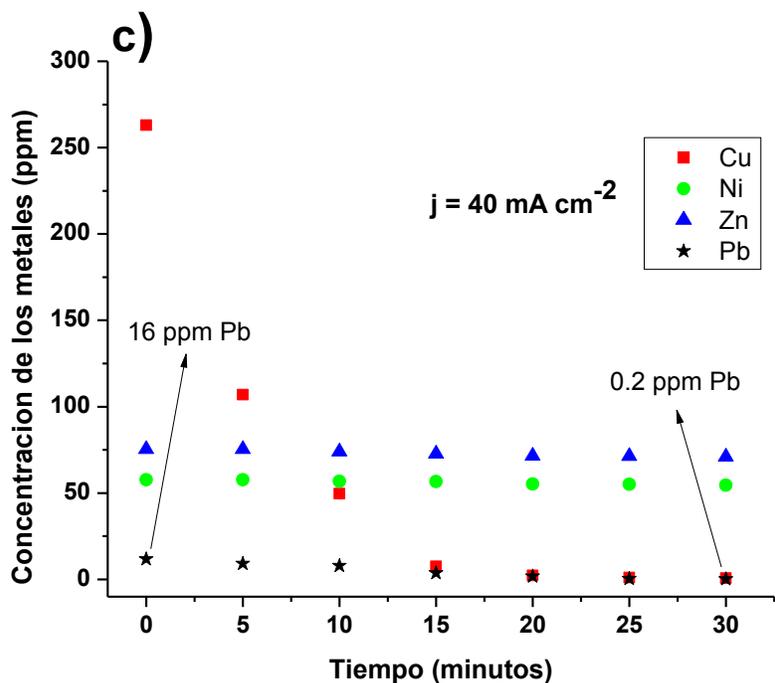
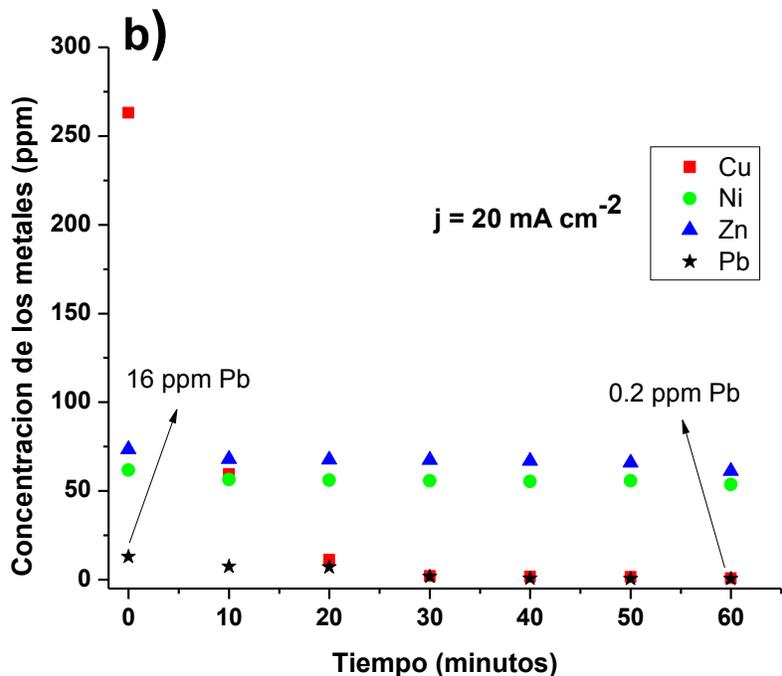


Figura 49. Concentración de los metales frente al tiempo a diferentes densidades de corriente: a) 10, b) 20 y c) 40 mA cm^{-2} . Solución sintética de 260 ppm de Cu, 60 ppm de Ni, 60 ppm de Zn y 16 ppm de Pb en un medio de ácido sulfúrico a pH 1.5.

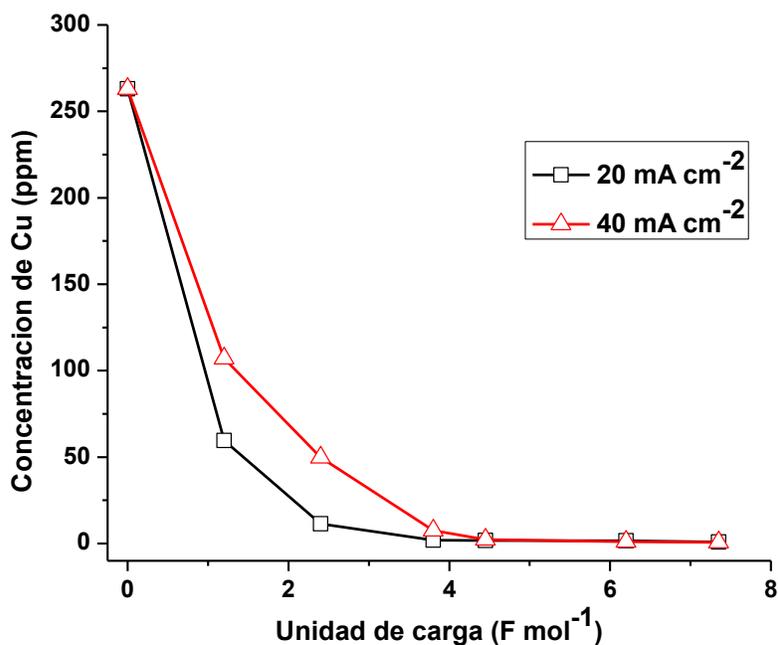
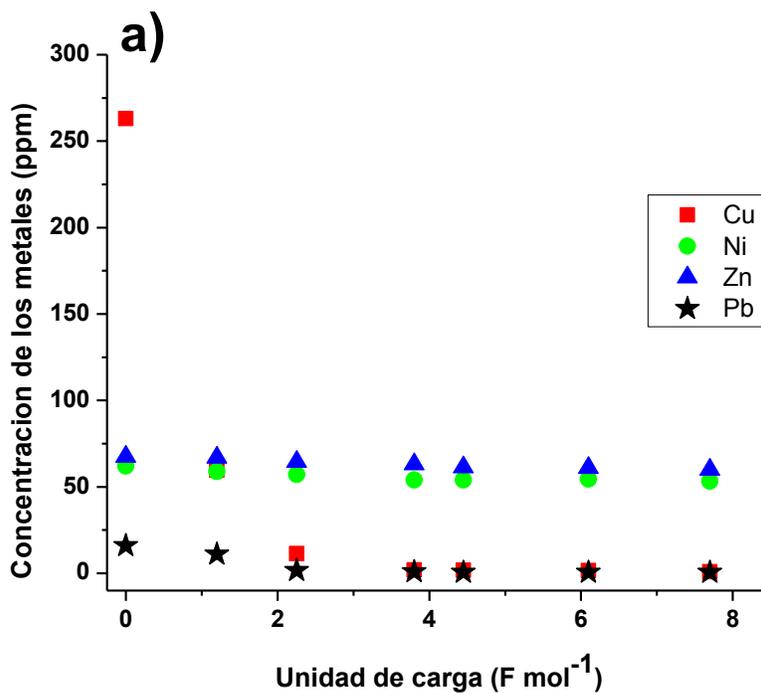


Figura 50. Representación gráfica de la concentración frente a $F \text{ mol}^{-1}$ como unidad de carga. Experimentos llevados a cabo a 20 y 40 mA cm^{-2} . Únicamente se considera la remoción de Cu.



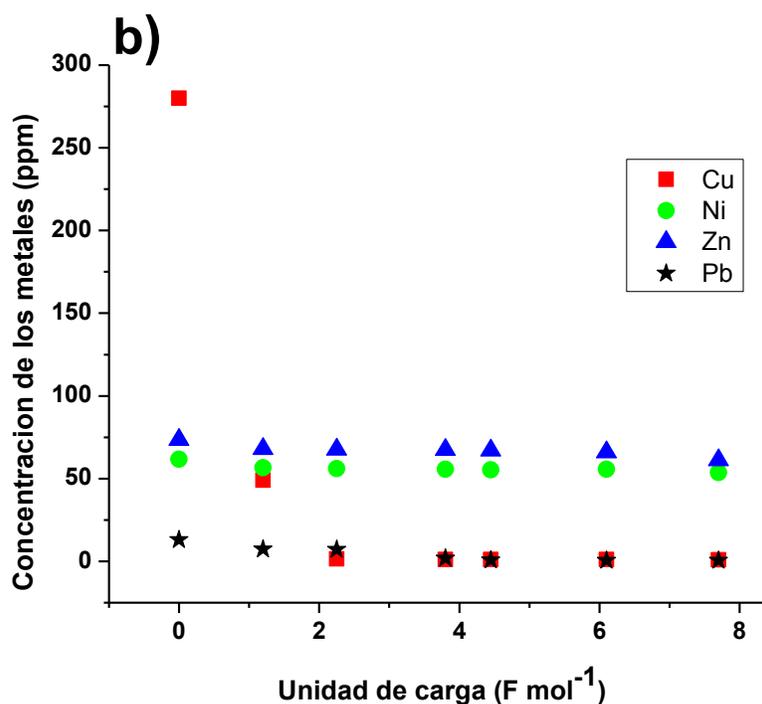


Figura 51. Comparación entre las soluciones tratadas (sintética y de lixiviación). a) Solución sintética, b) solución de lixiviación. Densidad de corriente: 20 mA cm^{-2} .

Con el fin de recuperar el Zn y el Ni de la solución sintética tratada, el pH de la solución se incrementó a un valor de 3, ajustándose con la adición de NaOH 3 M, posteriormente se filtró la solución. No se detectó ninguna diferencia en la concentración de los metales, antes y después de que las soluciones fueron filtradas. Se realizó un segundo tratamiento electroquímico a corriente constante de 20 mA cm^{-2} que excedía varias veces la carga teórica de acuerdo a la ley de Faraday. En la figura 52, las concentraciones en ppm de Zn y Ni se grafican frente a $F \text{ mol}^{-1}$. Como se muestra, se obtiene un electrodepósito no selectivo de Ni y Zn como se describe en la literatura^[9-14] y es necesario incrementar la carga para la remoción del Ni y el Zn en la solución. Por ésta razón, este segundo tratamiento electroquímico se rechazó. Del mismo modo, el pH de la solución inicial tratada se

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

incrementó a un valor de 5, ajustándose con la adición de NaOH 3 M, posteriormente se filtró la solución. No se detectó ninguna diferencia en la concentración de los metales, antes y después del filtrado. De la misma manera, se llevó a cabo el tratamiento electroquímico a 20 mA cm^{-2} , como se muestra en la figura 53. En este caso, también se observa el codepósito de Ni y Zn, y significativamente es necesario aplicar menos carga para eliminar ambos metales. Esto es causado porque, el aumento del pH provoca una disminución en la formación de hidrógeno (reacción de competición), y así el rendimiento de la electrodeposición se incrementa. Después de eso, la viabilidad del tratamiento electroquímico tiene que ser verificada en una solución de lixiviación tratada con mismo procedimiento como se ve en la figura 54. Ciertamente, no se detecta ninguna diferencia cuando la figura 53 (solución sintética tratada) y la figura 54, (solución de lixiviación tratada) se comparan. Por lo tanto, este es un buen tratamiento electroquímico para obtener un efluente limpio ($< 1 \text{ ppm}$ en los metales estudiados) con una remoción selectiva de los metales. Obviamente, este efluente puede ser reutilizado en el proceso, si se añade ácido sulfúrico para volver a ajustar el pH.

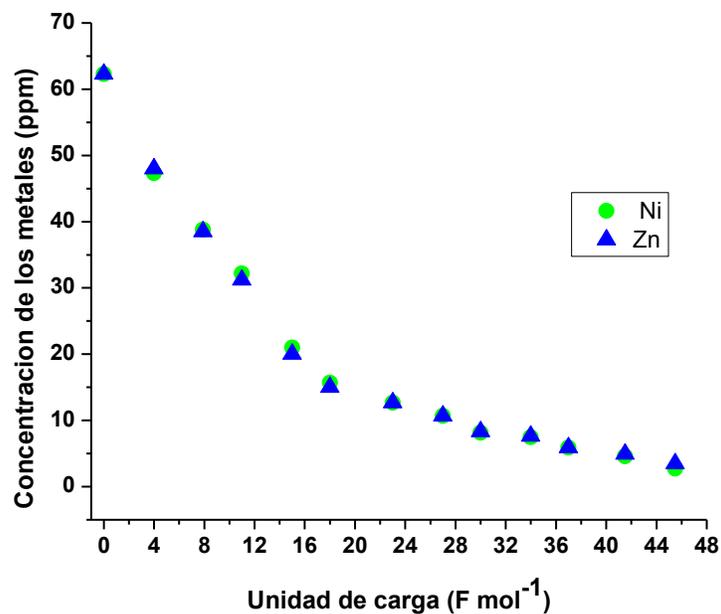


Figura 52. Precipitación de los metales frente a F mol⁻¹ como unidad de carga. Solución sintética tratada, después del primer tratamiento electroquímico e incrementado el pH a 3. Densidad de corriente: 20 mA cm⁻².

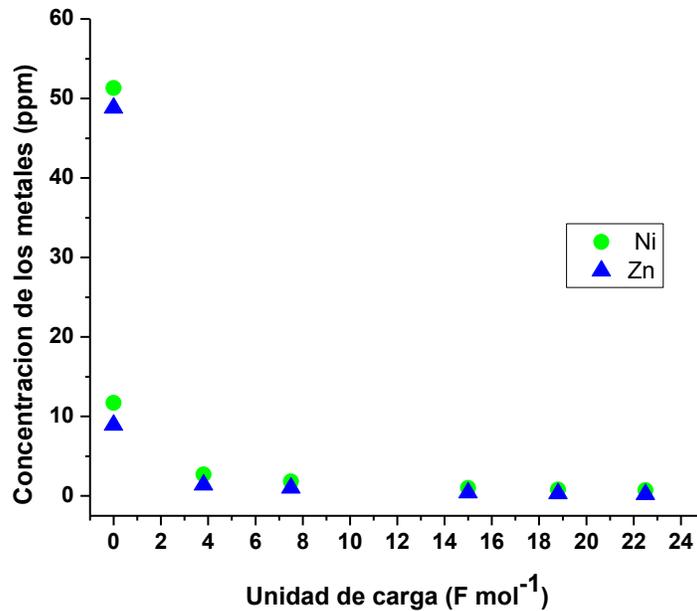


Figura 53. Concentración de los metales frente a F mol⁻¹ como unidad de carga. Solución sintética tratada, después del primer tratamiento electroquímico e incrementado el pH a 5. Densidad de corriente: 20 mA cm⁻².

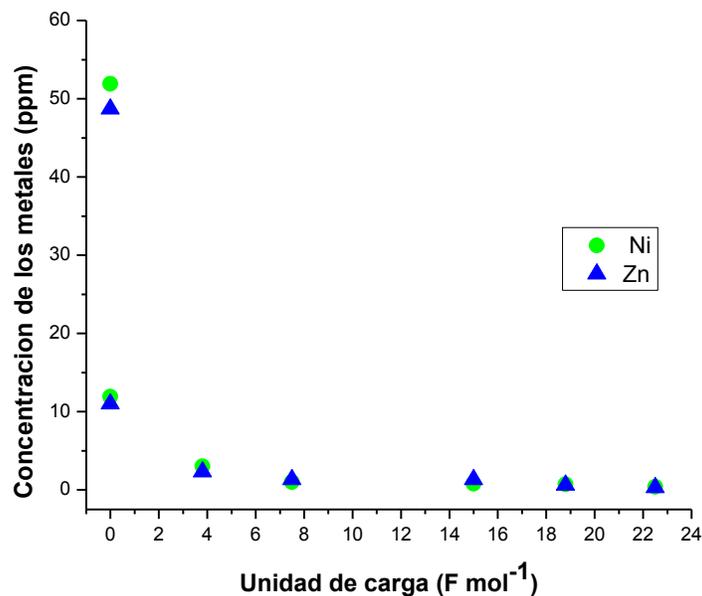


Figura 54. Concentración de los metales frente a $F \text{ mol}^{-1}$ como unidad de carga. Solución de lixiviación tratada, después del primer tratamiento electroquímico e incrementado el pH a 5. Densidad de corriente: 20 mA cm^{-2} .

Por último, si se requiere una remoción de los metales no selectiva, el pH de la solución inicial de lixiviación se aumenta de 1.5 a 5, la solución tiene que ser filtrada, no hay diferencia en la concentración de los metales antes y después del filtrado, y un tratamiento electroquímico a corriente constante a 20 mA cm^{-2} se puede llevar a cabo. Como puede verse en la figura 55, se muestra la remoción total de los metales, de una manera no selectiva, obteniéndose efluente limpio (< 1 ppm en todos los metales estudiados) y este efluente se puede reutilizar de la misma manera como se mencionó anteriormente. En resumen, el tratamiento electroquímico aplicado a los licores de lixiviación de los metales no nobles permite elegir estrategias para una remoción selectiva, por lo tanto, se puede conseguir una recuperación selectiva de los metales, como se resume en la figura 56.

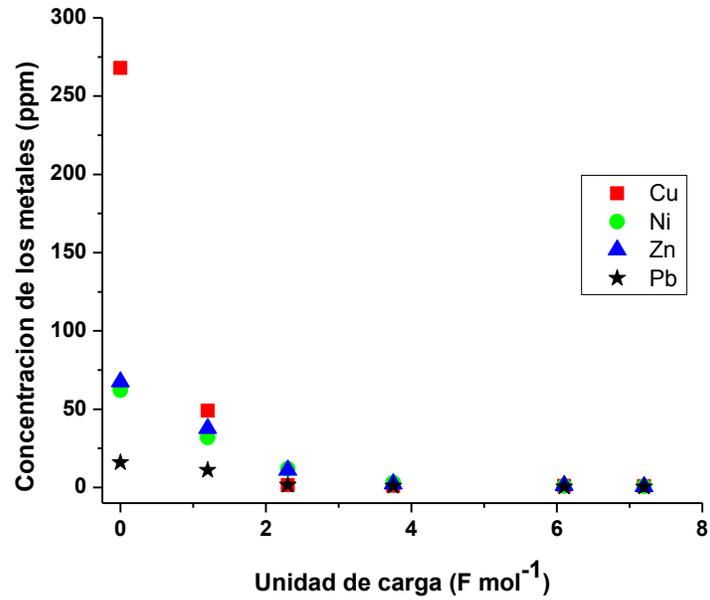


Figura 55. Concentración de los metales frente a $F \text{ mol}^{-1}$ como unidad de carga. Solución de lixiviación tratada, después del primer tratamiento electroquímico e incrementado el pH de 1.5 a 5. Densidad de corriente: 20 mA cm^{-2} .

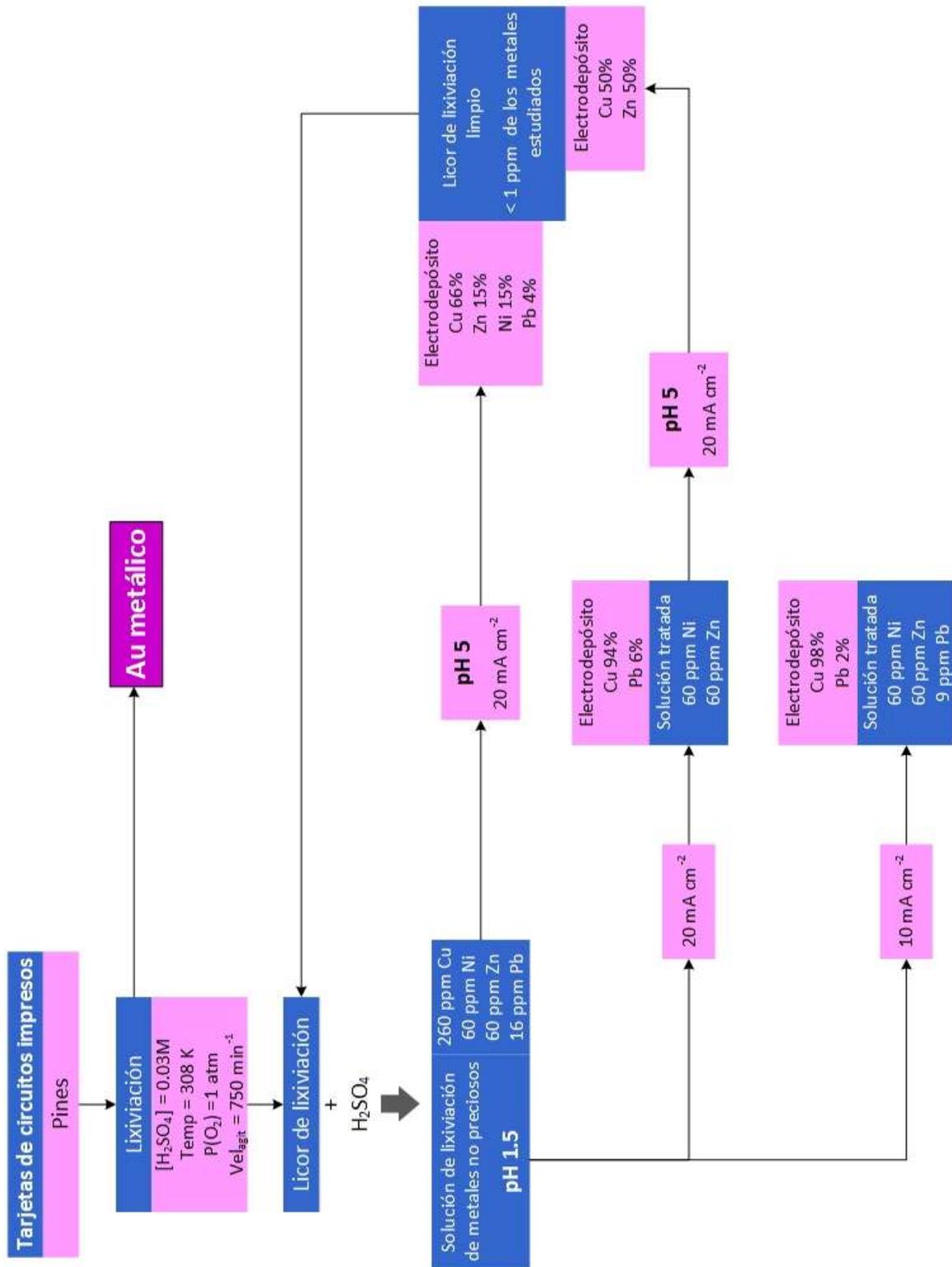


Figura 56. Esquema de las diferentes estrategias para la remoción selectiva de los metales.

4.5. REFERENCIAS

1. Tuncuk, A., et al., *Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling*. Minerals Engineering, 2012. **25**(1): p. 28-37.
2. Montiel Hernández, J., et al. *Thermodynamic Study of Leached Metals (Cu, Zn and Ni) from Waste Printed Circuits by Electrochemical Method*. in *Advanced Materials Research*. 2014. Trans Tech Publ.
3. Behnamfard, A., M.M. Salarirad, and F. Veglio, *Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation*. Waste management, 2013. **33**(11): p. 2354-2363.
4. Birloaga, I., et al., *Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery*. Waste management, 2013. **33**(4): p. 935-941.
5. Birloaga, I., et al., *An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals*. Waste Management, 2014. **34**(12): p. 2581-2586.
6. Veglio, F., et al. *Recovery of zinc and manganese from spent batteries*. in *Conference ECOMONDO Rimini Fiera, Italy*. 2006.
7. Granados-Neri, M., L.H.M. Huizar, and C.H. Rios-Reyes, *Electrochemical study about zinc electrodeposition onto GCE and HOPG substrates*. Quim. Nova, 2011. **34**(3): p. S1.
8. Puigdomenech, I., *Hydra/Medusa Chemical Equilibrium Database and Plotting Software*. KTH Royal Institute of Technology, 2004.
9. Elkhatabi, F., et al., *Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn-Ni alloys*. Electrochimica Acta, 1998. **44**(10): p. 1645-1653.
10. Gomez, E. and E. Valles, *Electrodeposition of zinc+ cobalt alloys: initiations and development of anomalous co-deposition*. Journal of Electroanalytical Chemistry, 1997. **421**(1): p. 157-163.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

11. Velichenko, A., et al., *Nature of anode passivation in Zn–Ni electroplating baths*. *Electrochimica acta*, 2000. **46**(2): p. 407-414.
12. Gomez, E., X. Alcobe, and E. Valles, *Characterisation of zinc+ cobalt alloy phases obtained by electrodeposition*. *Journal of Electroanalytical Chemistry*, 2001. **505**(1): p. 54-61.
13. Miranda, F., et al., *Electrodeposition of Zn-Ni alloys in sulfate electrolytes*. *Electrochimica Acta*, 1996. **41**(7): p. 1041-1049.
14. Vasilache, T., et al., *Electrochemical Mechanism of Nickel and Zinc-Nickel Alloy Electrodeposition*. *Recent Patents on Corrosion Science*, 2010.

CONCLUSIONES

1. En la caracterización obtenida por SEM-ED, de los circuitos impresos previo a la lixiviación, se determinaron los porcentajes de oro y de cada uno de los metales no nobles de interés. Con esta información se pudo definir cuáles y de que zonas serían las pines a utilizarse en los experimentos, además de obtener imágenes referentes a la morfología de dichas piezas caracterizadas.
2. Se evaluó el efecto de la presión parcial de oxígeno sobre la velocidad global de lixiviación de los metales no nobles. Se calculó un orden de reacción frente a la presión parcial de oxígeno, dando valores de $n = 1.694$ para el cobre; $n = 1.545$ para el níquel y $n = 1.674$ para el zinc, a tiempos de reacción de 60-240 minutos.
3. Se estudió el efecto de la velocidad de agitación sobre la velocidad global de la reacción de los metales no nobles. Se calculó un orden de reacción frente a la velocidad de agitación, dando valores de $n \approx 0$ para el cobre, níquel y zinc. Observándose que, en términos generales, la velocidad global de la reacción de los metales estudiados es independiente de la velocidad de agitación.
4. Se estudió el efecto de la temperatura sobre la velocidad global de lixiviación, encontrándose que el incremento de la temperatura influye drásticamente en la disolución del cobre, níquel y zinc. Se calculó la energía de activación para el sistema, siendo de $E_a = 97.169 \text{ kJ mol}^{-1}$ para

CONCLUSIONES

el cobre; $E_a = 86.033 \text{ kJ mol}^{-1}$ para el níquel = y $E_a = 93.623 \text{ kJ mol}^{-1}$ para el zinc. Puede observarse, como en todos los casos se obtienen valores superiores a 40 kJ mol^{-1} , indicativo de un control químico.

5. Se analizó el efecto de la concentración de ácido sulfúrico sobre la velocidad global de lixiviación de los metales no nobles. Se calculó un orden de reacción frente a la $[\text{H}_2\text{SO}_4]$, dando un valor de $n = 0.242$ para el cobre; $n = 0.480$ para el níquel y $n = 0.386$ para el zinc, a intervalos de ataque de 0-60 minutos. También se obtuvieron valores de $n = 0.371$ para el cobre; $n = 0.530$ para el níquel y $n = 0.542$ para el zinc, a intervalos de ataque de 60-240 minutos, lo que muestra que el efecto de la concentración de ácido es un parámetro importante para la lixiviación de los metales no nobles.
6. Se logró la separación física entre la base polimérica y el sustrato de oro, pasando el cobre, níquel y zinc a la solución lixivante. Posteriormente una vez lixiviados dichos metales, las soluciones resultantes fueron filtradas, obteniéndose un producto sólido dorado, el cual se caracterizó por SEM-EDS, resultando que se trataba de oro metálico con una pureza $>99.99 \%$.
7. Bajo las condiciones experimentales de este trabajo, es posible obtener la recuperación selectiva de los metales por métodos electroquímicos, para el cobre el potencial de reducción se encuentra en el rango de -0.0024 V a 0.0566 V vs calomel; para el níquel en el rango de -0.5892 V a -0.5371 V vs calomel y para el zinc en el rango de -1.1274 V a -1.0753 V vs calomel. En todos los casos el aumento del potencial se debió al incremento de la concentración de los metales en la solución.

CONCLUSIONES

8. En general, el estudio termodinámico, sobre la base de diagramas de tipo de Pourbaix, determina los potenciales individuales de electrodeposición de diferentes metales y su desplazamiento con el incremento en la concentración en los procesos de lixiviación. Sin embargo, estos valores no son suficientes para plantear una estrategia de reducción metálica y simplemente dan una idea, debido a que son estudios semiteóricos. Por tal motivo se realizaron experimentos de voltametría cíclica.

9. Se llevaron a cabo estudios potenciodinámicos, mediante estudios de voltametría cíclica usando soluciones sintéticas y licores de lixiviación de desechos de circuitos impresos. En este sentido, la interpretación de las voltametrías cíclicas mostró una viabilidad en el diseño electroquímico para la recuperación selectiva de cobre, níquel y zinc, a diferentes pH. El cobre se obtuvo por electrodeposición a pH 1.5 con densidades de corriente de 10 y 20 mA cm⁻². Al aumentar el pH a 5 y densidades de corriente de 10 y 20 mA cm⁻² se electrodepositó el níquel y zinc, siendo esta una valiosa opción, ya que el análisis mediante EDS muestra una composición 50%Ni-50%Zn.

10. Cuando la reducción electroquímica se aplicó a los licores (lixiviación y sintético) tras su paso por el sistema de depuración físico-químico, se obtuvo una disminución del Cu²⁺ ≈ 280 ppm a ≈ 0.9 ppm; podemos concluir que, cuanto mayor es la carga circulada a través del reactor, mayor es la cantidad de cobre depositado el electrodo. Por el contrario, las concentraciones de Ni²⁺ y Zn²⁺ se mantienen inalteradas, todo esto para un pH = 1.5. Para un pH = 5, las concentraciones de Ni²⁺ y Zn²⁺, ambas ≈ 60 ppm disminuyeron a 0.7 y 0.6 respectivamente.

CONCLUSIONES

11. La remoción de los metales procedentes de licores de lixiviación de chatarra electrónica, mediante un tratamiento electroquímico de electrodeposición catódica con cátodo tridimensional de filtro de carbón, ofrece resultados altamente positivos, debido a que un electrodo tridimensional produce una mayor y más uniforme deposición de cobre debido a que el área de contacto permite trabajar a densidades de corriente bajas.

12. Es adecuado el uso de la técnica electroquímica como tratamiento para la recuperación de cobre, níquel y zinc presentes en los licores (lixiviación y sintético), controlando y manteniendo el pH de la disolución durante la electrodeposición. Además, de que, el licor puede ser reutilizado al ajustar el pH.

13. La combinación de la lixiviación con la reducción electroquímica es una alternativa viable para la recuperación de oro, cobre, níquel, zinc y plomo que conforman los pines presentes en las tarjetas de circuitos impresos.