

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA

División de Ciencias Básicas e Ingeniería
Departamento de Ingeniería de Procesos e Hidráulica

**Lixiviación y recuperación de cobre y oro de basura electrónica mediante la
utilización de agentes enmascarantes**

Disertación pública para obtener el grado de Doctor en Ciencias (Ingeniería Química)

Presenta

Brenda Anahí Segura Bailón
Matrícula: 2163802688

Director

Dra. Gretchen Terri Lapidus Lavine

Sínodo

Presidente: Dr. Alberto Rojas Hernández

Vocal: Dra. Erika Roxana Larios Durán

Vocal: Dr. Zeferino Gamiño Arroyo

Vocal: Dr. Guadalupe Ramos Sánchez

Secretario: Dra. Laura Galicia Luis

Ciudad de México, 8 de noviembre de 2022

Agradecimientos

Dra. Gretchen Lapidus, mil gracias por la oportunidad, la confianza, consejos, pláticas, por apoyarme en cada ocurrencia; trabajar con usted ha sido de las mejores experiencias. Es una persona que inspira cada día, tiene el mejor ánimo y se olvida un ratito de su rol de asesor para abrir su corazón, mostrando el gran ser humano que es y eso es único. Finalmente, muchísimas gracias por haberme esperado.

Al Comité evaluador: Dr. Alberto Rojas Hernández, Dra. Laura Galicia Luis, Dra. Erika Roxana Larios Durán, Dr. Zeferino Gamiño Arroyo y Dr. Guadalupe Ramos Sánchez, por los valiosos comentarios y sugerencias que enriquecieron este trabajo.

Dra. Iris Serratos, gracias por todo el apoyo brindado en estos años, las lecciones aprendidas, los regañones, la exigencia, sobre todo, gracias por estar cuando necesito su consejo. Usted es sin duda parte importante en mi formación.

Mtra. Ana María Soto, agradezco su orientación, las pláticas tan bonitas y amenas llenas de risas, y especialmente las palabras de motivación que siempre he recibido de usted.

Dr. Hugo Ávila, gracias por impulsar mi crecimiento profesional durante mi estadía en el Posgrado, sin su ayuda no se hubieran logrado proyectos que, sin duda, disfruté mucho.

Al Colegio de Bachilleres del Estado de Veracruz, Plantel 08 por su valioso apoyo en la donación de teléfonos celulares.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca de posgrado otorgada.

A la Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa por acogerme durante toda mi formación académica... ¡Por siempre UAM-I!

Familia y amigos (mis estimados y queridos mantitos):

GRACIAS INFINITAS por estar siempre conmigo, por sus palabras, la ayuda incondicional, los regaños, las porras, "el bullying", las carcajadas (que han sido muchas) ...

Índice

Resumen	6
Summary	8
Introducción	9
Capítulo 1. Antecedentes.....	12
1.1 Principales componentes de la basura electrónica.....	12
1.2 Tipos de tarjetas de circuito impreso (PCBs) y métodos de pretratamiento.....	14
1.2.1 Pretratamientos físico-mecánicos de las PCBs	16
1.2.2 Pretratamientos químicos de las PCBs	17
1.3 Procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de metales base y preciosos contenidos en la basura electrónica procedente de tarjetas de circuito impreso de teléfonos celulares (EWPCB).....	18
1.3.1 Disolución y recuperación de metales base	19
1.3.2 Métodos alternativos para la recuperación de cobre	20
1.3.3 Recuperación de metales preciosos	23
1.4 Planteamiento del problema y propuesta del proyecto de investigación.....	25
1.5 Preguntas de investigación	27
1.6 Objetivos.....	27
1.6.1 Objetivo general.....	27
1.6.2 Objetivos específicos	27
Capítulo 2. Metodología.....	28
2.1 Materiales y técnicas	28
2.2 Pretratamiento físico y análisis químico del lote de EWPCB	29
2.3 Planteamiento de las condiciones experimentales: construcción de los diagramas termodinámicos	29
2.4 Ensayos experimentales	30
2.4.1 Pruebas de lixiviación y electrólisis para la recuperación de cobre	30
2.4.2 Pruebas de lixiviación para la extracción de oro.....	32
2.4.2.1 Pretratamiento de la muestra con soluciones de citrato de sodio	33
2.4.2.2 Pruebas de lixiviación con soluciones de tiourea	33
Capítulo 3. Discusión de resultados.....	34
3.1 Análisis Termodinámico	34
3.2 Efecto del cambio en el pH durante la lixiviación de cobre y su repercusión en la electrólisis.....	39

3.3 Efecto de la proporción S:L en la lixiviación de cobre y su repercusión en la recirculación de las soluciones al proceso	48
3.4 Implicaciones de los límites de solubilidad en el sistema estudiado	56
3.5 Cuantificación del H ₂ O ₂ en las pruebas de lixiviación	57
3.6 Estudio de la lixiviación de oro en el sistema Tu-Ox y Tu-SCN con y sin pretratamiento con soluciones de citrato.	59
Conclusiones	69
Perspectivas	71
Fuentes de consulta	72
Apéndices	77
A. Agentes enmascarantes	77
B. Estudios preliminares del empleo de agentes enmascarantes en soluciones de citrato	80
C. Valores de las constantes de estabilidad utilizados para elaborar los diagramas de tipo-Pourbaix y de distribución de especies.	85
D. Composición de cada fracción en la muestra de EWPCB	87
E. Análisis de la pérdida de material en el pretratamiento químico y pruebas de lixiviación con soluciones de tiourea y tiocianato de sodio	88
F. Diagramas termodinámicos de los sistemas M-Cit y M-Cit-P043 –	90
G. Valoración óxido-reducción de H ₂ O ₂ y titulación química de tiourea	92

Resumen

En este trabajo se planteó un proceso hidrometalúrgico comprendido de dos etapas para extraer selectivamente cobre y oro de residuos electrónicos de tarjetas de circuito impreso de teléfonos celulares (EWPCB, por sus siglas en inglés). Para lograr la selectividad, el empleo de agentes enmascarantes fue crucial para complejar especies adicionales presentes en las soluciones, impedir reacciones secundarias y evitar la degradación de las especies reactivas.

En la búsqueda de procedimientos eficientes y amigables con el ambiente, en la extracción de cobre se emplearon soluciones de citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Cit), fosfato de amonio ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) como agente enmascarante y peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como oxidante (sistema Cit- PO_4^{3-} - H_2O_2). Para la extracción de oro se utilizó tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, Tu), ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) y tiocianato de sodio (NaSCN) (agentes enmascarantes) y peróxido de hidrógeno (sistemas Tu-Ox- H_2O_2 y Tu-SCN- H_2O_2). Además, después de la primera etapa se acopló una fase de electrólisis, con la finalidad de recuperar (remove) la mayor cantidad de cobre contenido en el licor de lixiviación, y después, reutilizar las soluciones en varios ciclos del proceso. Recuperar el cobre mediante electrólisis fue útil para mantener al sistema lejos del límite de solubilidad y beneficiar la extracción del metal en los ciclos posteriores.

En la primera etapa, se analizó el efecto del pH durante el ciclo lixiviación-electrorecuperación y la relación sólido-líquido en el tratamiento de un lote de EWPCB con un contenido metálico >60% (tamaño de partícula >500 μm). Se demostró que un sistema a pH controlado, 1.2 M Cit, 0.5 M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, pH 4.0, con adiciones de 0.2 M H_2O_2 cada hora durante el proceso y temperatura ambiente, permitió lixiviar selectivamente altas concentraciones de cobre (≈ 30 g/L de cobre), con soluciones frescas y reutilizadas, obteniendo concentraciones marginales de impurezas (<1.0 g/L de hierro, plomo, aluminio, níquel y estaño). A pesar de que se lixiviaron los otros metales contenidos en la muestra, las trazas no presentaron un efecto negativo para la obtención de un producto con pureza aceptable (>99.5%). Además, estas impurezas no se acumularon en las soluciones debido a que se alcanzaron sus límites de solubilidad, durante la segunda lixiviación (soluciones reutilizadas).

Las condiciones experimentales anteriormente descritas, permitieron establecer un pretratamiento químico adecuado para el lote de EWPCB donde se concentró el oro (tamaño de partícula $<75 \mu\text{m}$ y contenido metálico aproximadamente 20%). En esta fracción, el cobre se encontró como metal mayoritario, representando únicamente el 6% del peso. Con 0.1 M Tu, 0.1 M NaSCN, pH 3.0, 0.2 M H_2O_2 y temperatura ambiente, el porcentaje de extracción de oro máximo obtenido fue 50%. En este sistema, se identificó que la principal limitante en la extracción de dicho metal se relacionó directamente con el consumo acelerado de la tiourea. También, se promovió la cementación del oro por la presencia de otros metales en el sólido, por ejemplo, el aluminio.

Acoplar ambas etapas permitió comprender la importancia de extraer los metales base como una fase previa a la lixiviación de los metales preciosos. Finalmente, conocer los límites de solubilidad fue útil para que posteriormente, se pueda implementar una separación por etapas de los diferentes metales y, garantizar una eliminación química adecuada (procesos selectivos). De esta manera, se podrá disminuir la toxicidad de los subproductos y residuos obtenidos.

Summary

A hydrometallurgical process to selectively recover copper and gold contained in Electronic Waste Printed Circuit Boards (EWPCB) from cellphones is presented. To achieve a selective process, masking agents were employed to avoid impurities co-dissolution, which could accumulate in the leaching solutions and contribute to reagent degradation.

Sodium citrate, ammonium phosphate as a masking agent and hydrogen peroxide as the oxidant (Cit- PO_4^{3-} - H_2O_2 system) were employed for copper leaching, while thiourea, hydrogen peroxide and oxalic acid or sodium thiocyanate (masking agents) were used for gold leaching (Tu-Ox- H_2O_2 and Tu-SCN- H_2O_2 systems); these are considered as eco-friendly and not toxic reagents. An electrolysis stage was useful to recover copper from pregnant solutions, preventing solubility limitations and allowing solution recycling in a new leaching-electrowinning cycle with a fresh EWPCB sample.

An EWPCB sample with metal content >60% (particle size >500 μm) was tested; the pH and solid-liquid proportion effects during the leaching-electrowinning cycle were analyzed. A controlled pH system, with 1.2 M Cit, 0.5 M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ pH 4.0, 0.2 M H_2O_2 (added each hour during the process) and ambient temperature, allowed selective leaching of elevated copper concentrations (≈ 30 g copper /L), with fresh and reused solutions. On the other hand, concentrations of impurities leached were significantly lower (<1 g/L of iron, lead, aluminum, nickel, and tin). Although small amounts of impurities dissolved, they did not accumulate in the liquors because their solubility limits were attained in the second leaching (recycled solutions) and a product with elevated copper content (>99.5%) was obtained.

The experimental conditions described above were employed as a chemical pretreatment, for leaching a different EWPCB fraction, where the gold was concentrated (particle size <75 μm and metal content $\approx 20\%$) and copper represented only 6% of the total sample weight. With 0.1 M Tu, 0.1 M NaSCN, pH 3.0, 0.2 M H_2O_2 and ambient temperature 50% of gold was obtained. The accelerated thiourea consumption was the principal factor that prevented higher gold extractions. Furthermore, gold cementation occurred, due to aluminum contained in the solid phase. The results of proposed process suggest that base metals dissolution, as a first step in the chemical treatment, is important to ensure precious metals extraction from complex materials. Finally, identifying solubility limits is a key step to perform staged separations, based on selective processes, reducing the secondary products and solid waste toxicity.

Introducción

La basura electrónica es el conjunto de dispositivos tecnológicos alimentados con energía eléctrica, y que son comúnmente desechados una vez que su vida útil concluye (Mmerekí et al., 2016). Los dispositivos que mayormente se desechan son: electrodomésticos, monitores, pantallas y equipos de telefonía (Forti et al., 2020).

La búsqueda constante de mejoras tecnológicas que satisfagan las necesidades de la sociedad ha permitido el desarrollo de aparatos electrónicos con una vida útil limitada (no mayor a 15 años), convirtiéndolos en obsoletos e inservibles. Lo anterior, tiene un impacto positivo en innovación, pero, desafortunadamente conlleva a la generación de basura electrónica. Por ejemplo, en 2019, a nivel mundial se produjeron ≈ 54 millones de toneladas (Mt) de chatarra electrónica, siendo Asia el mayor generador de estos residuos con 25 Mt, seguido del continente americano (13 Mt) y el europeo (12 Mt), mientras que África y Oceanía generaron 2.9 Mt y 0.7 Mt respectivamente. Del total de residuos, México contribuyó con 1.1 Mt, ubicándose en la tercera posición entre los países con la mayor generación de esta basura en el continente, superado por Estados Unidos y Brasil (Forti et al., 2020; DOF, 2020).

La generación de desechos electrónicos a nivel global está aumentando a un ritmo de 2 Mt por año (entre 3 y 4%), estimándose que en 2030 se habrán generado ≈ 75 Mt y debido a la gran variedad de materiales que los constituyen, son de interés en la industria del reciclaje (Forti et al., 2020). Sin embargo, la carencia de legislaciones y políticas que regulen y conduzcan a buenas prácticas en el manejo de estos desechos, repercute en que solo 20% del total generado se recicle de manera formal, y el porcentaje restante termina en manos de recicladores informales o en tiraderos a cielo abierto; y por las condiciones del medio (lluvia y tipo de suelo), los metales que son los componentes mayoritarios pueden lixivarse y provocar problemas de contaminación y salud (Perkins et al., 2014; Baldé et al., 2017).

Actualmente, Europa y Asia están implementando nuevas estrategias para la creación de programas enfocados en sistemas de recolección, que permita captar la mayor cantidad de residuos electrónicos, transportarlos a vertederos controlados y posteriormente reciclarlos, con la finalidad de incrementar las estadísticas en materia de reciclaje en un 30% (Comisión Europea, 2019). En contraste, la mayoría de los países latinoamericanos carecen de regulaciones específicas para este tipo de desecho. Solamente Chile y Brasil han desarrollado un marco regulatorio formal en el tema de basura electrónica (Lasaridi et al.,

2016). En México, La Norma Oficial NOM-161-SEMARNAT 2011, únicamente establece criterios de separación y clasificación de residuos de manejo especial. Lo anterior, ha permitido la creación de iniciativas como “Programa Verde” y “Reciclatrón”, enfocados en el acopio de desechos electrónicos (DOF,2020; ANATEL, 2020). Sin embargo, la falta de procedimientos para su tratamiento dificulta su disposición final, y en la mayoría de los casos, se opta por la incineración total del desecho como una solución efectiva. No obstante, se debe tener presente que los múltiples componentes que conforman a un residuo electrónico pueden propiciar mayores problemas de contaminación.

Para contrarrestar estas problemáticas y debido a que la basura electrónica es una fuente potencial para la obtención de metales, se han propuesto diversos métodos para su tratamiento, entre ellos destacan los denominados procesos hidrometalúrgicos (Li et al., 2018). Estos procesos se caracterizan por lograr un alto grado de separación, son selectivos y al prescindir de hornos de fundición se minimiza el gasto energético. Aunque los tiempos de operación son largos (horas o días), se ha demostrado que es posible una extracción de metales en porcentajes cercanos al 100% (Free, 2013). La desventaja principal que presentan estos métodos es el elevado consumo de agua y el uso de soluciones a base de ácidos inorgánicos (H_2SO_4 , HCl y HNO_3) y soluciones cianuradas (CN^-). Los ácidos inorgánicos, tienen la capacidad de lixiviar a una amplia variedad de metales de manera no selectiva, impidiendo su incorporación y venta en el mercado; y, por otro lado, el cianuro es considerado un reactivo altamente tóxico cuyo uso debe ser remplazado (Sethurajan et al., 2019).

Con base en lo anterior, se ha propuesto el uso de compuestos orgánicos para sustituir el uso de los agentes lixiviantes tradicionales. A pesar de que estos reactivos son menos contaminantes y han demostrado tener la misma capacidad de extracción que los reactivos anteriores, es posible que otros metales base, como plomo y hierro puedan formar compuestos secundarios, disminuyendo la eficiencia de la lixiviación (Torres y Lapidus, 2017).

Por tal motivo, en este trabajo se presenta una metodología para la recuperación de metales base y preciosos, especialmente cobre y oro, contenidos en basura electrónica de teléfonos celulares. Este proceso está basado en lixiviación selectiva, en el cual, se emplean agentes enmascarantes cuya finalidad es coordinar y evitar la disolución de metales como Fe, Pb, Sn, que también pueden ser extraídos. De esta manera, es posible lograr la selectividad

hacia los metales de interés y al mismo tiempo, evitar la degradación de las especies reactivas.

En la metodología propuesta se consideran dos etapas, la primera, enfocada en la extracción y recuperación de cobre. Para llevar a cabo la recuperación del metal se acopla una segunda fase, electrorecuperación, con la finalidad de dar tratamiento a las soluciones lixiviantes y obtener nuevamente el cobre en su forma metálica. Con el objetivo de aprovechar el recurso hídrico, se propone la reutilización de las soluciones residuales, para ello, se evalúan diferentes ciclos (lixiviación-electrorecuperación) en el proceso. La segunda etapa, está enfocada en establecer las mejores condiciones en la etapa de lixiviación, y asegurar la extracción selectiva de oro.

Este trabajo está dividido en tres capítulos. En el capítulo uno, se presentan las generalidades en el tema de la basura electrónica y las metodologías existentes en su tratamiento. Además, se especifica el planteamiento del problema, la propuesta del proyecto de investigación y los objetivos. En el capítulo dos, se describe la metodología teórica y experimental que se desarrolló para llevar a cabo la recuperación de cobre y oro. Posteriormente, en el capítulo tres, se discuten los resultados obtenidos, comenzando con el análisis termodinámico, después, los referentes a la recuperación de cobre y oro, en donde se evaluaron variables como el pH, relación sólido-líquido (S:L) y concentración de los reactivos en diferentes ciclos del proceso. También, se presentan las implicaciones de los límites de solubilidad en el primer sistema estudiado (extracción de cobre). Finalmente, se describen las conclusiones y perspectivas que permitirán ampliar el campo de estudio en el tratamiento de la basura electrónica.

Capítulo 1. Antecedentes

En este capítulo se describen los aspectos generales del proyecto de investigación; resaltando las ventajas y desventajas de los métodos de procesamiento existentes para la recuperación de metales, así como los principales componentes que constituyen un residuo electrónico. Lo anterior, permitió identificar las principales problemáticas en el tratamiento de estos residuos y dio pauta a proponer una nueva metodología, estableciendo los objetivos que se deben cumplir para llevarla a cabo.

1.1 Principales componentes de la basura electrónica

La composición de los residuos electrónicos depende en gran medida del tipo de residuo, modelo, marca y técnicas de manufactura, por lo tanto, es variada y compleja. Aunque los desechos pueden parecer completamente diferentes, en esencia, se conforman por los mismos materiales (Figura 1), entre los que destacan plástico, vidrio y metales (Ilankoon et al., 2018).

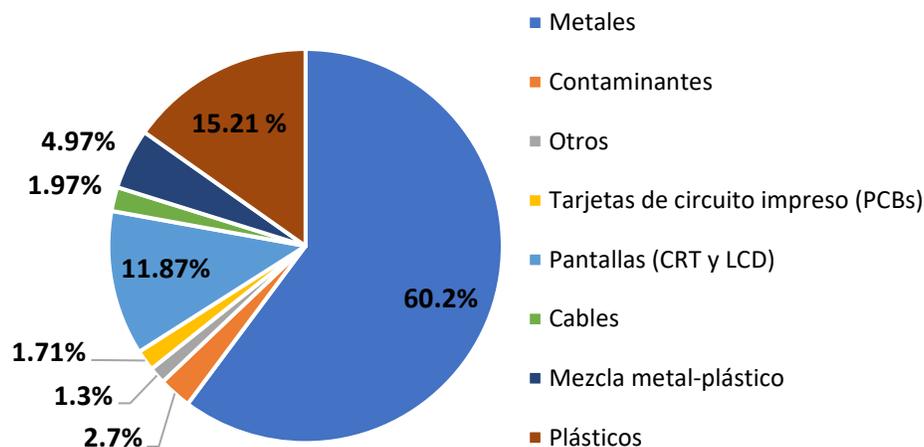


Figura 1. Composición generalizada en los desechos electrónicos (Adaptada de Ilankoon et al., 2018).

Los componentes metálicos son los que se encuentran mayoritariamente en los residuos electrónicos, y es posible encontrar tanto metales valiosos como contaminantes. En la Tabla 1 se muestra la composición de los metales comúnmente encontrados en algunos desechos.

Tabla 1. Composición metálica (por unidad) con base en el tipo de residuo electrónico (Cui y Zhang, 2008).

Tipo de residuo electrónico	(% en peso)					(ppm)		
	Fe	Cu	Al	Pb	Ni	Ag	Au	Pd
Televisiones (circuitos impresos)	28	10	10	1.0	0.3	280	20	10
Celulares	5	13	1.0	0.3	0.1	1380	350	210
Computadora (circuitos impresos)	7	20	5	1.5	1.0	1000	250	110
Equipos de audio portátil	23	21	1.0	0.14	0.003	150	10	4
Reproductores DVD	62	5	2	0.3	0.05	115	15	4

La mayoría de los metales se encuentran en las tarjetas de circuito impreso (PCBs, por sus siglas en inglés), porque son las responsables de soportar mecánicamente los componentes electrónicos (chips, resistores, capacitores), conectarlos y hacer que el aparato funcione. También, contienen materiales de unión (soldaduras), así como sustratos de material polimérico. En algunos casos pueden existir tintas si son sometidas a procesos de serigrafía. Por lo anterior, se estima que las PCBs contienen $\approx 40\%$ de material metálico, el resto, corresponde a plásticos y cerámicos (Li et al., 2018; Sethurajan et al., 2019).

La proporción en peso de una PCB varía dependiendo del tipo de equipo. Por ejemplo, en una computadora la tarjeta representa $\approx 20\%$, en una televisión $\approx 10\%$ y en un teléfono celular entre 20 a 30% (Lu y Xu, 2016; Wang et al., 2017). Se ha demostrado que una PCB de celular concentra la mayor cantidad de cobre, oscilando entre el 15 a 38% en peso (Chen et al., 2016; Singh et al., 2019). También, el oro y la plata se encuentran en este residuo, incluso en concentraciones muy superiores que en algunos depósitos naturales (minerales) (Ebin e Isik, 2017). Por tal motivo, en los últimos años ha surgido un interés especial en el reciclaje de las PCBs.

1.2 Tipos de tarjetas de circuito impreso (PCBs) y métodos de pretratamiento

Xu y Liu (2015), propusieron una clasificación de las PCBs basada en el número de capas que las constituyen y en su forma. De esta manera las PCBs suelen clasificarse en una, dos o múltiples capas y pueden ser rígidas, flexibles o rígidas-flexibles (Figura 2).

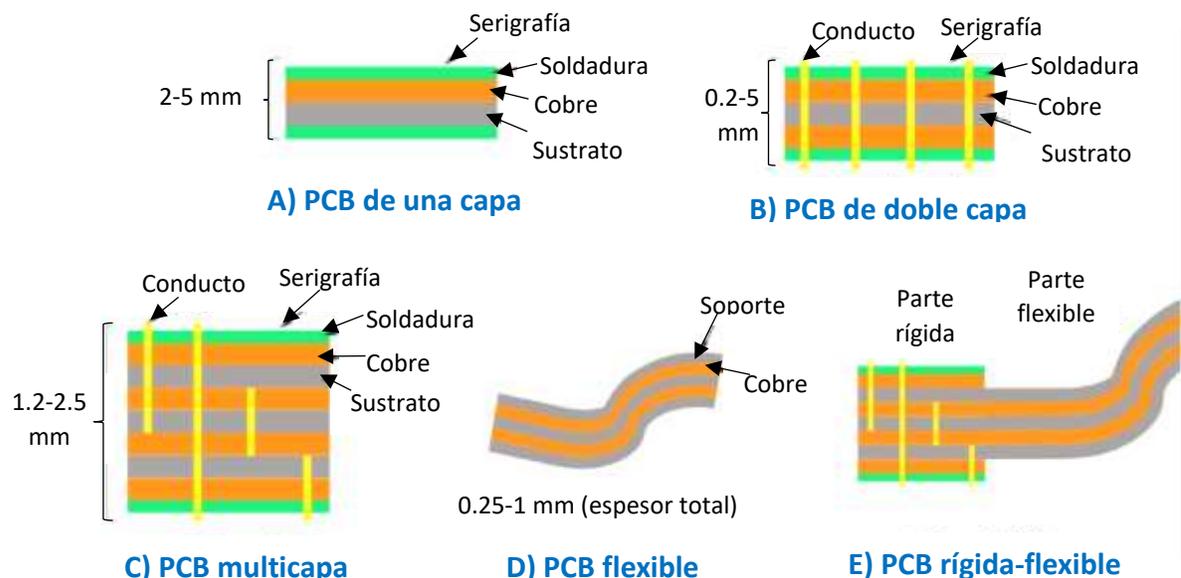


Figura 2. Estructuras típicas de los tipos de PCBs (Adaptada de Li et al., 2018).

Las PCBs de una sola capa (Figura 2A), están fabricadas de cartón laminado y vidrio, tienen un cableado impreso (cobre) al margen de la capa del sustrato y se utilizan en dispositivos como radios e impresoras. Las tarjetas de doble capa (Figura 2B), están hechas a partir de resina epóxica y vidrio. En ambos lados de la placa de sustrato se encuentra el cableado, por lo que las hace útiles en la manufactura de equipo de cómputo, tableros automotrices, iluminación LED etc. Las PCBs multicapa (Figura 2C) se caracterizan por contener tres o más capas de cableado impreso conectadas a través de orificios metálicos. Su diseño complejo permite emplearlas en la fabricación de equipos médicos, sistemas satelitales y computadoras.

Los tipos de PCBs hasta ahora descritos tienen en común que su sustrato es rígido para evitar la deformación y su mal funcionamiento. Por otra parte, las PCBs flexibles (Figura 2D), están construidas por una capa suave de material aislante, generalmente plástico en

donde se intercalan placas de cobre. Gracias a su capacidad de deformación son utilizadas en dispositivos con formas complejas.

Finalmente, las tarjetas de circuito impreso rígido-flexible (Figura 2E), son una combinación de PCB multicapa y PCB flexible, es decir, tienen un arreglo mixto. Este arreglo proporciona mayor durabilidad de la tarjeta, y en caso de que el espacio o el peso del dispositivo sea una de las preocupaciones principales, este tipo de PCB es la más utilizada y se puede encontrar principalmente en cámaras digitales y teléfonos celulares.

Con base en lo anterior, la recuperación de metales contenidos en las tarjetas de circuito impreso se ha convertido en una problemática, porque las diferentes formas y capas que las constituyen impactan de manera significativa en el tratamiento. Por ejemplo, Alzate (2017), demostró experimentalmente a través de un análisis morfológico (Figura 3) la distribución de algunos metales (Ni, Fe, Au, Sn y Cu) en tres tipos de desecho: tarjetas de circuito impreso de computadora (Figura 3A), procesadores electrónicos (Figura 3B), pines y contactos (Figura 3C). Por la manera en cómo se encontraron distribuidos los metales, en esta investigación se sugiere la posibilidad de realizar procedimientos que permitan separar inicialmente a los metales base y después enfocarse en la obtención de los preciosos.

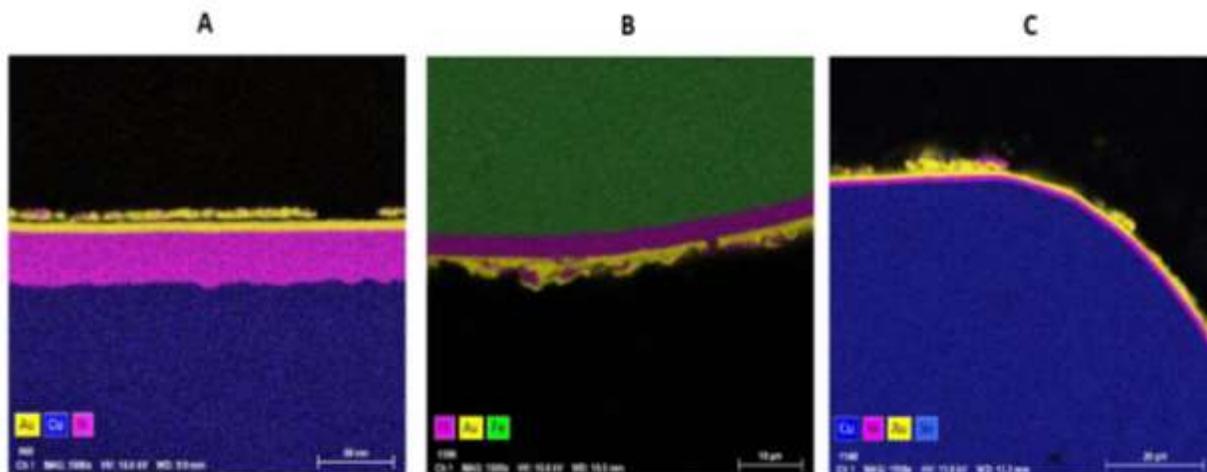


Figura 3. Mapeo por Microscopía Electrónica de Barrido (SEM). **A:** tarjetas de circuito impreso de computadora. **B:** procesadores electrónicos. **C:** pines y contactos electrónicos (Alzate, 2017).

Por lo anterior, ha sido necesario implementar métodos de pretratamiento para lograr remover capas y separar a los metales del resto de los materiales. Comúnmente, estos procedimientos se clasifican en dos: pretratamientos físico-mecánicos y pretratamientos químicos.

1.2.1 Pretratamientos físico-mecánicos de las PCBs

Los métodos físico-mecánicos son usados generalmente para llevar a cabo la separación de los materiales metálicos de los no metálicos. Estos tratamientos, se pueden realizar mediante dos vías: desmantelamiento de la tarjeta de circuito impreso y trituración. El desmantelamiento, suele clasificarse en selectivo y simultáneo. El selectivo consiste en localizar cada una de las partes que conforman la PCB y desensamblarlas individualmente sin dañarlas. Mientras que el desmantelamiento simultáneo recurre a técnicas de calentamiento, donde la tarjeta se introduce en un horno ($\approx 183^{\circ}\text{C}$) para deshacerse de las soldaduras (formadas principalmente de Sn y Pb) y después, identificar-catalogar los diferentes componentes. Este método sigue el patrón “evacuar y ordenar”, caracterizado por su alta eficiencia, pero existe un alto riesgo de dañar a los componentes (Kaya, 2016).

El segundo método, consiste en triturar las PCBs una vez que se retiran del aparato electrónico. Este tratamiento permite que se libere de forma efectiva el material metálico, plástico, fibra de vidrio y resinas. Comúnmente, se emplean máquinas mecánicas de uso en la industria minera: molinos de martillos, trituradoras rotativas, de disco, de cizalla, entre otras. Este pretratamiento ha resultado benéfico desde el punto de vista energético y permite tener una primera separación una vez que el material es expulsado de la trituradora (Kaya, 2016; Li et al., 2018).

Generalmente, a este pretratamiento se acoplan otras técnicas, por ejemplo, la separación magnética, que tiene como objetivo remover el material ferromagnético contenido. En este tipo de separación se ha logrado retirar hasta un 80% de hierro. Sin embargo, una baja eficiencia, debido al campo magnético empleado, conlleva a la pérdida de materiales no ferrosos porque las partículas pueden formar aglomerados. En otros casos, se emplea la denominada separación por gravedad, donde se hace uso de un factor externo, como el flujo de fluidos (agua o aire) y se aprovecha la diferencia de densidad, para llevar a cabo la separación; la cual, no solo depende de la densidad de los componentes, sino también del tamaño de partícula que, para estandarizarlo, se recurre a técnicas de cribado o tamizado (Hadi et al., 2015).

1.2.2 Pretratamientos químicos de las PCBs

Estos procedimientos hacen uso de agentes reactivos para disolver soldaduras, adhesivos, resinas y capas poliméricas que, no se separaron del todo en el pretratamiento físico y en la mayoría de los casos, recubren al material metálico. Entre los reactivos más utilizados se encuentran el hidróxido de sodio concentrado (NaOH, 10 M) para las soldaduras, aunque también es empleado el ácido metasulfónico ($\text{CH}_3\text{SO}_3\text{H}$) combinado con peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Para el tratamiento de resinas se utilizan algunos solventes orgánicos como el dimetilsulfóxido ($\text{C}_2\text{H}_6\text{OS}$, DMS), tetrafluoroborato de 1-butil-3-metilimidazolio ($[\text{EMM}^+][\text{BF}_4^-]$) y dimetilformamida ($\text{C}_2\text{H}_5\text{NO}$, DMF) (Li et al., 2018).

Una vez que el material es pretratado, ya sea física o químicamente, puede seguir dos rutas para continuar su procesamiento. La primera corresponde a los procesos pirometalúrgicos, y la segunda, a los procesos hidrometalúrgicos. Los métodos pirometalúrgicos, consisten básicamente en fundir el desecho en hornos que operan a temperaturas superiores a los 950°C . Estos procesos son ideales para el tratamiento de materiales relativamente puros. Sin embargo, debido a las temperaturas de operación, se da lugar a la producción de gases contaminantes como dióxido de azufre (SO_2), bifenilos polibromados (PBBs), dioxinas polihalogenadas (PCDDs) y dibenzofuranos (PCDFs) (Perkins et al., 2014). Además, el producto suele obtenerse como una mezcla de metales que, posteriormente deben separarse. Como una alternativa, se encuentran los procesos hidrometalúrgicos, los cuales se caracterizan por el uso de medios acuosos. Estos procesos suelen presentar mayor selectividad y lograr un alto grado de separación mediante las reacciones químicas, así como la posibilidad de tratar materiales pobres o marginales. Aunque los tiempos de operación son largos (horas o días), estos métodos resultan menos contaminantes comparados con los pirometalúrgicos (Free, 2013). Por lo anterior, en este trabajo se hará hincapié solamente en la ruta hidrometalúrgica.

1.3 Procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de metales base y preciosos contenidos en la basura electrónica procedente de tarjetas de circuito impreso de teléfonos celulares (EWPCB)

Los procesos hidrometalúrgicos se componen de dos operaciones unitarias principales: lixiviación y recuperación (generalmente, electrólisis en el caso de metales base, cementación para metales preciosos y precipitación para tierras raras) (Sethurajan et al., 2019). Por lo tanto, es posible que a través de un tren de separación (Figura 4) se logre la obtención de los distintos metales presentes en la basura electrónica, y de esta manera, no solo aprovechar al máximo el residuo, también, separar aquellos metales que, debido a su composición, imposibiliten la recuperación directa de otros.

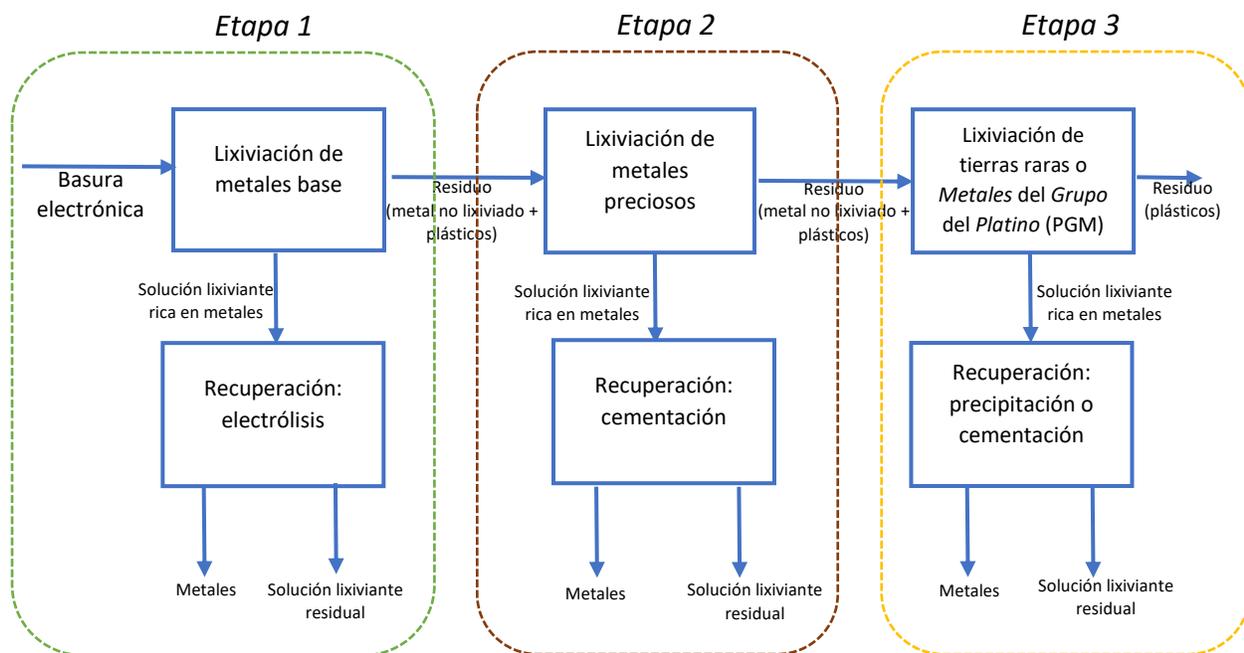


Figura 4. Tratamiento hidrometalúrgico para la recuperación de metales contenidos en la basura electrónica.

En este apartado se presentan los distintos métodos de tratamiento de la basura electrónica procedente de las tarjetas de circuito impreso de teléfonos celulares, mejor conocida como EWPCB (*Electronic Waste Printed Circuit Boards*), caracterizada por concentrar a los metales preciosos. Aunque también contienen en mayor proporción metales base que deben ser extraídos en una primera etapa.

1.3.1 Disolución y recuperación de metales base

Los ácidos inorgánicos sulfúrico (H_2SO_4), nítrico (HNO_3) y clorhídrico (HCl), son los reactivos que se han utilizado tradicionalmente como agentes lixiviantes de Cu, Zn, Sn, Fe, Ni, Pb y Al. El uso de estos ácidos se debe principalmente a su bajo costo y que el tiempo de reacción es relativamente corto (Jadhav y Hocheng, 2015).

Específicamente, en el tratamiento de EWPCB los estudios se han centrado en la recuperación de cobre (por ser un material mayoritario y con múltiples usos), donde el H_2SO_4 es el agente lixiviante por excelencia debido a la elevada solubilidad que presenta con el ion Cu^{2+} (Cui y Zhang, 2008). Para garantizar una extracción completa del metal, estos procesos necesitan operar a temperaturas superiores a los 100°C . Sin embargo, aunque el porcentaje de extracción de cobre es $\approx 100\%$, también se ha registrado la presencia de Ni, Fe y Zn ($>60\%$) en las soluciones lixiviantes (Kumari et al., 2016).

En otros casos, se ha empleado el uso de diversos oxidantes como oxígeno (O_2), ozono (O_3), sulfato férrico ($\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$) y se ha logrado llevar a cabo los procesos a temperatura ambiente. Sin embargo, el empleo de estos reactivos no ha demostrado viabilidad económica. Es por ello, que el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) ha tomado mayor relevancia por ser considerado un agente oxidante “limpio”, ya que al descomponerse sus principales productos son agua y oxígeno, por lo cual también se considera un reactivo seguro. Además, en medio ácido el H_2O_2 muestra mejor capacidad oxidante comparado con otros reactivos como dióxido de cloro (ClO_2) y permanganato de potasio (KMnO_4), que también se han utilizado en procesos de lixiviación (Wang et al., 2016).

Birloaga et al., (2014), emplearon $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ con un enfoque especial en un pretratamiento que permitiera la “remoción” de metales base durante varios ciclos de lixiviación y posteriormente, se enfocaron en la recuperación de oro. El sistema propuesto permitió la extracción de 99% Cu, 80% Al, 76% Fe, 80% Sn, 97% Zn, 87% Ni y 2%Pb al término del tercer ciclo. En esta investigación, se determinó que el alto contenido de cobre impacta directamente en el consumo del oxidante. Por lo tanto, fue importante una serie de adiciones de H_2O_2 a lo largo de la lixiviación en los diferentes ciclos.

Por otro lado, Yin et al., (2014), realizaron un estudio que demostró que las sustancias que conforman a los retardantes de flama (FR, por sus siglas en inglés), sustratos presentes en los EWPCB, también pueden provocar el consumo de reactivos, porque forman productos secundarios con los agentes lixiviantes. En el estudio propuesto por Yin et al., (2014), se

analizó el efecto del Tetrabromobisfenol A ($C_{15}H_{12}Br_4O_2$, TBBPA) con H_2SO_4 , HNO_3 y HCl . Se determinó que con HNO_3 y H_2SO_4 se generan bromonitrofenoles y bromofenoles, respectivamente. Estas reacciones secundarias minimizan la eficiencia en la lixiviación de los metales y generan sustancias tóxicas (Valix et al., 2017).

1.3.2 Métodos alternativos para la recuperación de cobre

El empleo de los ácidos orgánicos es un método químico no convencional, pero se ha demostrado que con ello es posible la formación de complejos con ciertos metales (Biswas y Mulaba-Bafubiandi, 2016). Actualmente, Verma y Hait, (2019), establecieron que se lleva cabo la extracción de cobre contenido en residuos electrónicos con ácido dietiletriaminopentaacético ($C_{14}H_{23}N_3O_{10}$, DTPA). Estos autores lograron una recuperación de 97% Cu, a un pH=9, $T=50^\circ C$ en 4.5 días; donde además de cobre también fueron lixiviados zinc y níquel (>99%). Concluida la etapa de lixiviación, la recuperación se llevó a cabo mediante precipitación. Para la obtención del cobre se utilizó una solución básica (pH 11-12) de hidróxido de calcio ($Ca(OH)_2$), la precipitación de Zn se realizó con una solución de amoníaco a pH=11 y se empleó una solución de hidróxido de hierro (II) ($Fe(OH)_2$) a pH=5.5 para la precipitación de Ni. En esta segunda etapa se recuperó 99% Cu y >95% de Ni y Zn. Esta metodología garantizó altos porcentajes de extracción, sin embargo, se tiene una desventaja por el tiempo y la complejidad del procesamiento.

El ácido etilendiaminotetraacético ($C_{10}H_{16}N_2O_8$, EDTA), también ha sido empleado en el tratamiento de tarjetas de circuito impreso. Jadhao et al., (2016), reportaron un porcentaje de extracción de cobre de 84% de Cu en 3 h de lixiviación con un sistema a pH=7 y una $T=100^\circ C$. Este complejante posee gran estabilidad con cobre ($\log K=18.7$), lo que impacta directamente en el potencial de óxido reducción (ORP) y podría dificultar el proceso de reducción en la etapa de electrólisis. Por tal motivo, es conveniente emplear complejantes con una estabilidad media.

Anteriormente, Saidan et al., (2012), plantearon una metodología enfocada a la extracción de cobre donde fueron analizados cuatro ácidos orgánicos: cítrico ($C_6H_8O_7$), láctico ($C_3H_6O_3$), málico ($C_4H_6O_5$) y oxálico ($C_2H_2O_4$). Se estudió el efecto del pH (1.0, 1.75 y 2.0) y la temperatura (70 y $90^\circ C$). En este estudio se demostró que la complejación de los ácidos orgánicos se logró con valores de pH entre 1.75 y <2.0. Además, se observó que con pH=2 el ácido oxálico propició la precipitación de cobre. Mientras que, el ácido cítrico mostró ser el mejor agente lixivante, con una extracción 94% Cu a pH=1.7, $T=90^\circ C$ y 33 h de proceso.

Por otro lado, Valix et al., (2017), demostraron que las resinas epóxicas que están presentes en los desechos electrónicos pueden descomponerse (despolimerización) en presencia de ácido cítrico y promover la precipitación de cobre. La despolimerización conduce a la formación de una carga superficial negativa y a la liberación de un grupo amino, los cuales promueven la adsorción de cobre en la superficie de la resina. Esta adsorción conlleva a la formación de compuestos de coordinación Cu-Cit y dependiendo de las condiciones del sistema (pH y temperatura) estos compuestos pueden ser solubles o insolubles. El estudio comprendió el análisis del efecto de la temperatura (30 a 90°) y el pH (1.8 a 3.0), y se determinó que los precipitados se favorecen principalmente cuando los valores de pH se encuentran por debajo de 3. También, la concentración de ácido cítrico empleada (0.35 M) resultó insuficiente para complejar a cobre (especies solubles), debido a que el metal constituía $\approx 50\%$ de la muestra. Por otro lado, las temperaturas pudieron haber destruido el mismo citrato.

Por otro lado, Torres y Lapidus, (2017), desarrollaron un procedimiento para la recuperación de Cu, Fe y Pb, utilizando citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Cit) y H_2O_2 como oxidante. En este trabajo, se reportaron extracciones de 71% Cu 83% Fe y 94% Pb a pH=4.5, 6 h y temperatura ambiente. Una vez concluida la etapa de lixiviación, se llevó a cabo la electrorecuperación mediante una electrólisis directa durante 3 h, y se obtuvo un depósito con una pureza de 77% Cu, aunque también se observó Fe y Pb (17% Fe y 6% Pb).

Por lo anterior, el ácido cítrico y sus derivados resultan ser una opción viable en el tratamiento de los EWPCB. Lo anterior puede deberse a que este ácido es soluble en agua (1650 g/L a 25°C) y al disociarse permite que sus diferentes especies (Figura 5) puedan coordinarse con los metales presentes en solución (Poerwono et al., 2001). Además, es un lixiviante no corrosivo, ambientalmente amigable y se ha demostrado que es posible llevar a cabo la lixiviación a temperatura ambiente.

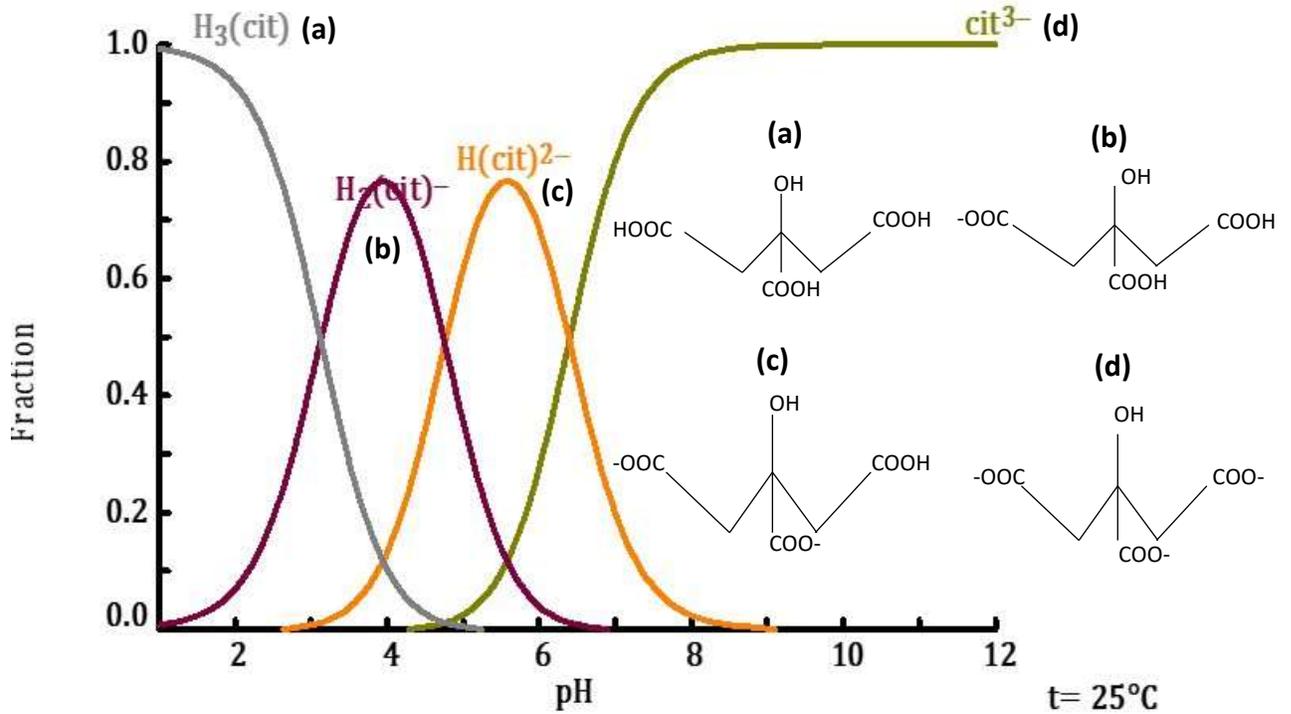
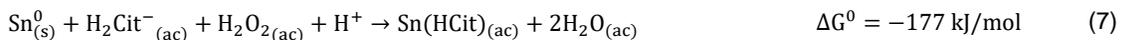
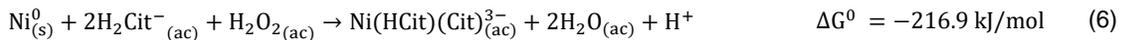
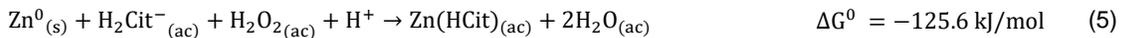
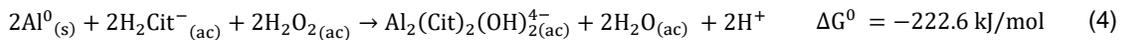
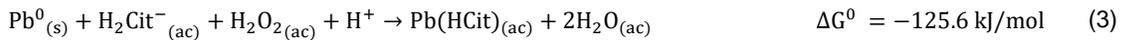
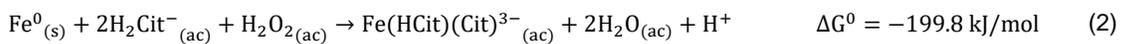
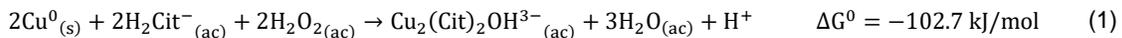


Figura 5. Diagrama de distribución de especies del ácido cítrico. Diagrama elaborado con el software MEDUSA®.

Con el sistema propuesto por Torres y Lapidus (2017), se demostró que el Cit fue capaz de coordinar a Cu, Fe y Pb. Sin embargo, la especie H_2Cit^- en el intervalo de pH estudiado por estos autores, compleja a un número diverso de metales presentes en los residuos electrónicos, por ejemplo, Al, Zn, Ni y Sn:



Con base en lo anterior, se establece que la falta de selectividad en la lixiviación puede impactar negativamente en la pureza de los productos e imposibilitar el reúso de las soluciones en distintos ciclos del proceso. Una manera de contrarrestar estos problemas es incorporar agentes enmascarantes en el sistema de lixiviación. La función de los agentes enmascarantes radica en coordinar específicamente a ciertos metales, formando complejos

estables (solubles o insolubles), permitiendo la recuperación de otros selectivamente. La elección de los agentes enmascarantes se determina con base en diversos criterios (Apéndice A), que establecen la afinidad que tienen las especies para coordinarse (Burriel et al., 1952).

Por otro lado, estudios preliminares (Segura, 2018), han demostrado que incorporar agentes enmascarantes en soluciones de citrato para la lixiviación de cobre (contenido en basura electrónica), beneficia la selectividad del metal y es posible precipitar otros metales como hierro y plomo. Aspectos relevantes correspondientes a los estudios preliminares se describen en el Apéndice B.

1.3.3 Recuperación de metales preciosos

Desde hace más de 100 años se utilizan soluciones cianuradas (CN^-). Este agente lixivante forma complejos solubles con el oro ($\text{Au}(\text{CN}^-)_2$) a valores de $\text{pH} \approx 10.5$; cuando el valor de pH se modifica ligeramente (≤ 8.5), el cianuro puede encontrarse como ácido cianhídrico (HCN) y tiende a volatilizarse. Por lo tanto, el proceso no resulta práctico ni seguro (Akcil et al., 2015). Otro método tradicional es el uso de agua regia (mezcla de HCl y HNO_3), la que garantiza una extracción de oro elevada (97%). Sin embargo, puede lixiviar de forma no selectiva a otros metales y es considerado un medio sumamente agresivo y tóxico (Zhang y Xu, 2016).

Por lo anterior, se ha recurrido a la búsqueda de otros agentes lixiviantes. Entre ellos se ha propuesto el uso de tiosulfato ($\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$) (Kononova et al., 2007). El tiosulfato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{S}_2\text{O}_3$), en presencia de Cu^{2+} y NH_3 beneficia la extracción de los metales preciosos, pero, si hay presencia de cobre en el sistema, éste contribuye a la descomposición del tiosulfato, por lo que la concentración del metal debe encontrarse entre 30 y 120 mg/L. Además, la presencia del amoniaco es necesaria para la estabilización del cobre en solución, pero se requiere operar en equipos cerrados para no generar emisiones gaseosas (Marsden y House, 2006; Petter et al., 2014).

Otro agente que se ha estudiado es el tiocianato (SCN^-), un compuesto de baja toxicidad en comparación con el CN^- . El tiocianato ha demostrado ser capaz de formar compuestos estables con el oro ($\text{Au}(\text{SCN})_2^-$, $\text{Au}(\text{SCN})_4^-$) en medio ácido ($\text{pH} 1.5-2.5$) con potenciales entre 0.6 y 0.7 V vs SHE (Azizitorghabeh et al., 2021). No obstante, este compuesto también

puede coordinarse con otros metales, por ejemplo, Fe, Cu, Ni, Sn y Al (Hannachi et al., 2019; Azizitorghabeh et al., 2021).

Otra alternativa es el uso de tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, Tu). Un compuesto organosulfurado de baja toxicidad y con la capacidad de formar complejos solubles con oro $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$ (Lee et al., 2011; Li et al., 2012; Birloaga et al., 2014). Este metal, se ha logrado extraer en porcentajes $\approx 99\%$ en medio ácido (pH 1-2), debido a que en medio alcalino la Tu no es estable (Zhang y Xu, 2016). Aunque, al igual que el tiosulfato de amonio, la tiourea puede descomponerse por la presencia de otras especies en la solución, como hierro y cobre, por ello requiere un control de concentración y pH (Calla et al., 2016).

En la constante búsqueda de mejorar las estrategias en la recuperación de estos metales, recientemente, Tuncuk (2019), propuso una metodología para la obtención de oro mediante el sistema $\text{I}_2\text{-H}_2\text{O}_2$, en donde, se promueve la formación del complejo AuI_2^- . En este trabajo se ha reportado $>90\%$ de oro extraído. El éxito de este proceso está relacionado con una fase previa de pretratamiento químico, centrada en una primera lixiviación de la muestra con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$. Sin embargo, en el sistema $\text{I}_2\text{-H}_2\text{O}_2$ se identificó un consumo elevado del oxidante y, aunado al costo de los reactivos, el escalamiento del proceso no podría ser factible.

Por otro lado, la etapa de recuperación del metal se lleva a cabo comúnmente mediante el proceso de cementación química. Este proceso consiste en precipitar a un metal contenido en una solución utilizando otro más electropositivo, es decir, un metal reductor, o bien, reductores químicos como hidracina (N_2H_4), aunque el uso de estos últimos no es aconsejable debido a su toxicidad (Sabah et al., 2018). En un medio de CN^- se utiliza polvo de zinc como metal reductor. Otro de los metales que puede emplearse es el aluminio, por ejemplo, en soluciones de Tu se tiene (Free, 2013):



Los procesos mostrados en este apartado y en el anterior, permiten establecer un proceso integral que involucre en primera instancia la recuperación de metales base, seguida de la recuperación de metales preciosos. Es evidente que los ácidos inorgánicos pueden solubilizar a una gran variedad de metales presentes en los EWPCB, sin embargo, éstos podrían afectar negativamente la etapa de recuperación. Sobre todo, porque los diferentes potenciales de reducción de las especies conllevarían a la obtención de un producto contaminado en la electrólisis, o bien, contribuyen a la degradación de los agentes

lixiviantes en la etapa que corresponde a la recuperación de los preciosos. Además, si se tiene como objetivo escalar estos procesos a nivel planta piloto o industrial, el uso de las soluciones a base de ácidos inorgánicos trae consigo problemas de corrosión en los equipos, que sería una desventaja desde el punto de vista ingenieril. Es por ello, que se han implementado nuevos métodos, como el que se plantea en este trabajo, con el objetivo de contrarrestar estas problemáticas, principalmente en la primera etapa del proceso.

1.4 Planteamiento del problema y propuesta del proyecto de investigación

Es posible llevar a cabo la extracción y recuperación de cobre y oro contenidos en los EWPCB mediante el uso de ácidos orgánicos y compuestos organosulfurados respectivamente, para sustituir a los reactivos tradicionales (ácidos inorgánicos y soluciones cianuradas). Sin embargo, estos agentes no solo forman complejos estables con cobre y oro, también con otros metales presentes en los EWPCB, ocasionando bajas eficiencias en la electrorecuperación y resultando en un producto con estándares de pureza no aceptables, que dificulta su introducción al mercado. Además, la presencia de estos iones metálicos en la solución puede acelerar la degradación de los agentes oxidantes y lixiviantes.

Por otro lado, el agua es indispensable en los métodos hidrometalúrgicos, por lo que este recurso debe ser aprovechado al máximo. De lo contrario, en la mayoría de los procesos existentes, las soluciones residuales son desechadas a efluentes, contribuyendo en la contaminación de suelo y agua.

Con base en lo anterior, en este trabajo se propone el desarrollo de una metodología que permita la extracción selectiva de oro y cobre. Para lograrlo, se emplearán agentes enmascarantes (Apéndice A y B) en la etapa de lixiviación, cuya finalidad es la formación selectiva de especies sólidas con ciertos metales presentes en el sistema. De esta manera, se podrá impedir que reacciones químicas secundarias se lleven a cabo, y con ello, se logrará la extracción de los metales de interés. Además, se evitará la degradación de las especies reactivas.

Se ha reportado que los aniones derivados del fósforo (iones fosfato (PO_4^{3-}) y pirofosfato ($\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$)), así como el ión carbonato (CO_3^{2-}) pueden ser considerados enmascarantes de metales como Fe, Pb y Sn (Burriel et al., 1952; Lothenbach et al., 1999). Un estudio previo (Segura, 2018), demostró que es posible precipitar a Fe y Pb (contenidos en soluciones lixiviantes a base de citrato de sodio) con mayor eficacia con el uso de PO_4^{3-} .

Además, el fosfato es considerado un “inhibidor verde” debido a que no es contaminante, tiene bajo costo y alta disponibilidad en el mercado (Lipiar et al., 2019).

En este trabajo se proponen dos etapas de procesamiento. La primera, enfocada en la extracción y recuperación de cobre, mediante el uso de soluciones a base citrato de sodio, el ión fosfato como enmascarante y peróxido de hidrógeno como oxidante ($\text{Cit-PO}_4^{3-}\text{-H}_2\text{O}_2$). Se tiene especial interés en evaluar distintos ciclos lixiviación-electrorecuperación, permitiendo así la recirculación de las soluciones lixiviantes al proceso, para minimizar el uso de reactivos en cada ciclo y maximizar el aprovechamiento del agua. La segunda etapa del proceso tiene como objetivo la recuperación de oro. El estudio se enfoca en el análisis de dos sistemas de lixiviación: tiourea-oxalato-peróxido de hidrógeno ($\text{Tu-Ox-H}_2\text{O}_2$) y tiourea-tiocianato-peróxido de hidrógeno ($\text{Tu-SCN-H}_2\text{O}_2$) y proponer una ruta de procesamiento para la recuperación del metal una vez lixiviado. Finalmente, en ambas etapas del proceso, los métodos de pretratamiento físicos elegidos serán importantes para garantizar una separación adecuada de los distintos materiales, concentrar a los metales y minimizar en lo posible su pérdida. En la Figura 6, se muestra el diagrama de flujo general del proceso propuesto. En el Capítulo 2 se detallan las condiciones experimentales de cada una de las etapas que lo conforman.

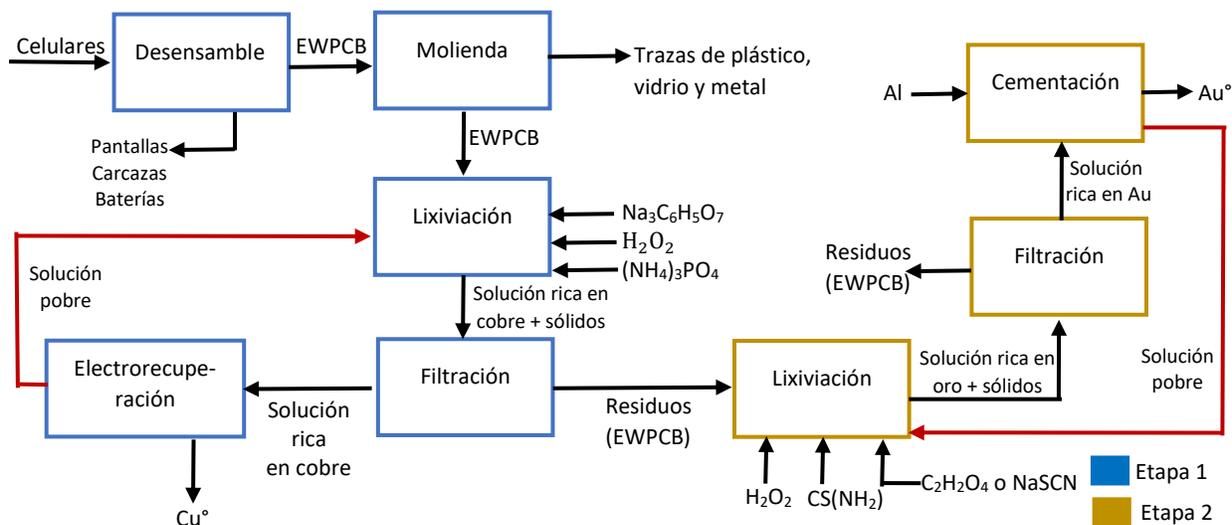


Figura 6. Diagrama de flujo general del proceso propuesto para la recuperación de Cu y Au.

Como materia prima se usará EWPCB, que además de concentrar a la mayor cantidad de metales (como se describió en los apartados anteriores), éstos no se encuentran en forma aislada, sino que están presentes como aleaciones o como un conjunto metal-plástico, y se encuentran distribuidos en una PCB del tipo rígida-flexible. Al ser un material complejo,

resulta de gran interés abordar este caso de estudio, permitiendo implementar esta metodología en el tratamiento de otro tipo de basura electrónica, cuyo enfoque no solo sea la recuperación de metales con valor, sino también la separación de metales contaminantes.

1.5 Preguntas de investigación

¿Será posible que la adición de agentes enmascarantes a la solución lixiviante garanticen una extracción selectiva de los metales de interés?

En el caso de que no sea posible restringir la co-disolución de metales no deseados, ¿será posible encontrar agentes enmascarantes que garanticen su permanencia en la solución, no contaminando el producto de alta pureza?

1.6 Objetivos

1.6.1 Objetivo general

Desarrollar una metodología hidrometalúrgica que permita la recuperación de metales base y preciosos contenidos en basura electrónica, específicamente teléfonos celulares, implementando procedimientos selectivos basados en complejación química para modificar la solubilidad de cada metal.

1.6.2 Objetivos específicos

- Establecer el método de separación física para concentrar los metales de interés del lote de residuos electrónicos.
- Determinar las mejores condiciones (agente enmascarante, concentración de reactivos, pH, potencial, temperatura y relación sólido-líquido) en cada etapa de lixiviación para favorecer la selectividad hacia los metales base o preciosos, garantizando así la obtención de productos con un grado de pureza aceptable.
- Analizar la posible descomposición de los agentes lixiviantes y agente oxidante en la recuperación tanto de cobre como del oro.
- Establecer los parámetros experimentales como densidad de corriente y tiempo de operación en la electrólisis de cobre.
- Estudiar el efecto de la recirculación de las soluciones lixiviantes en los subsecuentes ciclos del proceso.

Capítulo 2. Metodología

En este capítulo se describen los materiales, procedimientos (teóricos y experimentales) y técnicas de análisis empleados en la recuperación de cobre y oro de un lote de EWPCB.

2.1 Materiales y técnicas

El material empleado para los ensayos experimentales consistió en un lote de 800 teléfonos celulares de diferentes marcas y modelos. Todas las soluciones fueron preparadas con agua desionizada (Millipore Milli-Q) y reactivos grado analítico marca MEYER^(R): citrato de sodio dihidratado ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, Cit), fosfato de amonio dibásico ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$), peróxido de hidrógeno (30% w/v), tiourea ($\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, Tu), ácido oxálico dihidratado ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, Ox), tiocianato de sodio (NaSCN , SCN). El ajuste de pH se realizó con ácido nítrico (HNO_3 , 68-70%) y ácido cítrico anhidro ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 1.0 M.

El sistema de lixiviación consistió en un reactor de 500 mL de capacidad marca Pyrex. Dentro de éste se colocaron dos electrodos para monitorear el pH y ORP (HANNA Instruments: HI4112). Se utilizó un electrodo de Ag/AgCl saturado, pero en este trabajo los valores se reportan con referencia al electrodo estándar de hidrógeno (SHE). Para la etapa de electrólisis se utilizó una celda de 250 mL de capacidad Pyrex, y los electrodos consistieron en una barra de grafito como ánodo y una placa de titanio grado industrial como cátodo.

Las muestras procedentes de la etapa de lixiviación y electrólisis fueron analizadas mediante Espectrometría de Absorción Atómica (AAS, Varian SpectrAA 220FS) y Espectrometría de Emisión Atómica de Plasma inducido por Microondas MP-AES (Agilent 4210 MP-AES). Las curvas de calibración para el análisis fueron construidas por estándares grado analítico (HYCEL).

Los depósitos de cobre fueron analizados mediante Difracción de Rayos X, Difractómetro: SIEMENS-D500 (40 kV y 35 mA). Se utilizó 1 g de muestra pulverizada, los análisis se realizaron con el método Bragg-Brentano con radiación monocromática ($\text{Cu-K}\alpha$ $\lambda=1.54 \text{ \AA}$), paso de 0.02° en el intervalo $4^\circ \geq 2\theta \geq 70^\circ$.

Las condiciones experimentales para la etapa de lixiviación se establecieron mediante un estudio teórico, basado en el análisis termodinámico de los diferentes sistemas. Para ello se empleó el Software MEDUSA[®] (Eriksson, 1979; Puigdomenech, 2004) y las constantes

de equilibrio reportadas en la base de datos NIST (*National Institute of Standards and Technology*) (NIST, 2004) y bibliografía adicional (Apartado 2.3).

2.2 Pretratamiento físico y análisis químico del lote de EWPCB

Los teléfonos celulares se desmantelaron manualmente y se retiró la carcasa, pantalla, batería y las PCBs. Las tarjetas se trituraron en un molino de martillos (Schutte-Butalo, W Series Laboratory Scale Industrial Hammer Mill) que operó a 1500 rpm con abertura de 6 mm; el tiempo de operación fue de una hora por kilogramo de tarjetas. Debido a la cantidad de material plástico en la muestra, éste fue parcialmente retirado mediante un método de flotación simple (float-sink). Posteriormente, se realizó una clasificación granulométrica, del material, el cual se hizo pasar completamente seco en un tamiz mecánico (Tyler series) y se obtuvo una clasificación con cinco tamaños de partícula: >500 μm , 500-250 μm , 250-150 μm , 150-75 μm , y <75 μm .

Se realizó digestión por triplicado con agua regia ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1 v/v) de los EWPCB de cada fracción (0.1 g) hasta la temperatura de ebullición, manteniendo una agitación mecánica constante (200 rpm) durante 3h. Posteriormente, se dejó enfriar la solución a temperatura ambiente, se filtró y se diluyó hasta 100 mL con agua desionizada (Millipore Milli-Q). Finalmente, se realizó la cuantificación del contenido metálico mediante AAS y MP-AES.

2.3 Planteamiento de las condiciones experimentales: construcción de los diagramas termodinámicos

Los diagramas de zonas de predominio de tipo Pourbaix y los diagramas de distribución de especies que se presentan a lo largo de este documento fueron construidos mediante el software MEDUSA[®], con los datos termodinámicos que proporciona el *National Institute of Standards and Technology* y datos reportados por diversos autores (ver Apéndice C).

Para establecer teóricamente las condiciones experimentales, los diagramas se construyeron considerando una proporción sólido/líquido de 100 g de residuo por litro de solución, con 1.0 M Cit y 0.5 M PO_4^{3-} (primer sistema) y, 0.1 M Tu, 1.2 M Ox, o 0.1 M SCN (segundo sistema). Se consideró la composición del lote de EWPCB que resultó del análisis químico (Tabla 2). Los datos de la Tabla 2 corresponden a los tamaños de partícula >500

μm y $<75 \mu\text{m}$ donde la composición de cobre y oro, respectivamente, fue mayor en comparación con el resto de las fracciones (su composición se muestra en el Apéndice D).

Tabla 2. Contenido metálico promedio de los EWPCB ($>500 \mu\text{m}$ y $<75 \mu\text{m}$).

Metal	Cu	Fe	Sn	Ni	Zn	Al	Pb	Ag	Au*
$>500 \mu\text{m}$									
(kg/t)	535 ± 6.14	57 ± 22	28 ± 1.94	22 ± 3.00	13 ± 0.01	11 ± 0.85	1.50 ± 0.29	----	----
$<75 \mu\text{m}$									
(kg/t)	58 ± 0.84	55 ± 0.28	22 ± 1.47	4.4 ± 0.04	14 ± 0.17	32 ± 0.12	2.9 ± 0.1	1.0 ± 0.4	200 ± 0.33

*g/t

La fracción de EWPCB con un tamaño de partícula de $>500 \mu\text{m}$ se consideró en este estudio a pesar de no contener oro por dos razones: en la primera etapa del proceso se pretende la recuperación de cobre, por lo que es de importancia optar por la fracción que lo tenga en mayor proporción y, una vez que se analicen las condiciones experimentales para esta primera etapa, se lograrán identificar aquellas que limiten la solubilidad de éste y otros metales, que también se encuentran presentes y podrían contribuir a la no selectividad del proceso. Se empleó la fracción $<75 \mu\text{m}$ por ser el lote donde se concentró el oro, y la cual, estará sujeta a la primera etapa del proceso (extracción de cobre).

2.4 Ensayos experimentales

En este apartado se describe en primer lugar la metodología experimental relacionada a la etapa uno del proceso (recuperación de cobre) y, posteriormente la correspondiente a la obtención de oro.

2.4.1 Pruebas de lixiviación y electrólisis para la recuperación de cobre

Para las pruebas de lixiviación se prepararon soluciones de citrato de sodio (Cit, $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$, grado analítico) 1.0 y 1.2 M, utilizando agua desionizada (Millipore Milli-Q); se agregó 0.5 M fosfato de amonio ($(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$) y se ajustó el pH a 4.5 (con ácido nítrico), el valor de pH

se estableció de acuerdo con el análisis termodinámico descrito en el Apartado 3.1. Como agente oxidante se utilizó peróxido de hidrógeno (30% w/v H_2O_2), dosificando 0.2 M cada hora a lo largo del proceso, debido a su consumo por las reacciones químicas involucradas. Las pruebas se llevaron a cabo considerando diferentes proporciones de residuos electrónicos por litro de solución lixivante (S:L): 100, 75 y 60 g/L. El tiempo de lixiviación fue de 6 h a temperatura ambiente y se mantuvo una agitación magnética constante (600 rpm), el sistema utilizado se muestra en la Figura 7.

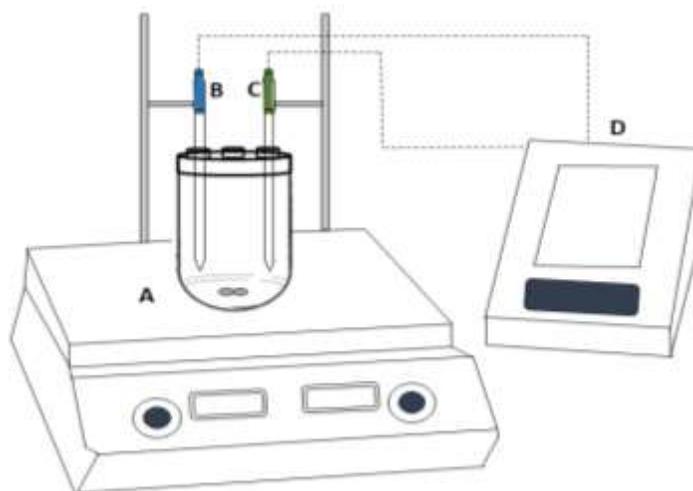


Figura 7. Sistema empleado en las pruebas de lixiviación. **A:** agitación magnética, **B:** electrodo de vidrio ORP (Ag/AgCl: HANNA ® Instruments), **C:** electrodo de vidrio pH (HANNA ® Instruments), **D:** potenciómetro digital HANNA ® Instruments: HI4112.

Una vez finalizada la lixiviación, se separó el licor del material sólido mediante filtración a vacío y se realizó digestión de los sólidos filtrados ($\text{HCl}:\text{HNO}_3$ 3:1 v/v); las muestras fueron analizadas a través de AAS para realizar los balances metalúrgicos. Posteriormente, el licor resultante de esta primera etapa fue sometido a una electrólisis directa (Figura 8), donde se empleó una fuente de alimentación BK Precision 1785B. Se utilizó como cátodo una placa de titanio grado industrial y como ánodo una barra de grafito.

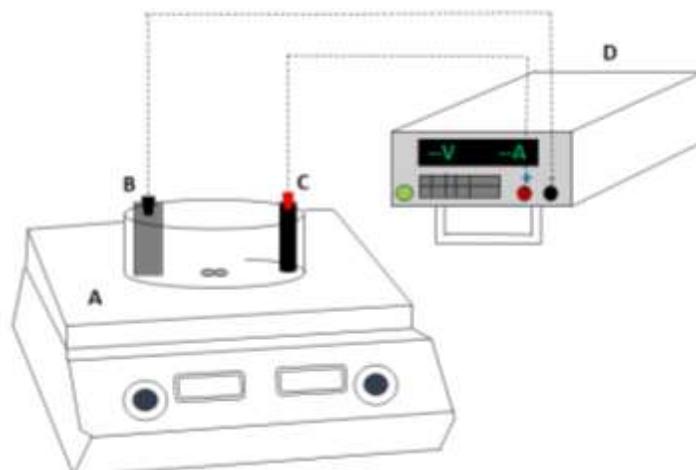


Figura 8. Sistema de electrólisis. **A:** agitación magnética, **B:** placa de titanio (cátodo), **C:** barra de grafito (ánodo), **D:** fuente de alimentación BK Precision 1785B.

El cátodo y ánodo fueron pulidos con papel abrasivo (número 500) y enjuagados con acetona antes de cada prueba. El área expuesta fue de 23.2 cm^2 , se aplicó una densidad de corriente de 150 A/m^2 durante 6 y 12 horas, manteniendo una agitación magnética de 60 rpm. Una vez concluida la electrólisis, la solución se puso en contacto con un nuevo lote de residuos electrónicos (manteniendo la relación S:L) para iniciar un nuevo ciclo, sin adición de Cit y $((\text{NH}_4)_3\text{PO}_4)$, solamente dosificando la misma cantidad de H_2O_2 . A lo largo del proceso se realizaron adiciones de ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$) 1.0 M (mediante goteo) con la finalidad de mantener la capacidad amortiguadora del Cit al pH seleccionado. Al concluir la etapa de lixiviación, nuevamente el licor resultante fue sometido a electrólisis, bajo las mismas condiciones que el primer ciclo. El proceso lixiviación-electrólisis se realizó dos veces (dos ciclos).

2.4.2 Pruebas de lixiviación para la extracción de oro

El lote de EWPCB empleado en las pruebas para la lixiviación de oro fue pretratado químicamente con soluciones de Cit y $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$; posterior al pretratamiento, se llevó a cabo la lixiviación con soluciones de tiourea (Tu, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$). A continuación, se describen ambas etapas.

2.4.2.1 Pretratamiento de la muestra con soluciones de citrato de sodio

En las pruebas experimentales se consideró una relación S:L de 100 g EWPCB/L, empleando la fracción de menor tamaño de partícula ($<75 \mu\text{m}$). Se prepararon soluciones 1.2 M de $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ utilizando agua desionizada (Millipore Milli-Q); se agregó 0.5 M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ y se ajustó el pH a 4.0. El tiempo de lixiviación fue de 6 h, a temperatura ambiente y con adiciones de H_2O_2 (30% w/v H_2O_2) cada hora durante el proceso, con base en estudios previos realizados por Segura, (2018), y se mantuvo una agitación magnética constante de 600 rpm. Una vez concluida la etapa, la solución se filtró a vacío y los sólidos se dejaron secar para su posterior lixiviación con soluciones de tiourea.

2.4.2.2 Pruebas de lixiviación con soluciones de tiourea

Se empleó el material sólido procedente de la etapa de pretratamiento químico, el cual, se incorporó a una solución de 0.1 M de tiourea (Tu, $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$), adicionando 1.2 M de ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$) y, en otros casos, 0.1 M de tiocianato de sodio (NaSCN). El ajuste de pH (valores 2 o 3) se realizó con ácido nítrico (HNO_3). Al inicio de las pruebas se adicionó 0.2 M H_2O_2 (30% w/v H_2O_2) como oxidante. El tiempo de lixiviación fue de 60 minutos, todos los experimentos se llevaron a cabo a temperatura ambiente y con agitación magnética (600 rpm). En algunas pruebas se modificó el tipo de agitación, empleando agitación mecánica; además se incorporó el papel filtro en la solución de lixiviación, debido a la pérdida de material en el pretratamiento químico, la metodología se detalla en el Apéndice E. A lo largo de los experimentos se monitoreó el pH y ORP (electrodos HANNA ® Instruments). El sistema utilizado en la etapa de pretratamiento y en la lixiviación fue idéntico al que se observa en la Figura 7.

Capítulo 3. Discusión de resultados

3.1 Análisis Termodinámico

En la Figura 9 se muestran los diagramas de zonas de predominio del sistema M-Cit- PO_4^{3-} , con M: Cu, Fe, Pb y Sn, que fueron los metales principales considerados en este estudio. En el Apéndice F se muestran los diagramas correspondientes a los metales Al, Ni y Zn que también están contenidos en la muestra de EWPCB. En la Figura 9A, existe la formación de dos especies solubles de Cu en un intervalo de pH de 3.5 a 9. La primera ($\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{2-}$), se forma en medio ácido (pH 3.0 a 4) a partir de un potencial de 0.2 V (zona color café). La segunda ($\text{Cu}_2(\text{Cit})_2\text{OH}^{3-}$), predomina en valores de pH entre 4 y 9 y con potenciales superiores a 0.1 V (zona color verde). En condiciones sumamente ácidas (pH 2 a 3.5) y con un potencial superior a 0.2 V predomina el compuesto sólido $\text{Cu}_3(\text{PO})_{4(s)}$ (zona color azul). Por otro lado, a condiciones de pH=9 y hasta 14 (formación de óxidos de cobre, zona color naranja), no es posible llevar a cabo la disolución del metal en presencia de iones PO_4^{3-} .

En la Figura 9B, se muestra las zonas de predominio para las especies de Fe. Es posible observar la formación de $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}_{(s)}$ en un intervalo de pH entre 2 y 6.5 y a partir de 0.1 V (zona color azul). Con valores mayores a este potencial y en medio alcalino, se propicia la formación de otro sólido, $\text{Fe}_2\text{O}_{3(cr)}$ (zona color marrón). Es importante que el sistema se mantenga con potenciales mayores de 0.1 V para asegurar la permanencia de especies insolubles de Fe en la solución y así, favorecer la disolución preferentemente de Cu. A potenciales menores, el Fe puede lixiviarse incluso antes de Cu y la presencia de este metal tendría una repercusión negativa en la electrólisis.

También, se evidencia que la presencia de iones PO_4^{3-} promueve la formación de óxidos e hidróxidos de Pb (Figura 9C) en todo el intervalo de pH y potencial. Con respecto al estaño (Figura 9D), forma especies sólidas $\text{Sn}_3(\text{PO}_4)_2(s)$ (zona color rosa) y $\text{SnO}_{2(s)}$ (zona color café) en todo el intervalo de potencial y pH, en donde el cobre es soluble.

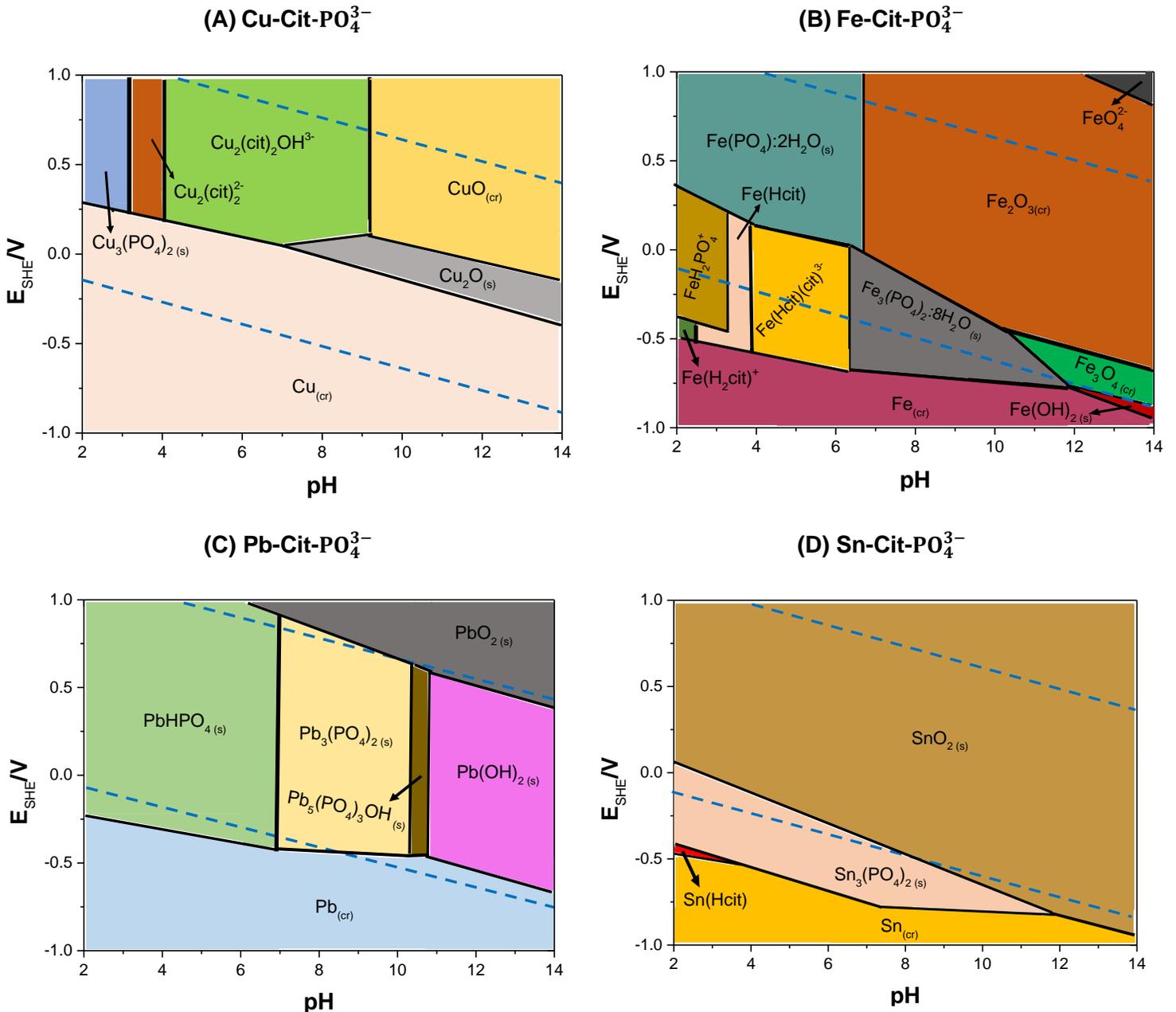


Figura 9. Diagramas de predominancia para: **A:** Cu (0.84 M)-Cit- PO_4^{3-} , **B:** Fe (0.1 M) -Cit- PO_4^{3-} , **C:** Pb (1×10^{-4} M)-Cit- PO_4^{3-} , **D:** Sn (0.02 M)-Cit- PO_4^{3-} , con 1.0 M Cit y 0.5 M PO_4^{3-} en todos los casos a 25 °C. Las líneas en color azul corresponden a la oxidación y reducción del agua. Diagramas elaborados con el software MEDUSA®.

Con base en lo anterior, se determinó que es posible lixiviar el cobre en potenciales superiores a 0.2 V (vs SHE) en un intervalo de pH de 3 a 9. Estos diagramas indican los compuestos principales en el sistema, pero no muestran las especies minoritarias que pueden estar solubles. Es por ello, que en la Figura 10 se muestran los diagramas de distribución de especies para el sistema M-Cu-Cit- PO_4^{3-} con un valor específico de pH, 4.5.

El objetivo es identificar especies solubles de hierro, plomo y estaño que en presencia de cobre pudieran estar solubles en la solución de Cit-PO_4^{3-} .

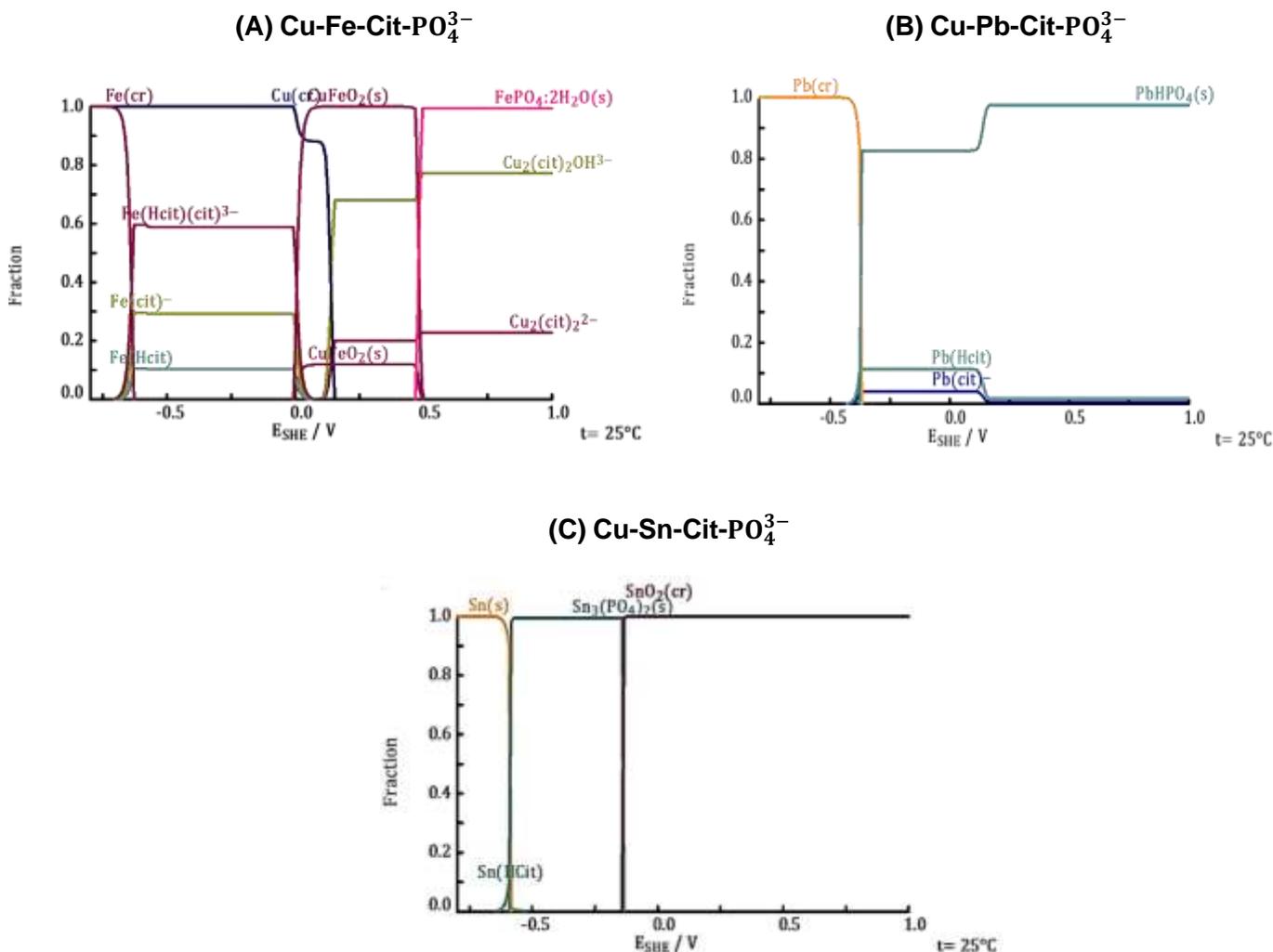


Figura 10. Diagramas de distribución de especies para: **A:** Cu-Fe (0.1 M)-Cit- PO_4^{3-} , **B:** Cu-Pb (1×10^{-4} M)-Cit- PO_4^{3-} , **C:** Cu-Sn (0.02 M)-Cit- PO_4^{3-} , con 0.84 M Cu, 1.0 M Cit y 0.5 M PO_4^{3-} en todos los casos a 25°C . Diagramas elaborados con el software MEDUSA[®].

En la Figura 10A, se localizan dos especies solubles de cobre $\text{Cu}_2(\text{Cit})_2\text{OH}^{3-}$ y $\text{Cu}_2\text{Cit}_2^{2-}$ por debajo de 0.1 V. Sin embargo, el Fe presente en la solución es capaz de formar una especie sólida con el metal ($\text{CuFeO}_2(\text{s})$) desde 0.0 a 0.5 V. Esto indica que la presencia de hierro en pequeñas cantidades posibilita la precipitación de cobre, lo cual, podría repercutir en la electrólisis, con la obtención de un producto contaminado.

Por otro lado, el sistema Cu-Pb-Cit- PO_4^{3-} (Figura 10B), la especie sólida $\text{PbHPO}_{4(s)}$ predomina a partir de -0.45 V, aunque se observa una la formación de complejos solubles Pb-Cit en una pequeña proporción. El último caso Cu-Sn-Cit- PO_4^{3-} (Figura 10C), se observa el predominio de complejos insolubles en todo el intervalo de potencial.

De este análisis se estableció que, al menos de forma teórica el uso de PO_4^{3-} contribuye a la formación de precipitados de los metales que principalmente pueden limitar su disolución en el sistema de lixiviación.

A continuación, se presenta el análisis termodinámico correspondiente a oro. Los diagramas se realizaron tomando en cuenta la fracción con menor tamaño de partícula (<75 μm), cuya composición está reportada en la Tabla 2. En dichos diagramas se incluyó el cobre por ser el metal mayoritariamente presente en la fracción. La Figura 11A corresponde al diagrama de zonas de predominio para el sistema Au-Cu-Tu, el cual, muestra que la presencia de cobre en la solución favorece la formación del complejo $\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$ entre pH 1 y 4.5, desde un potencial ≈ 0.26 V (zona color naranja), esto indica que con concentraciones apreciables de cobre (0.09 M), no hay suficiente Tu para lixiviar al Au. Lo anterior, se confirma al observar el diagrama de distribución de especies (Figura 11B), donde el Au en todo el intervalo de pH permanece en forma sólida.

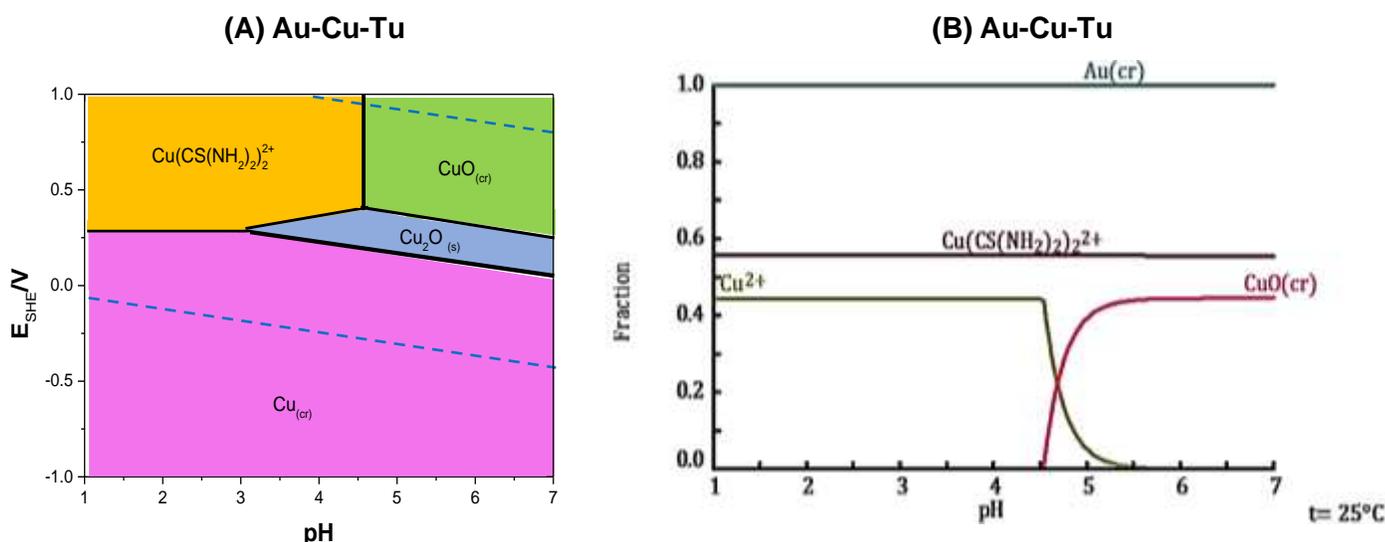


Figura 11. **A:** Diagrama de predominancia Au (1×10^{-4} M)-Cu (0.09 M)-Tu (0.1 M). Las líneas en color azul corresponden a la oxidación y reducción del agua. **B:** Diagrama de distribución de especies Au (1×10^{-4} M)-Cu (0.09 M)-Tu (0.1 M). Diagramas elaborados con el software MEDUSA®.

Con base en lo observado en la Figura 11, es necesario incorporar una especie al sistema que enmascare a cobre. En este sentido, los iones oxalato y tiocianato (Ox y SCN) tienen la capacidad coordinar al cobre, contribuyendo a su permanencia en la fase sólida (Li et al., 2012; Saidan et al., 2012; Hannachi et al., 2019). Además, el SCN también se coordina con oro, formando complejos solubles ayudando a su extracción (Li et al., 2012; Azizitorghabeh et al., 2021). Con base en lo anterior, en la Figura 12 se muestra el diagrama de distribución de especies para los sistemas Au-Cu-Tu-Ox y Au-Cu-Tu-SCN. Es posible observar la formación de la especie $\text{CuOx}_{(s)}$ a partir de pH 1 hasta un valor de pH=4 (Figura 12A); sin embargo, $\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^{2+}$ es la especie mayoritaria en este intervalo de pH, la cual secuestra una parte de la tiourea. En el segundo sistema (Au-Cu-Tu-SCN, Figura 12B), se observa que a partir de un valor de pH 1 comienzan a formarse especies solubles Au-Tu, Cu-Tu y Cu-SCN, donde $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$ es predominante en todo el intervalo de pH.

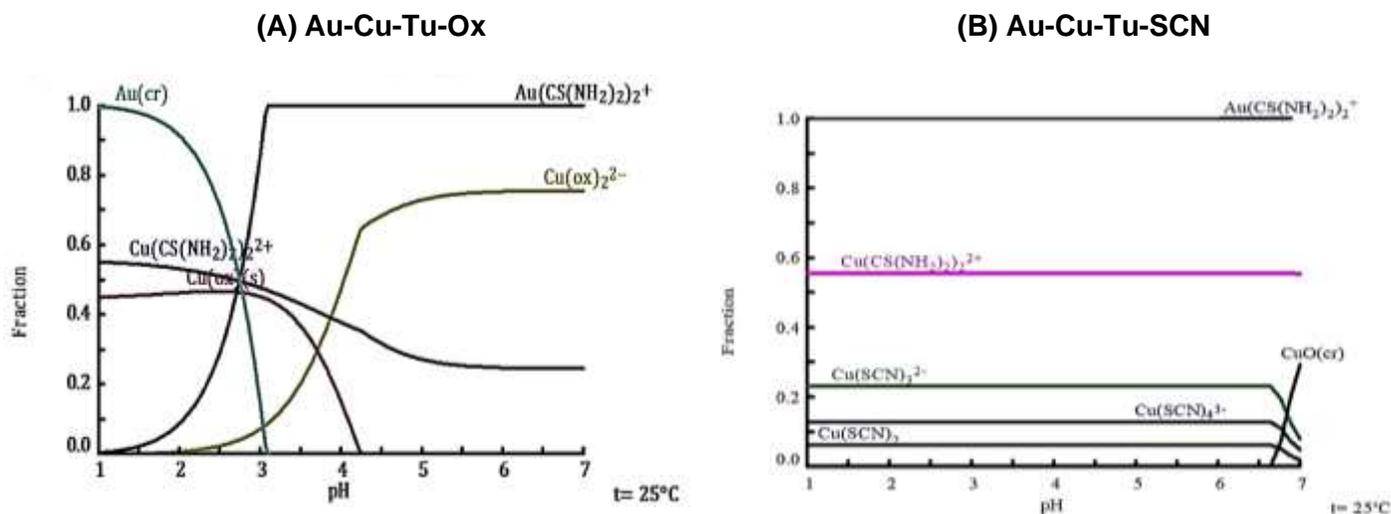


Figura 12. Diagrama de distribución de especies. **A:** Au (1×10^{-4} M)-Cu (0.09 M)-Tu (0.1 M)-Ox (1.2 M).

B. Au (1×10^{-4} M)-Cu (0.09 M)-Tu (0.1 M)-SCN (0.1 M). Diagramas elaborados con el software MEDUSA®.

Por otro lado, si la concentración de cobre es menor (0.03 M), es decir se logra eliminar al menos las dos terceras partes del metal, lo que significa optar por un pretratamiento químico de la muestra (con soluciones de citrato), se mejora la efectividad de ambos agentes enmascarantes como se observa en la Figura 13.

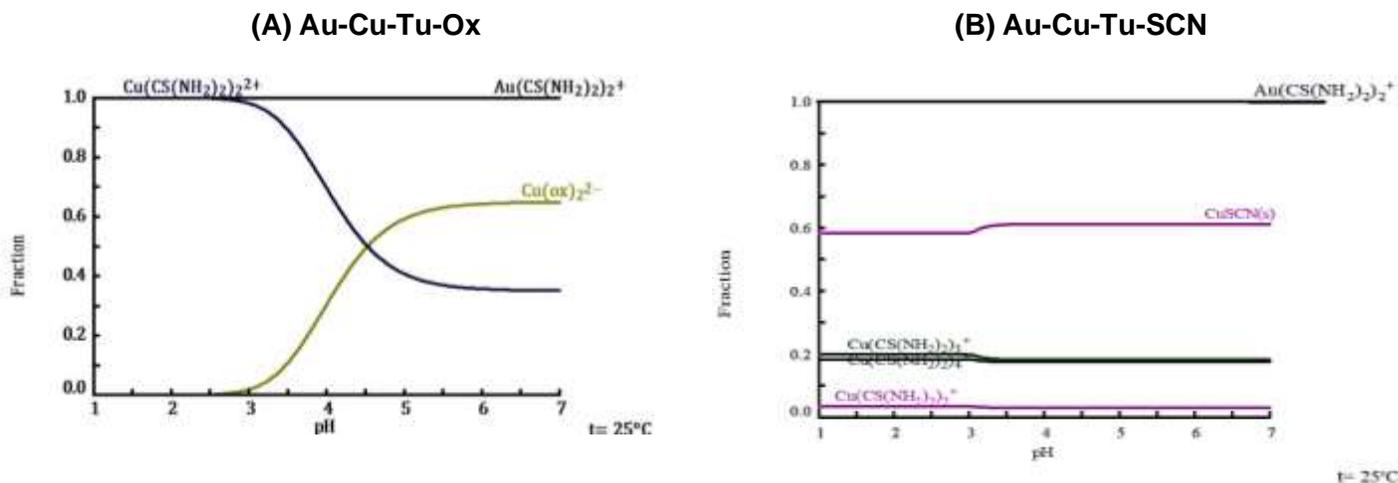


Figura 13. Diagrama de distribución de especies. **A:** Au (1×10^{-4} M)-Cu (0.03 M)-Tu (0.1 M)-Ox (1.2 M). **B:** Au (1×10^{-4} M)-Cu (0.03 M)-Tu (0.1 M)-SCN (0.1 M), con pretratamiento (Cit). Diagramas elaborados con el software MEDUSA®.

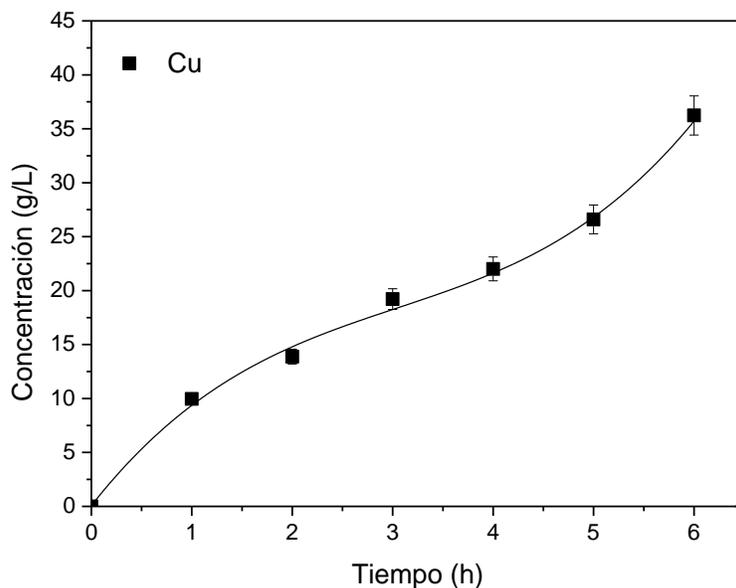
En la Figura 13A se observa que el complejo $\text{Au}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$ predomina desde pH 1, mientras que el complejo $\text{Cu}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2)_2^+$ ya no prevalece a partir de pH 3. Por otro lado, el ion tiocianato coordina a cobre formando un compuesto insoluble ($\text{CuSCN}_{(s)}$, Figura 13B) en todo el intervalo de pH evitando que el metal se coordine con la Tu; ésta pueda favorecer la formación del complejo soluble con el oro, el cual, es predominante en este sistema.

El análisis termodinámico descrito en este apartado demuestra que el empleo de ambos agentes enmascarantes será esencial para permitir una extracción selectiva del oro, siempre y cuando la concentración de cobre remanente no sea superior a 0.03 M.

3.2 Efecto del cambio en el pH durante la lixiviación de cobre y su repercusión en la electrólisis

En la Figura 14 se observa el comportamiento de la concentración de cobre en función del tiempo durante la etapa de lixiviación en el primer ciclo del proceso (solución fresca) para el sistema Cit- PO_4^{3-} , a pH=4.5 con la relación S:L mayor (100 g EWPCB/L). También, se analizaron otros metales que están presentes en la muestra de EWPCB y fueron: Zn, Ni, Fe, Pb, Sn y Al (Figura 14B). Los resultados mostrados en este apartado fueron calculados considerando la corrección de volumen respectiva, debido a las adiciones constantes del oxidante.

(A)



(B)

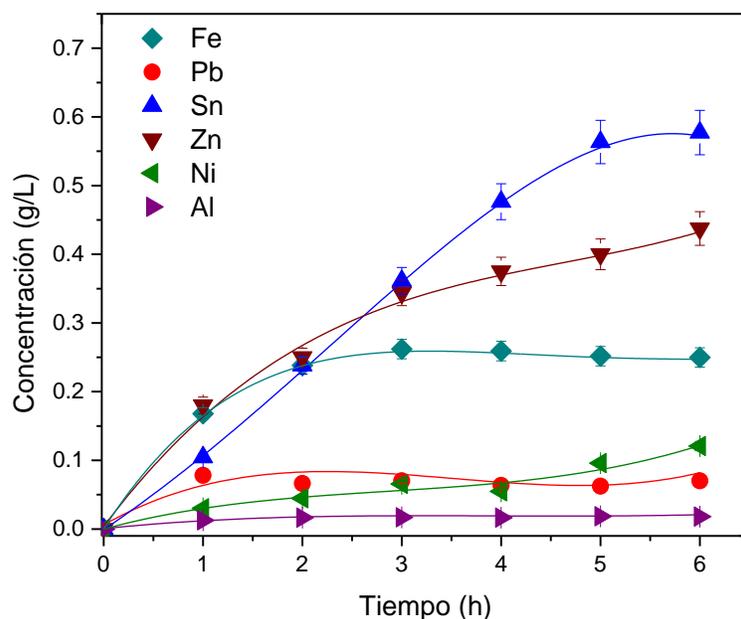
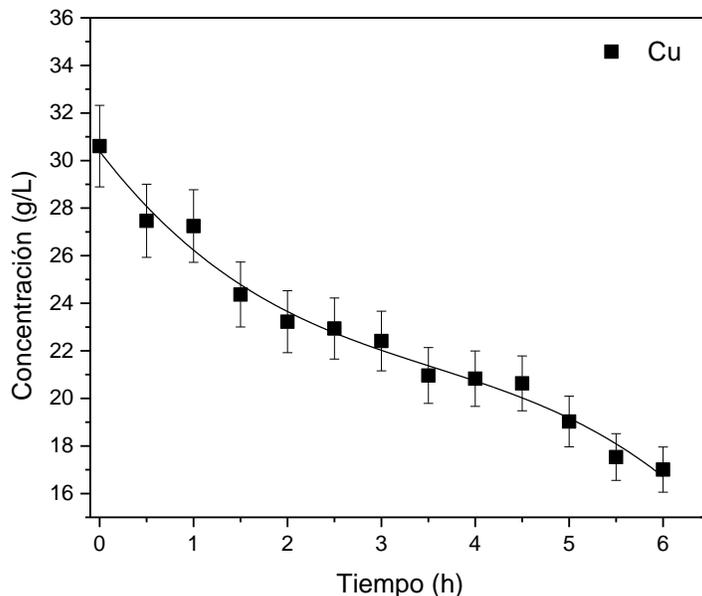


Figura 14. Concentración de los metales en función del tiempo. **A.** Cu: solución fresca (1.0 M Cit, 0.5 M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 0.2 M H_2O_2 cada hora durante el proceso, 100 g EWPCB/L, pH=4.5, T ambiente, 600 rpm), **B.** Fe, Pb, Sn, Zn, Ni y Al: solución fresca (1.0 M Cit, 0.5 M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 0.2 M H_2O_2 cada hora durante el proceso, 100 g EWPCB/L, pH=4.5, T ambiente, 600 rpm).

La disolución de Cu en el primer ciclo de lixiviación (solución fresca) resultó en una concentración de 36 g/L en 6 h, con tendencia ascendente (Figura 14A), que corresponde al 73% de extracción, con base en la relación S:L empleada. En este primer ciclo, también

se favoreció la disolución del resto de los metales (Figura 14B), principalmente Sn (0.58 g/L, 15% extracción), Zn (0.44 g/L, 40% extracción) y Fe (0.25 g/L, 10% extracción), cuyas concentraciones son significativamente menores a las de Cu, pero las trazas de estos metales contenidas en el licor de lixiviación pueden afectar la pureza del producto. Por tal motivo, se analizó el comportamiento de éstos y los otros metales en la electrólisis de la solución fresca (Figura 15).

(A)



(B)

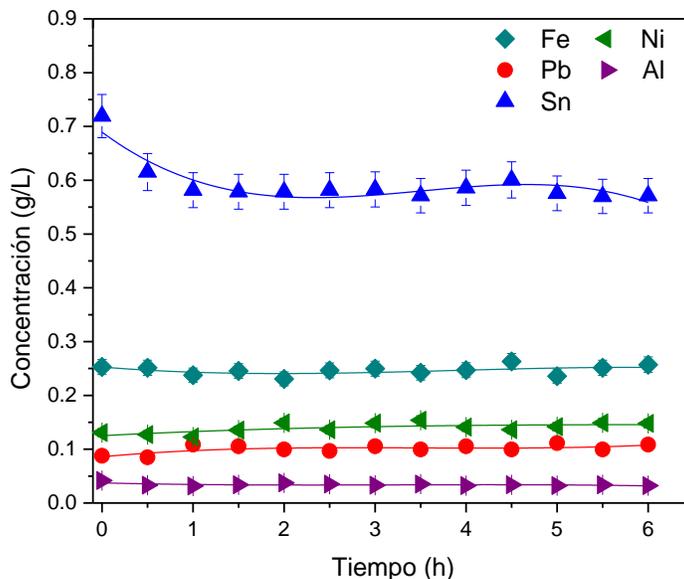


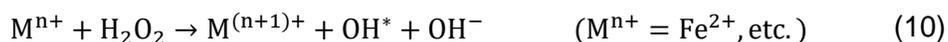
Figura 15. Concentración de los metales en función del tiempo durante la electrólisis en el primer ciclo del proceso (solución fresca). **A).** Cu, **B).** Fe, Pb, Sn, Ni y Al (Condiciones experimentales: 100 g EWPCB/L, $t=6$ h, $I=0.34$ A, T ambiente, 60 rpm).

En la Figura 15 se observa el cambio de concentración de cobre durante 6 h de electrólisis, aplicando una densidad de corriente de 150 A/m² en una celda que operó a temperatura ambiente (≈25°C), registrándose un voltaje de ≈3.8 V. En este tiempo se logró un depósito con aproximadamente 99% de pureza, y con una eficiencia de corriente $\eta = 90\%$, la cual se determinó considerando la masa real (m_{real}) y teórica ($m_{teórica}$) de cobre depositado (Ecuación 9), donde $m_{teórica}$ sigue la Ley de Faraday.

$$\eta(\%) = \frac{m_{real} \text{ metal depositado}}{m_{teórica} \text{ metal depositado}} * 100 \quad (9)$$

Por otro lado, el comportamiento de la concentración en función del tiempo mostrado en la Figura 15B, indica que los demás metales, con excepción al Sn, no están siendo depositados en la superficie del cátodo, porque su concentración permaneció constante; el Sn mostró un decremento en su concentración durante los primeros 30 minutos de iniciada la prueba, después de este tiempo la concentración también fue constante. La digestión del depósito confirmó que la impureza en mayor proporción fue el Sn (0.1%).

Al concluir la electrólisis, se reutilizó el licor resultante (con ≈17 g/L de Cu) para una segunda lixiviación con un lote nuevo de EWPCB (segundo ciclo del proceso). En este caso, la disolución de cobre no resultó favorable, obteniendo en 6 h de proceso únicamente 3 g/L adicionales de cobre, es decir, la concentración final fue de 20 g/L Cu. Para el resto de los metales, la extracción fue despreciable en esta segunda lixiviación. Este comportamiento se debió al cambio drástico en el valor de pH y ORP. En la solución fresca el pH varió de 4.5 a 5.9 y el ORP 0.58 a 0.18 V; y en la solución reutilizada, el pH cambió de 4.5 a 6.7 y el ORP de 0.5 V a 0.16 V; en ambos existió una variación considerable en el valor del pH. El aumento de éste y el decremento del potencial indican que, probablemente existe una descomposición de H₂O₂, evidenciada por el consumo de H⁺, debido a las reacciones químicas entre el oxidante y los metales presentes en solución (Reacción 10) (Barb et al., 1951; Neyens y Baeyens, 2003; Ruiz et al., 2020) o por descomposición de resinas epóxicas presentes en la muestra (Valix et al., 2017).



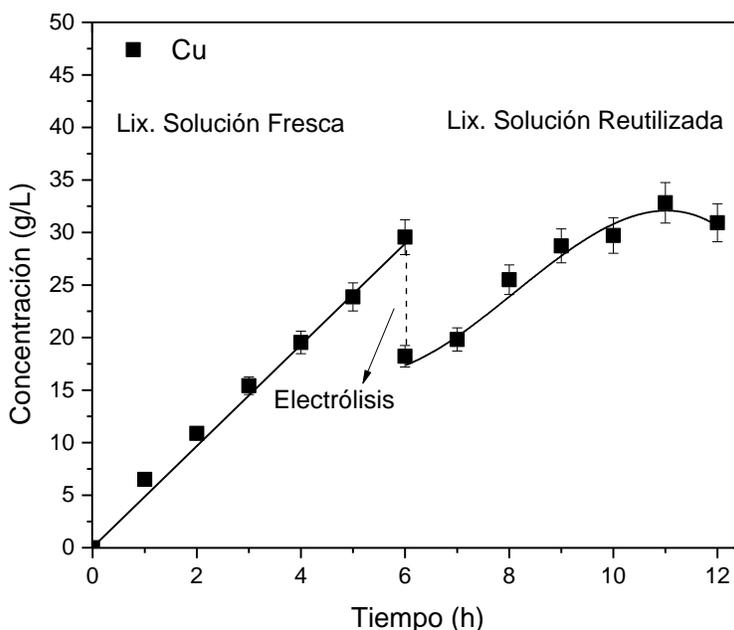
Con base en lo anterior, se realizaron las pruebas experimentales con un sistema a pH controlado, sobre todo en el segundo ciclo del proceso, modificando el valor de las soluciones a pH=4.0, donde también se favoreció la recuperación selectiva hacia cobre

(Figura 9). En la Figura 16 se muestran los resultados de las pruebas de lixiviación para la solución fresca y reutilizada a $\text{pH}=4.0$, donde además se modificó la concentración de Cit, cambiándola a 1.2 M. Es importante mencionar que el reactivo solamente se adicionó al comienzo del primer ciclo de lixiviación, con la finalidad de asegurar citrato libre para los siguientes ciclos subsecuentes. La Figura 16A, ilustra los perfiles de concentración durante dos ciclos de lixiviación. La finalidad es observar la cantidad real de cobre recuperada, es decir, considerando la solución pobre al término de la primera electrólisis más la cantidad de metal lixiviado en el nuevo ciclo. Por lo tanto, los perfiles de concentración para la solución fresca corresponden a las primeras 6 horas y para la solución reutilizada de la hora 6 a 12.

Con la solución fresca, la máxima concentración de cobre lixiviado fue ≈ 30 g/L Cu (Figura 16A). Después de 6 h de electrólisis, la concentración tuvo un decremento de ≈ 18 g/L Cu. Esta solución fue reutilizada y en un segundo ciclo de lixiviación (hora 6 a 12) se alcanzó una concentración de ≈ 31 g/L Cu. La concentración se estabilizó en la última hora del proceso debido al límite de solubilidad, evitando una mayor extracción. En ambos casos (solución fresca y reutilizada), el pH se controló manualmente entre 4.5 y 4.7, demostrando que el control de pH es esencial para garantizar la extracción selectiva de cobre, especialmente en el segundo ciclo.

Las concentraciones en función del tiempo de los otros metales se muestran en la Figura 16B, de forma análoga al caso anterior, la lixiviación con la solución fresca corresponde a las primeras 6 h, y de la hora 6 a la 12 a la lixiviación con la solución reutilizada. Al inicio del segundo ciclo, la solución también contenía trazas de estas especies, y se continuaron lixiviando, principalmente el Sn, obteniendo una concentración final de 0.56 g/L. Los perfiles de concentración de Ni, Pb y Al fueron constantes en este segundo ciclo. Finalmente, las concentraciones de Fe y Zn decrecieron significativamente en las últimas 2 h, probablemente debido a la limitación de la solubilidad. La concentración de iones metálicos específicos puede disminuir simplemente por el cambio de pH en el sistema, o bien, si el ion Cit se coordina con otro ion competidor, como es el caso del cobre.

(A)



(B)

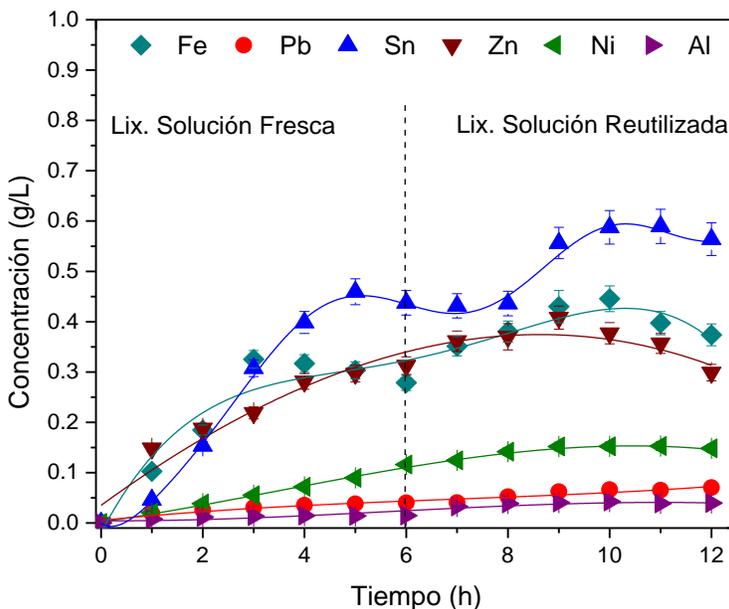
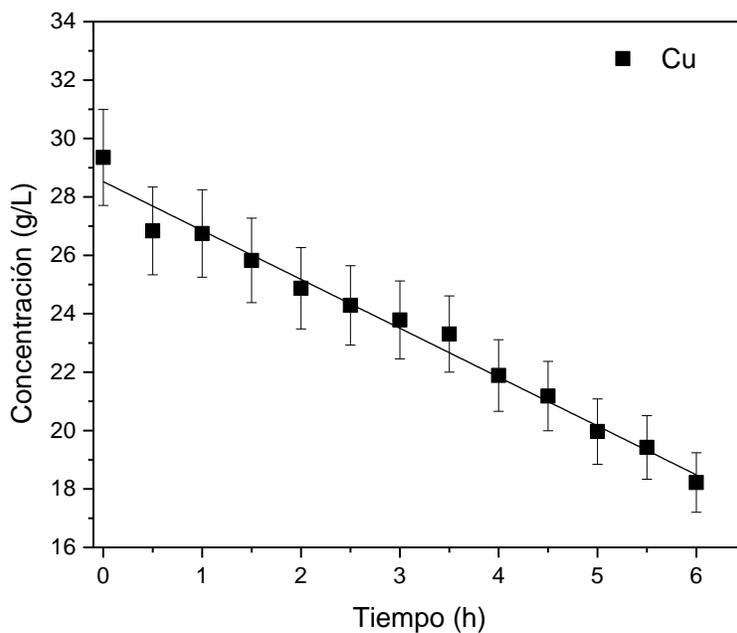


Figura 16. Concentración de los metales en función del tiempo. **A.** Cu: solución fresca (1.2 M Cit, 0.5 M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 0.2 M H_2O_2 , cada hora durante el proceso, 100 g EWPCB/L, pH=4.0, T ambiente, 600 rpm) y solución reutilizada (sin adición de Cit y $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 0.2 M H_2O_2 , cada hora durante el proceso, pH=4.0, T ambiente, 600 rpm). **B.** Fe, Pb, Sn, Zn, Ni y Al, primeras 6 horas: solución fresca. Hora 6 a 12: solución reutilizada.

En la electrólisis de la solución fresca se reportó una eficiencia de corriente de 92% y en 6 h de proceso se recuperó $\approx 38\%$ del Cu contenido en la solución (Figura 17 A). Además, se observa que la concentración de Sn decreció ligeramente en la primera hora del proceso,

después de este tiempo se mantuvo constante (Figura 17B), incluso tuvo una mejor tendencia que el perfil mostrado en la Figura 15B. La concentración del resto de los metales no presentó cambios apreciables durante las 6 h de electrólisis, por lo que no afectaron la pureza del producto obtenido (>99%).

(A)



(B)

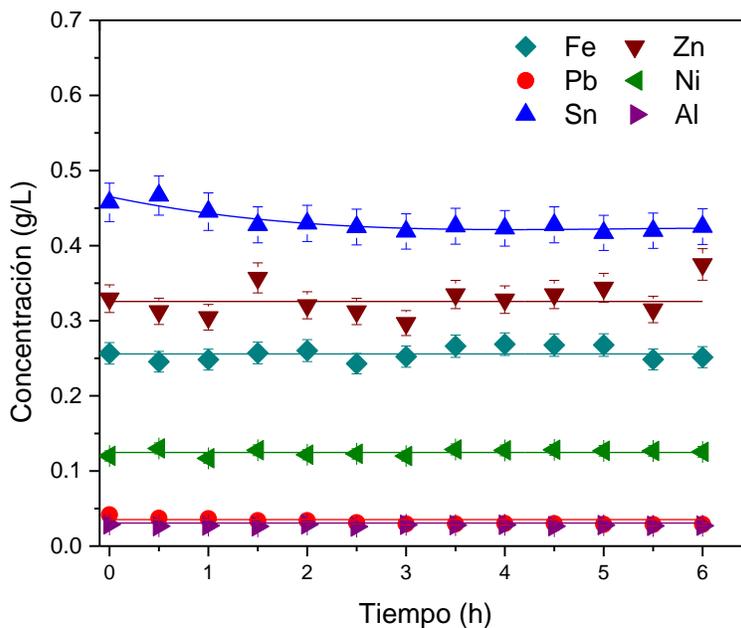
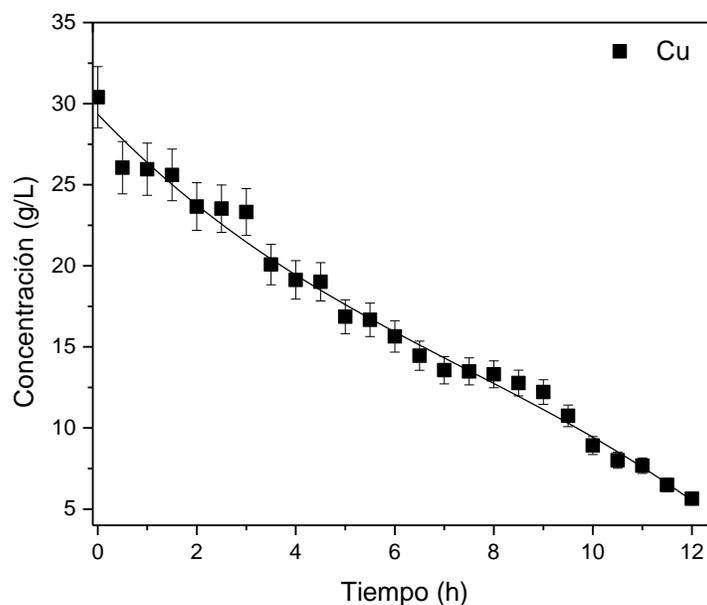


Figura 17. Concentración de los metales en función del tiempo durante la electrólisis de la solución fresca. **A).** Cu, **B).** Fe, Pb, Sn, Zn, Ni y Al (Condiciones experimentales: 100 g EWPCB/L, $t=6$ h, $I=0.34$ A, T ambiente, 60 rpm).

Con la finalidad de mantener el sistema lejos del límite de solubilidad de cobre, principalmente en el segundo ciclo, se incrementó el tiempo en la electrólisis de la solución reutilizada a 12 h. En este tiempo, se recuperó $\approx 82\%$ Cu (decremento en la concentración hasta 6 g/L Cu, Figura 18A). Nuevamente el Sn mostró ser la impureza mayormente depositada en el cátodo, a pesar de que su concentración osciló en 0.6 g/L (Figura 18B).

(A)



(B)

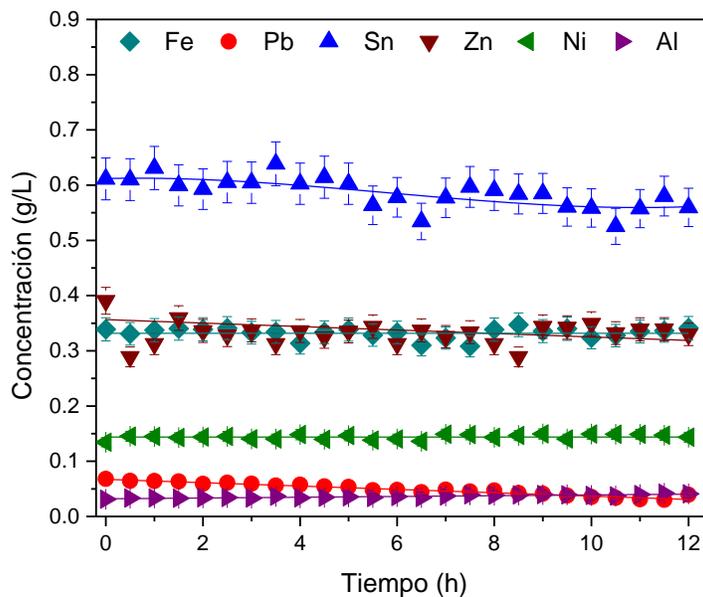


Figura 18. Concentración de los metales en función del tiempo durante la electrólisis de la solución reutilizada. **A.** Cu, **B.** Fe, Pb, Sn, Zn, Ni y Al (Condiciones experimentales: 100 g EWPCB/L, $t=12$ h, $I=0.34$ A, T ambiente, 60 rpm).

La composición del producto obtenido en el segundo ciclo se muestra en la Tabla 3. Además, se recurrió a un análisis de Difracción de rayos X (Figura 19), donde se determinó que la especie predominante fue Cu (ángulos 43.4° y 50.5°) (American Mineralogist, 2018).

Tabla 3. Composición del depósito.

Metal	Cu	Fe	Pb	Ni	Zn	Sn	Al
%	99.7	---	---	---	0.1	0.2	---

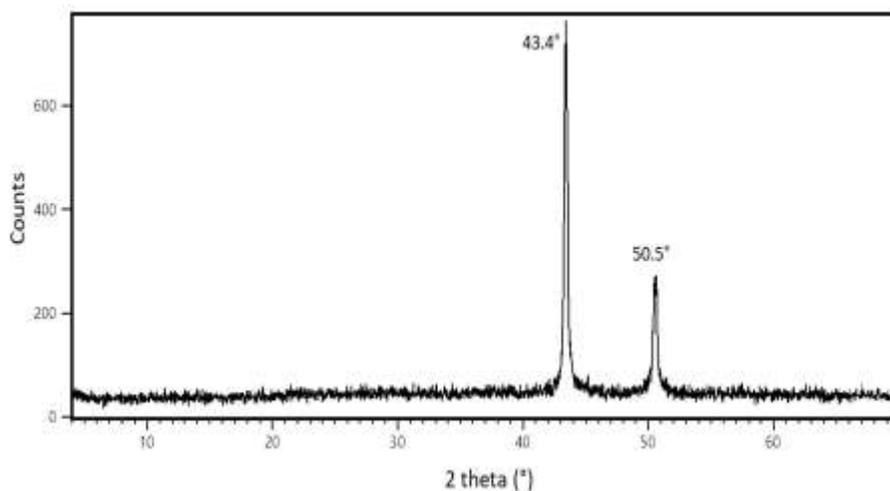


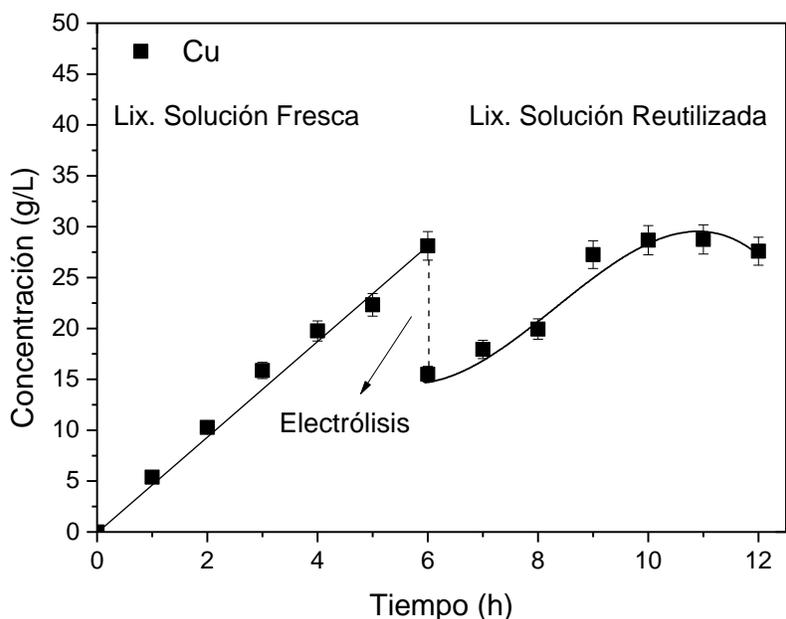
Figura 19. Difractograma del depósito de cobre del segundo ciclo lixiviación-electrorecuperación.

3.3 Efecto de la proporción S:L en la lixiviación de cobre y su repercusión en la recirculación de las soluciones al proceso

Con la finalidad de determinar la máxima extracción de cobre en este sistema, se modificó la relación S:L de EWPCB, disminuyendo a 75 y 60 g/L. En la Figura 20A se observa el perfil de concentración de cobre en función del tiempo correspondiente a las pruebas con 75 g EWPCB/L durante dos ciclos del proceso. El primer ciclo corresponde a la lixiviación con la solución fresca y el segundo, con la solución reutilizada (procedente de una electrólisis de 6 h). Al finalizar la lixiviación con la solución fresca la concentración de cobre fue 28 g/L Cu (correspondiente al $\approx 85\%$ Cu extraído). Posteriormente, la solución fue tratada mediante electrólisis, etapa donde se recuperó $\approx 45\%$ de cobre (13 g/L Cu). Por lo tanto, la solución remanente utilizada para una segunda lixiviación contenía ≈ 15 g/L del metal. Una vez concluida esta segunda etapa de lixiviación, que se llevó a cabo con control de pH, se alcanzó una concentración máxima de aproximadamente 27 g/L Cu.

Con base en los resultados anteriores, se observó que el porcentaje de extracción no tuvo mejora respecto a lo obtenido con 100 g EWPCB/L; una de las razones es porque se disminuyó únicamente el 50% de la concentración del metal en la etapa de electrólisis. Es posible inferir que si se incrementa el tiempo en esta etapa podría aumentarse la extracción en la etapa subsecuente de lixiviación. Por otro lado, el perfil de concentración en función del tiempo de los otros metales (Figura 20B), muestra que el Zn fue el metal con una extracción mayor, en ambos ciclos con ≈ 0.4 g/L, seguido de Sn (0.15 g/L y 0.26 g/L), Ni (0.15 g/L y 0.22 g/L) y Fe (0.12 g/L y 0.19 g/L). Los metales que se extrajeron en menor proporción fueron Pb (0.04 g/L y 0.06 g/L) y Al (0.03 g/L y 0.02 g/L), de ambos metales la concentración se mantuvo constante en los dos ciclos de lixiviación.

(A)



(B)

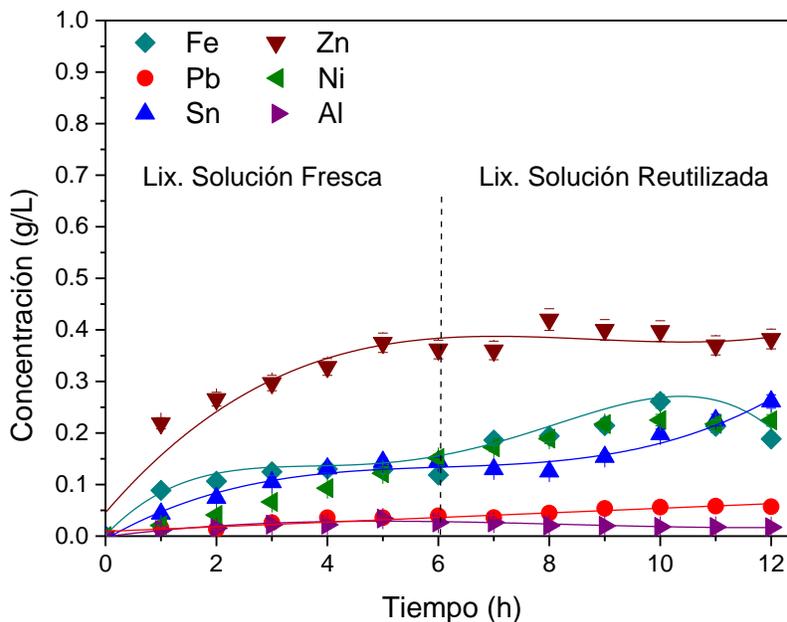


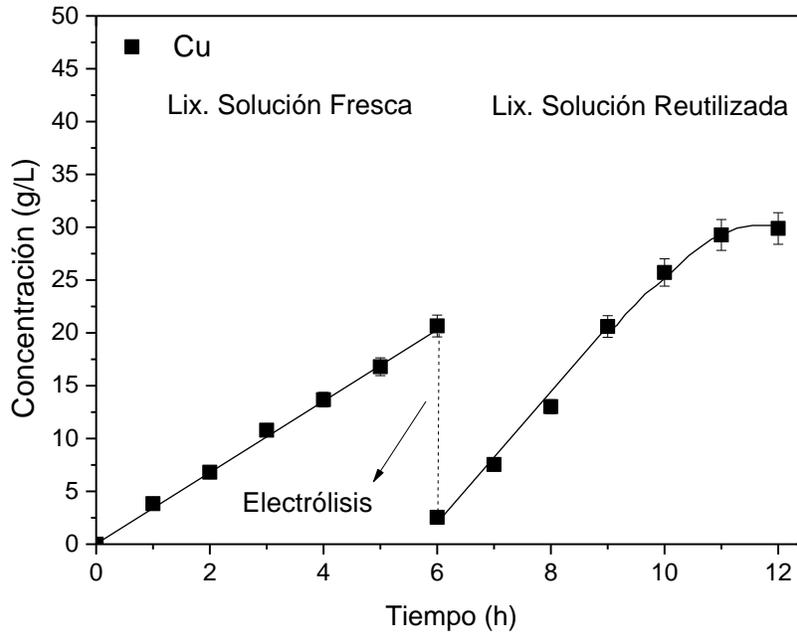
Figura 20. Concentración de los metales en función del tiempo. **A.** Cu: solución fresca (1.2 M Cit, 0.5 M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 0.2 M H_2O_2 cada hora durante el proceso, 75 g EWPCB/L, pH=4.0, T ambiente, 600 rpm) y solución reutilizada (sin adición de Cit y $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 0.2 M H_2O_2 , cada hora durante el proceso, pH = 4.0, T ambiente, 600 rpm). **B.** Fe, Pb, Sn, Zn, Ni y Al, primeras 6 horas: solución fresca. Hora 6 a 12: solución reutilizada

Posteriormente, se modificó la relación S:L a 60 g EWPCB/L. Durante el primer ciclo del proceso se logró una concentración de ≈ 21 g/L Cu (Figura 21A); después, se incrementó el tiempo de electrólisis a 12 h, el doble de tiempo que los casos anteriores. En esta etapa se recuperó aproximadamente el 88% del Cu presente en el licor de lixiviación (≈ 18 g/L Cu).

Duplicar el tiempo permitió recuperar una mayor cantidad de cobre contenido en la solución. Por otro lado, al término del segundo ciclo, la concentración máxima de cobre fue aproximadamente 29 g/L, equivalente al haber lixiviado el 80% de cobre contenido en el segundo lote (Figura 21A). A pesar de disminuir la cantidad de sólidos, la concentración registrada no mejoró notablemente con respecto a lo obtenido en el caso anterior (Figura 20A), indicando que 29 g/L es la cantidad total de metal disuelto en este sistema, valor que corresponde al límite de solubilidad. De esta manera, con el análisis de las tres relaciones S:L propuestas, se sugiere que en esta fracción de EWPCB una parte del cobre se encuentra encapsulado, por ello, no fue posible aumentar el porcentaje de extracción, independientemente de aminorar la cantidad de sólidos incorporados en la solución.

Respecto al resto de los metales analizados (Figura 21B), el Sn fue el metal que se lixivió mayormente en ambos ciclos (0.66 g/L y 0.56 g/L), cuya concentración se mantuvo constante en el segundo ciclo durante las seis horas del proceso. El Zn y Al fueron también obtenidos en mayor cantidad (Zn: 0.34 g/L y 0.54 g/L, Al: 0.30 g/L y 0.36 g/L), y de los otros metales se registraron concentraciones <0.2 g/L.

(A)



(B)

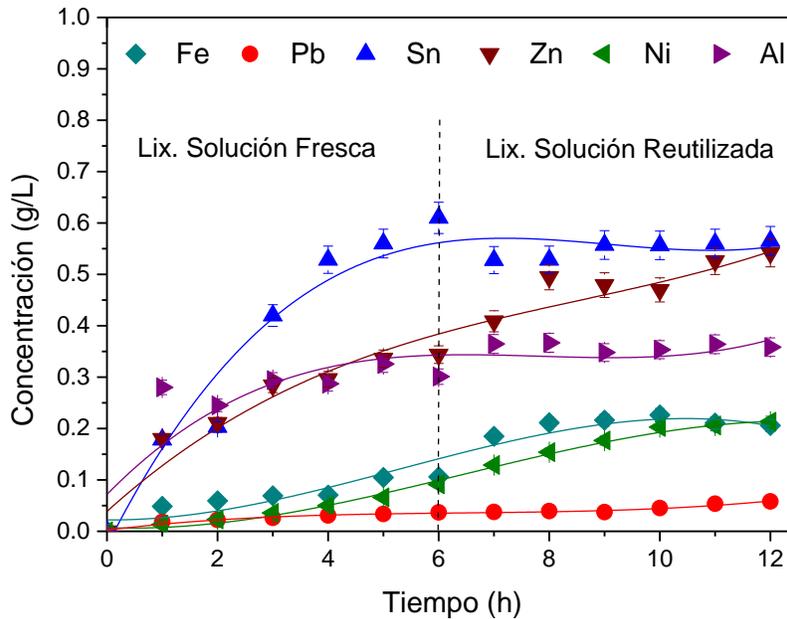


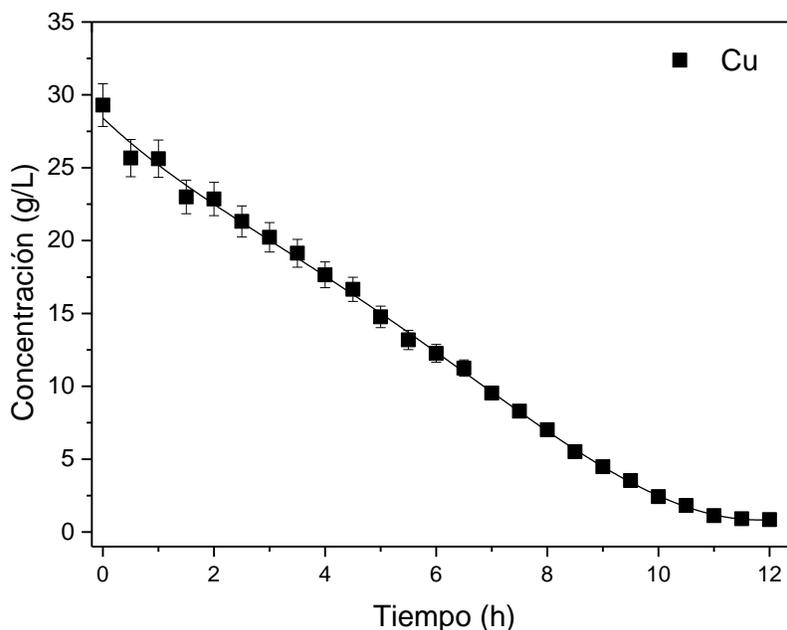
Figura 21. Concentración de los metales en función del tiempo. **A.** Cu: solución fresca (1.2 M Cit, 0.5 M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 0.2 M H_2O_2 cada hora durante el proceso, 60 g EWPCB/L, pH=4.0, T ambiente, 600 rpm) y solución reutilizada (sin adición de Cit y $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 0.2 M H_2O_2 , cada hora durante el proceso, pH=4.0, T ambiente, 600 rpm). **B.** Fe, Pb, Sn, Zn, Ni y Al, primeras 6 horas: solución fresca. Hora 6 a 12: solución reutilizada.

Es importante mencionar que en las pruebas anteriores se monitoreó el pH y ORP durante la etapa de lixiviación. El pH en la solución fresca se registró en un intervalo de 4 a 4.3 en el primer caso (con 75 g EWPCB/L) y 4 a 4.2 en el correspondiente a 60 g EWPCB/L. El ORP se mantuvo en el intervalo 0.65 a 0.6 V en ambos casos. En la lixiviación con la

solución reutilizada el pH incrementó de 4 a 4.7 (con 75 g EWPCB/L) y de 4 a 4.4 (con 60 g EWPCB/L), aunque en esta etapa se tuvo un control de pH (adiciones mediante goteo de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$, 1.0 M) para que su valor se mantuviera <5 y garantizar la extracción del metal en este segundo ciclo, evitando la precipitación. Por su parte, en el ORP se registró un decremento de 0.5 a 0.2 V y 0.5 a 0.3 V respectivamente. El incremento de pH y decremento del ORP también fue observado cuando se empleó la relación S:L mayor (Apartado 3.2), por lo que fue necesario realizar una cuantificación del oxidante, y de esta manera determinar si los cambios de estos parámetros se debían a la descomposición del H_2O_2 por la presencia de plásticos u otro metal presente en la solución, especialmente hierro. Los resultados que se describen en el Apartado 3.5 del documento, demostraron que el cambio en el valor de ORP estuvo relacionado directamente con el consumo del oxidante debido a las reacciones químicas 1 a 7.

Por otro lado, para concluir el segundo ciclo lixiviación-recuperación, los licores procedentes de la lixiviación con las soluciones reutilizadas fueron sometidos a un proceso de electrólisis durante 12 h, registrándose un consumo de energía de 1.3 W. En las soluciones cuya relación S:L fue 60 g EWPCB/L se recuperó una mayor cantidad de cobre, obteniendo 28 g/L Cu (Figura 22A), que equivale a 97% Cu. Mientras que con la otra se recuperó 22 g/L Cu (80% Cu); en ambos casos los otros metales no influyeron negativamente en el proceso. En la Figura 22B se presentan los perfiles de concentración de las pruebas solamente correspondientes a la relación S:L más baja analizada (60 g EWPCB/L).

(A)



(B)

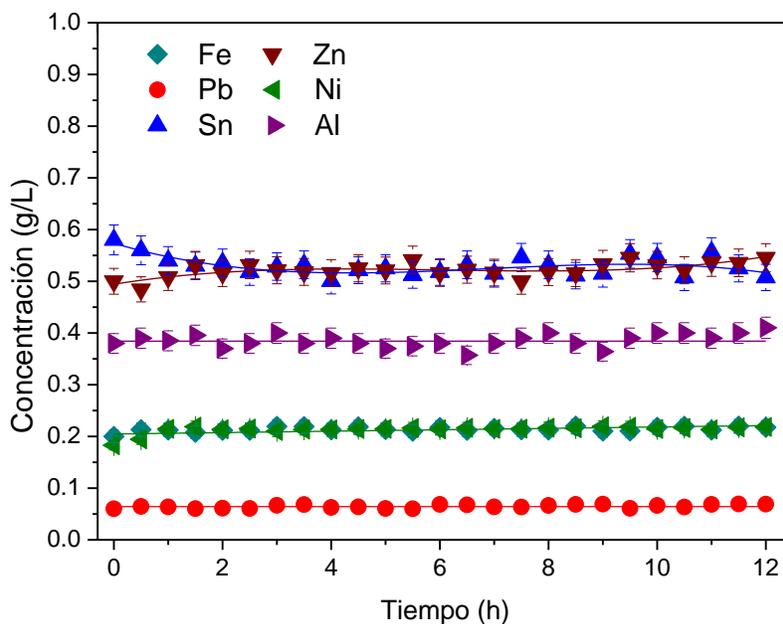


Figura 22. Concentración de los metales en función del tiempo durante la electrólisis de la solución reutilizada. **A.** Cu, **B.** Fe, Pb, Sn, Zn, Ni y Al (Condiciones experimentales: 60 g EWPCB/L, $t=12$ h, $I=0.34$ A, T ambiente, 60 rpm).

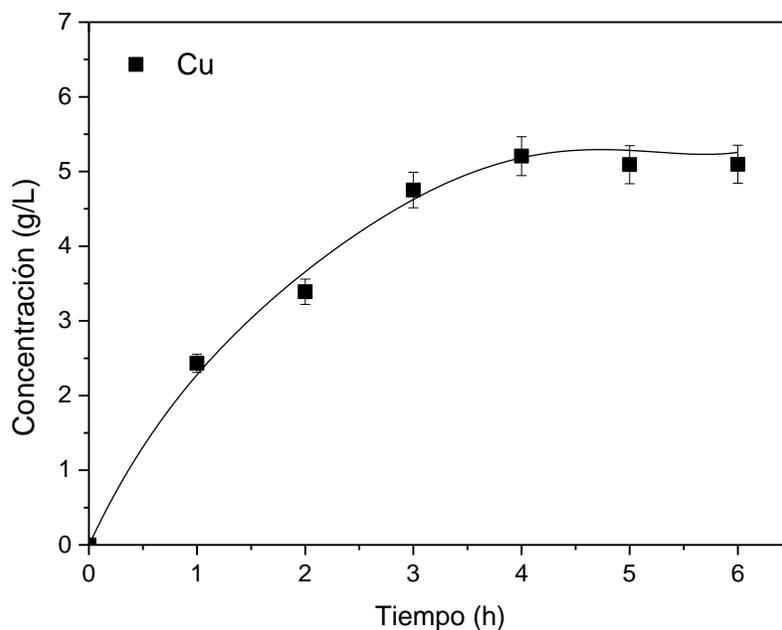
El objetivo del análisis descrito en este apartado fue establecer las condiciones que no solo permitieran una extracción selectiva de cobre de esta fracción de residuos electrónicos, también, que dichas condiciones contribuyeran a un pretratamiento adecuado para la fracción de EWPCB donde el oro estaba retenido, es decir, la fracción que corresponde al tamaño de partícula $<75 \mu\text{m}$, cuya composición se encuentra reportada en la Tabla 2.

Por lo tanto, con las soluciones de citrato y fosfato es posible extraer no solo a cobre (metal mayoritario en esta fracción), también otros metales (Fe, Al, Sn, Zn y Al) y permitir la extracción selectiva de oro.

En la Figura 23A se observa el perfil de concentración de cobre en función del tiempo. En estas pruebas de pretratamiento se empleó la relación más elevada S:L (100 g EWPCB/L), por el contenido menor de cobre en esta fracción (58 kg Cu/ton). Se puede observar que, en 6 h de proceso, bajo las mismas condiciones experimentales descritas en los apartados anteriores (Aparatado 3.2 y 3.3), la concentración máxima se registró en 5 g/L Cu, que corresponde a un porcentaje de extracción de 97% del metal. Con la finalidad de incrementar el porcentaje, se realizaron pruebas de lixiviación durante 8 h. Sin embargo, la cantidad de cobre extraída no incrementó, siendo 97% Cu la máxima extracción en esta fracción de EWPCB.

Por otro lado, en la Figura 23B se observa el perfil de concentración de los metales que también se disolvieron. Entre los que se encuentran Fe (2.1 g/L, 96% extracción), Zn (0.50 g/L, 81% extracción), Ni (0.23 g/L, 82% extracción), Al (0.14 g/L, 21% extracción) y Sn (0.29 g/L, 16% extracción), los cuales debido a su composición se extrajeron en porcentajes elevados. Los elevados porcentajes de extracción se deben principalmente al tamaño de partícula pequeño de esta fracción. Lo anterior, también garantiza que el pretratamiento pueda beneficiar la segunda etapa del proceso, en la cual, es necesario que los otros metales no afecten la extracción de oro y se promueva la selectividad.

(A)



(B)

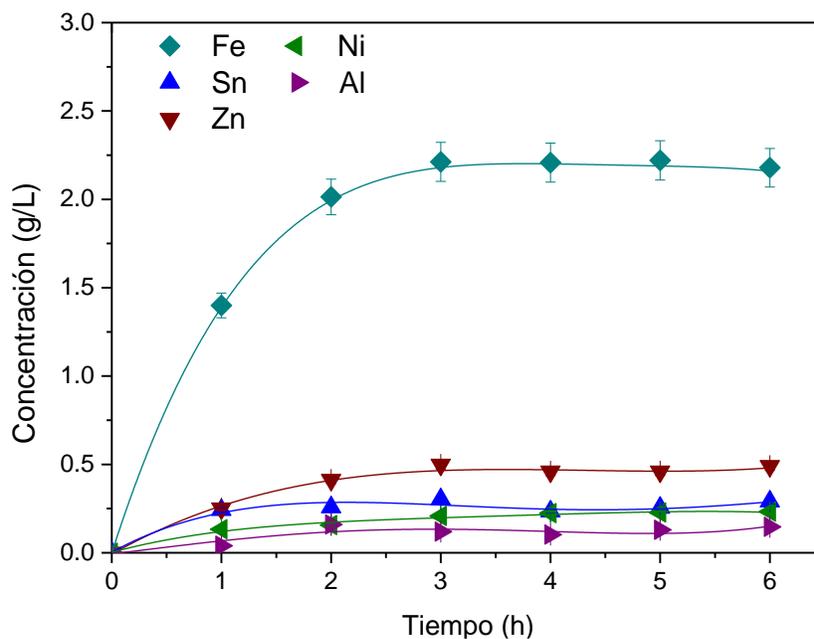


Figura 23. Concentración de los metales en función del tiempo. **A.** Cu, **B.** Fe, Zn, Ni y Al (1.2 M Cit, 0.5 M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 0.2 M H_2O_2 cada hora durante el proceso, 100 g EWPCB/L, pH=4.0, T ambiente, 600 rpm).

En estas pruebas el pH se mantuvo espontáneamente en un valor de 4 y el ORP en 0.65 V durante las 6 h de proceso, razón por la cual se tuvo una extracción favorable de cobre de acuerdo con lo establecido en el análisis termodinámico (Figura 9). Los valores de pH y

ORP registrados en estas pruebas son similares a los obtenidos en el análisis hecho con la fracción de EWPCB de tamaño de partícula $>500 \mu\text{m}$. La diferencia entre los porcentajes de extracción obtenidos en cada una de las fracciones demuestra que el cobre se encuentra encapsulado en la fracción de mayor tamaño de partícula comparado con los finos, porque en esta última fracción se reportaron extracciones cercanas al 100%. Lo anterior sugiere que con las condiciones experimentales propuestas es posible tratar las diferentes fracciones del lote de EWPCB asegurando una extracción $>50\%$, porcentaje que tendrá una variación dependiendo del grado de encapsulación en que se encuentre el cobre en cada una de estas fracciones, si está expuesto o no.

3.4 Implicaciones de los límites de solubilidad en el sistema estudiado

Para establecer las condiciones experimentales óptimas en el proceso de recuperación de cobre y oro, inicialmente, se analizó la fracción de EWPCB con el mayor contenido de cobre (Tabla 2) y una relación S:L elevada (100 g/L). Se determinó que la solubilidad de todos los metales presentes en la muestra está relacionada directamente con el cambio del pH en el sistema y la cantidad de citrato libre. En un sistema sin control de pH y durante el primer ciclo de lixiviación, además de Cu, metales como Pb y Zn fueron extraídos en porcentajes superiores al 40% y los metales restantes (Fe, Ni, Al y Sn) tuvieron una disolución por debajo del 15%. Posteriormente, en el segundo ciclo no se favoreció la extracción de ningún metal contenido en la muestra porque aproximadamente el 70% del citrato ya estaba complejoado (en el primer ciclo) y el restante 30% no fue suficiente para disolver a los metales presentes en el sistema. De hecho, bajo estas condiciones y con el aumento de pH (pH ≈ 6) el ion citrato no es capaz de coordinarse con cantidades elevadas de cobre (metal mayoritario en la solución) y se forman especies insolubles, impidiendo la lixiviación. Además, con el tiempo de electrólisis establecido (6 h), se recuperó apenas la mitad del cobre en solución, es decir, al inicio del segundo ciclo de lixiviación el licor ya contenía una alta concentración del metal ($\approx 17 \text{ g/L}$), ocasionando un acercamiento al límite de solubilidad.

Por otro lado, con el incremento de la concentración de Cit (1.2 M) y con el control de pH se garantizó una extracción preferente a cobre en dos ciclos de lixiviación, obteniendo como concentración máxima (límite de solubilidad) $\approx 30 \text{ g/L}$ ($\approx 0.5 \text{ M}$) en ambos casos. También, se benefició la extracción para los otros metales, llegando a sus respectivos límites de

solubilidad casi al término de la segunda lixiviación (Figura 16), donde las concentraciones máximas extraídas fueron: 0.37 g/L Fe, 0.56 g/L Sn, 0.30 g/L Zn, 0.15 g/L Ni, 0.03 g/L Al y 0.07 g/L Pb, valores que corresponden a 40% Pb y <10% para el resto. Una vez que se alcanzaron estas concentraciones el proceso de disolución se detuvo y a pesar de que estos metales fueron lixiviados en menor medida, no afectaron la pureza del producto recuperado en la electrólisis. Esta información fue importante para delimitar las condiciones experimentales en la recuperación de oro, debido a que las trazas de estas especies metálicas, principalmente de cobre, afectan directamente la extracción del oro; esto sucede porque ambos metales pueden coordinarse fuertemente con la tiourea formando especies solubles. Además, se confirmó la importancia de un pretratamiento de la muestra con soluciones de citrato para extraer la mayor cantidad de cobre, manteniéndolo en concentraciones bajas en la solución de tiourea (≤ 0.03 M Cu) para no interferir con la extracción de oro.

Lo anterior, también permitió establecer una solubilidad máxima de cobre (≈ 30 g/L); esto significa que el contenido de cobre en el residuo determinará la relación S:L óptima. Con respecto a la cinética de la lixiviación de cobre, se esperaría que con tamaños de partícula pequeños ($< 500 \mu\text{m}$) sería posible mejorar la eficiencia y la cinética de lixiviación.

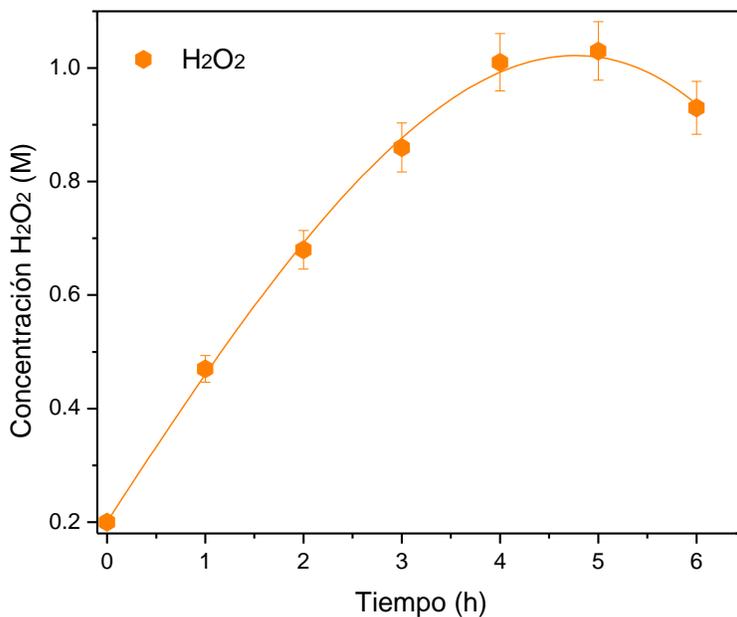
En este análisis, comparar ambos lotes de EWPCB permitió establecer cómo se encuentra el cobre en la muestra, es decir, al tratarse de un material heterogéneo en cada una de las fracciones el cobre se puede encontrar recubierto por material plástico y cerámico, o bien, debajo de capas de otros metales, lo cual, dificulta su lixiviación al no tener un contacto directo con la solución desde el primer instante en que comienza el proceso.

3.5 Cuantificación del H_2O_2 en las pruebas de lixiviación

Para evaluar el consumo del oxidante a lo largo del proceso de lixiviación en la primera etapa (relación S:L 75 g/L) del proceso se realizó una valoración óxido-reducción con permanganato de potasio (KMnO_4) como valorante (la metodología se describe en el Apéndice G). En la Figura 24A se observa el perfil de concentración de H_2O_2 en función del tiempo en la solución fresca. El aumento en la concentración indica que las adiciones constantes de oxidante al sistema permiten su reposición debido al consumo por las reacciones químicas implicadas en proceso (Reacciones 1 a 7). Además, el comportamiento del ORP (Figura 24B), indica que el H_2O_2 se consume en medida que éste se adiciona al sistema, por lo que es posible establecer que el oxidante no está

reaccionando con metales como el hierro o plásticos, sino que, su consumo se debe solamente a las reacciones con los metales presentes en el residuo.

(A)



(B)

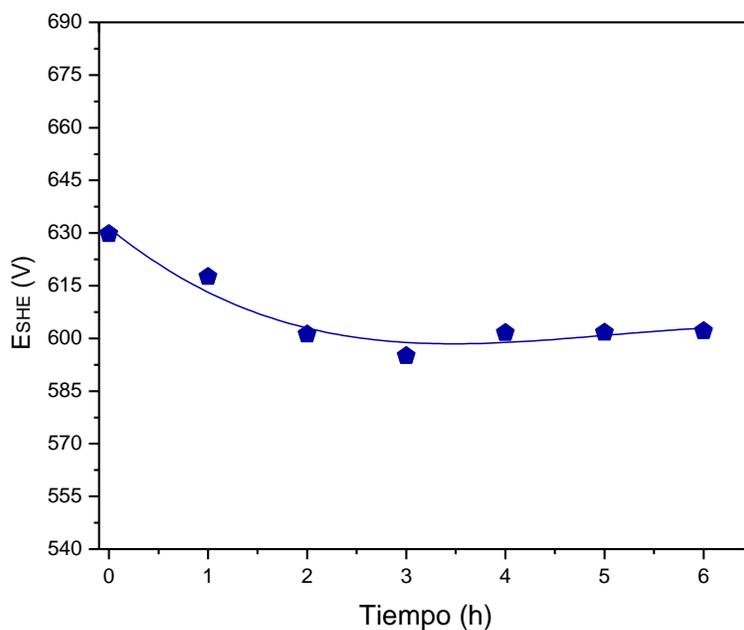


Figura 24. **A.** Concentración de H_2O_2 en función del tiempo. **B.** ORP registrado a lo largo del proceso de lixiviación. Las adiciones de oxidante (0.2 M) se realizaron cada hora durante el proceso.

Por otro lado, es importante aclarar que el valorante puede reaccionar con más especies presentes en la solución, no solamente con el oxidante. Lo anterior, refleja una de las principales desventajas que se tiene al utilizar la titulación química en sistemas

multimetálicos y sumamente complejos. Sin embargo, la técnica proporcionó información útil que permitió analizar y confirmar la necesidad de adicionar el oxidante constantemente en el sistema de lixiviación. Sin embargo, es necesario dar continuidad a estos estudios y mejorar la técnica.

3.6 Estudio de la lixiviación de oro en el sistema Tu-Ox y Tu-SCN con y sin pretratamiento con soluciones de citrato.

En este apartado se presentan los resultados correspondientes a la extracción de oro, en donde se utilizó la fracción más pequeña (<75 μm) del lote de EWPCB, donde se concentró el metal. La concentración se reporta en mg/L y se consideró en el cálculo la corrección de volumen por la adición del oxidante al igual que en los apartados anteriores.

En la Figura 25 se observan los perfiles de concentración en función del tiempo de los metales extraídos al emplear solamente Tu como lixivante y H_2O_2 como oxidante, sistema que permite la formación del complejo $\text{Au}[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^+$ (Reacción 11).



La muestra de EWPCB se lixivió sin ser pretratada químicamente, es decir, una vez triturada se puso en contacto con soluciones de Tu (0.1 M) y H_2O_2 (0.2 M) a pH 3 (considerando el análisis termodinámico mostrado en la Figura 11). En los primeros cinco minutos de iniciado el proceso se comenzó a lixiviar cobre, zinc, estaño y níquel, de los cuales se extrajo mayormente cobre ($\approx 17\%$ extracción, ≈ 328 mg/L), cuya extracción incrementó considerablemente a los 15 minutos ($\approx 22\%$ extracción, ≈ 421 mg/L) respecto a los otros metales. Después de este tiempo, la concentración de cobre disminuyó y la concentración de los demás metales permaneció constante. Por otro lado, el hierro comenzó a disolverse a partir de los 15 minutos de iniciado el proceso y al finalizar, fue el metal que se extrajo en mayor porcentaje ($\approx 60\%$ extracción, ≈ 229 mg/L). En este caso, además de oro, plomo y aluminio no se lixiviaron. Por otro lado, el valor de pH incrementó de 3 a ≈ 6 , y el ORP decreció de ≈ 0.5 V a ≈ 0.25 V, debido al consumo del oxidante por la presencia de los otros metales en la solución o por el material plástico.

La nula extracción de oro se debe principalmente a que el agente lixivante se coordina con los metales mayoritarios presentes en la muestra, sobre todo con hierro y cobre (Reacciones 12 y 13). Con este último metal se demostró teóricamente (Figura 11) que la

cantidad de cobre presente en la fracción no permitiría la lixiviación favorable a oro. Por otro lado, se ha demostrado que la presencia de hierro y cobre en la solución tiene un efecto negativo en la estabilidad del lixiviante, debido a que los iones cúprico y férrico originan la formación de disulfuro de formamida ($[\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^{2+}$, FDS), causando la degradación de la tiourea, afectando su poder lixiviante (Calla et al., 2016). Por esta razón, fue importante recurrir a un pretratamiento con la finalidad de extraer considerablemente los metales base presentes en la muestra en una primera etapa.

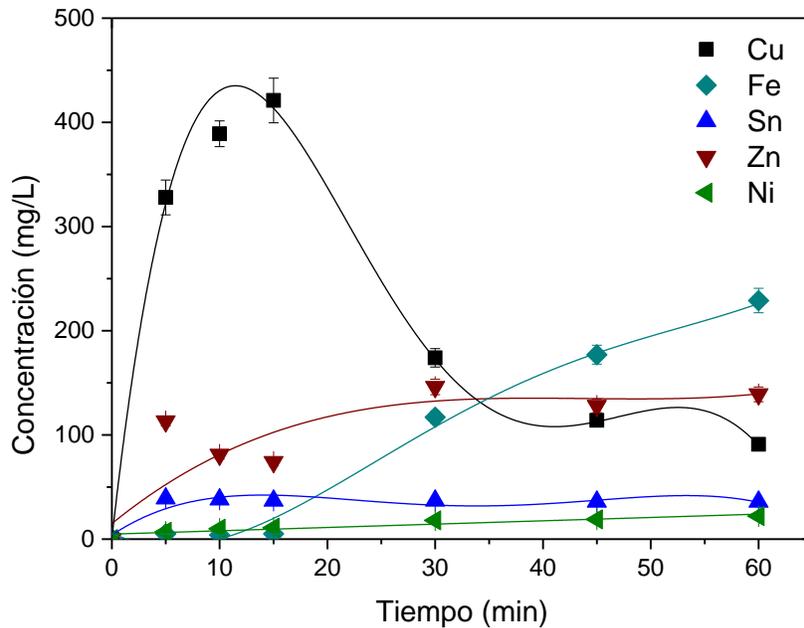
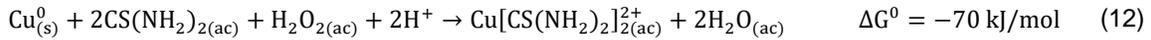


Figura 25. Concentración de los metales en función del tiempo. Cu, Fe, Sn, Zn y Ni (sin pretratamiento químico y lixiviación con Tu-H₂O₂: 0.1 M Tu, 0.2 M H₂O₂, 100 g EWPCB/L, pH=3.0, T ambiente, 600 rpm).

El pretratamiento químico se realizó con soluciones de citrato (Cit) bajo las condiciones experimentales que se establecieron en el Apartado 3.3, procedimiento que permitió extraer 97% de cobre y porcentajes mayores al 80% de metales como Fe, Zn y Ni (Figura 23). Posterior a esta etapa, se llevó a cabo la lixiviación con Tu-H₂O₂ (0.1 M y 0.2 M respectivamente), los resultados obtenidos se muestran en la Figura 26, donde se observa que metales como Zn, Cu y Sn fueron los que se lixiviaron en mayor cantidad (73 mg/L Zn, 43 mg/L Cu y 40 mg/L Sn).

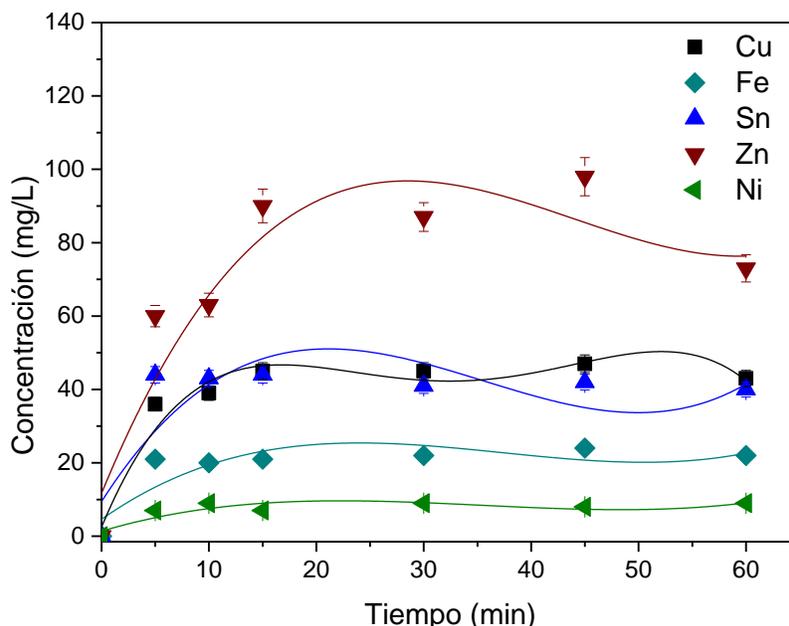


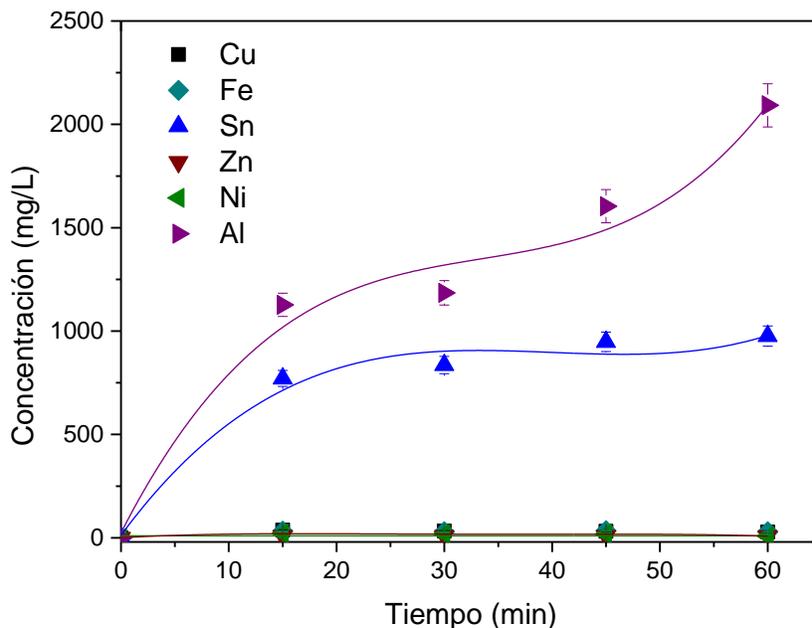
Figura 26. Concentración de los metales en función del tiempo. Cu, Fe, Sn, Zn y Ni (con pretratamiento químico: 1.2 M Cit, 0.5 M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 0.2 M H_2O_2 cada hora durante el proceso, 100 g EWPCB/L, pH=4.0, T ambiente, 600 rpm y lixiviación con Tu- H_2O_2 : 0.1 M Tu, 0.2 M H_2O_2 , 100 g EWPCB/L, pH=3.0, T ambiente, 600 rpm).

A pesar de que el pretratamiento químico contribuyó a la lixiviación de la mayor cantidad de metales base, en el sistema Tu- H_2O_2 no se logró lixiviar al oro. Por esta razón, fue necesario incorporar un agente para enmascarar aquellos metales que seguían presentes en la solución y estaban siendo lixiviados, especialmente cobre. Con base en el análisis termodinámico (Figura 12A), se adicionó al sistema 1.2 M ácido oxálico ($\text{C}_2\text{H}_2\text{O}_4$). Además, estudios en el tratamiento de minerales apuntan que el ion oxalato (Ox) es capaz de estabilizar a la tiourea evitando su descomposición (Calla y Lapidus, 2021). Por lo anterior, resultó una opción prometedora en este estudio, en donde se llevaron a cabo pruebas experimentales sin y con pretratamiento y sin ajuste de pH (Figura 27) para analizar el efecto de ácido oxálico en el sistema.

En la Figura 27A se observan los resultados de la lixiviación sin pretratamiento químico, donde se favoreció la disolución de Sn y Al, alcanzando en una hora de proceso ≈ 976 mg/L Sn ($\approx 45\%$ extracción) y ≈ 2092 mg/L Al ($\approx 70\%$ extracción); mientras que para los otros metales las concentraciones fueron menores a 30 mg/L (28 mg/L Cu, 29 mg/L Fe, 8 mg/L Zn y 8 mg/L Ni). Por otro lado, en el caso de la lixiviación con pretratamiento químico (Figura 27B) es posible observar que la extracción también fue favorable para Sn y Al, si bien, la concentración máxima obtenida fue menor (398 mg/L Sn y 186 mg/L Al) con respecto al

caso anterior, su disolución se continuó ocurriendo. También, se logró disminuir la concentración de cobre, la cual, se registró en 7 mg/L en una hora de lixiviación, sin embargo, bajo estas condiciones nuevamente no fue posible extraer oro.

(A)



(B)

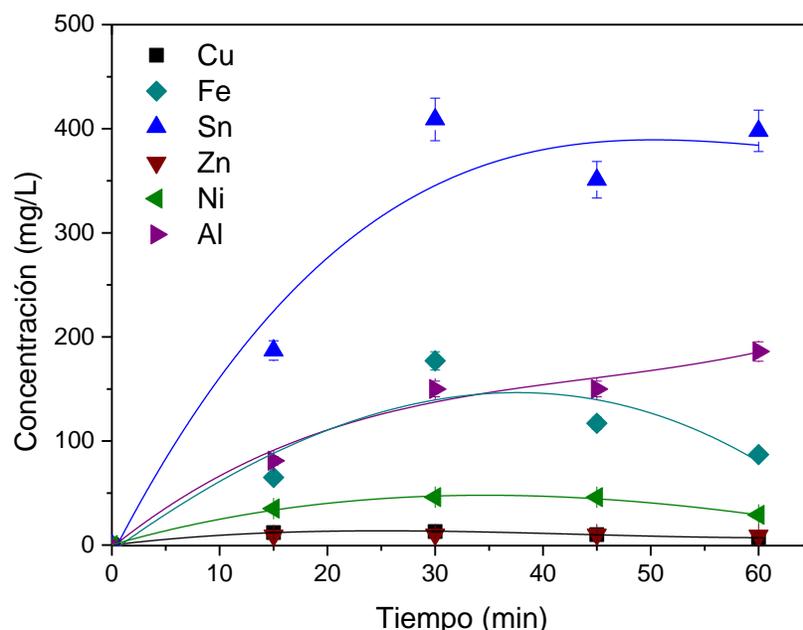


Figura 27. Concentración de los metales en función del tiempo. **A.** Cu, Fe, Sn, Zn, Ni y Al (sin pretratamiento químico y lixiviación con Tu-H₂O₂: 0.1 M Tu, 0.2 M H₂O₂, 100 g EWPCB/L, pH=3.0, T ambiente, 600 rpm). **B.** Cu, Fe, Sn, Zn, Ni y Al (con pretratamiento químico: 1.2 M Cit, 0.5 M (NH₄)₃PO₄, 0.2 M H₂O₂ cada hora durante el proceso, 100 g EWPCB/L, pH=4.0, T ambiente, 600 rpm y lixiviación con Tu-H₂O₂: 0.1 M Tu, 0.2 M H₂O₂, 100 g EWPCB/L, pH=3.0, T ambiente, 600 rpm).

En los casos anteriores, se observó que en la lixiviación de la muestra sin pretratamiento químico el valor de pH aumentó de ≈ 1.0 hasta ≈ 4.0 y el valor de ORP decreció de 0.6 V a 0.3 V , y con la muestra pretratada el valor de pH no tuvo variaciones considerables, es decir, el pH se registró en ≈ 1.0 a lo largo de la prueba y el ORP también se mantuvo en 0.6 V . Con base en lo anterior, se estableció que con el pretratamiento se tiene una mejor estabilidad de pH y ORP en el sistema, sin embargo, con estas condiciones se solubilizaron estaño y aluminio. La lixiviación de ambos metales se favoreció con y sin pretratamiento porque forman complejos solubles estables con el ion oxalato ($\text{Sn}(\text{Ox})_2^{2-}$, $\text{Al}(\text{Ox})_3^{3-}$ y $\text{Al}(\text{Ox})_2^-$, Sherlock y Britton, 1972), a partir de potenciales con valores negativos como se observa en la Figura 28.

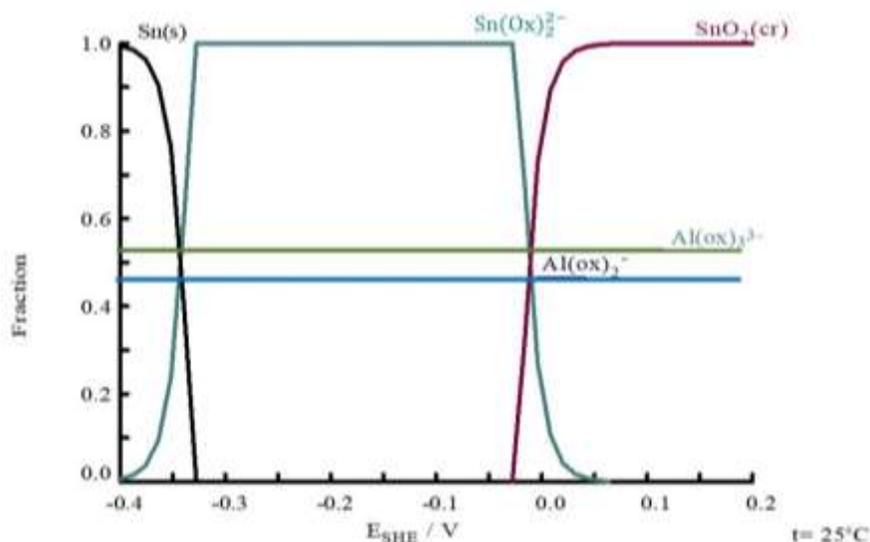


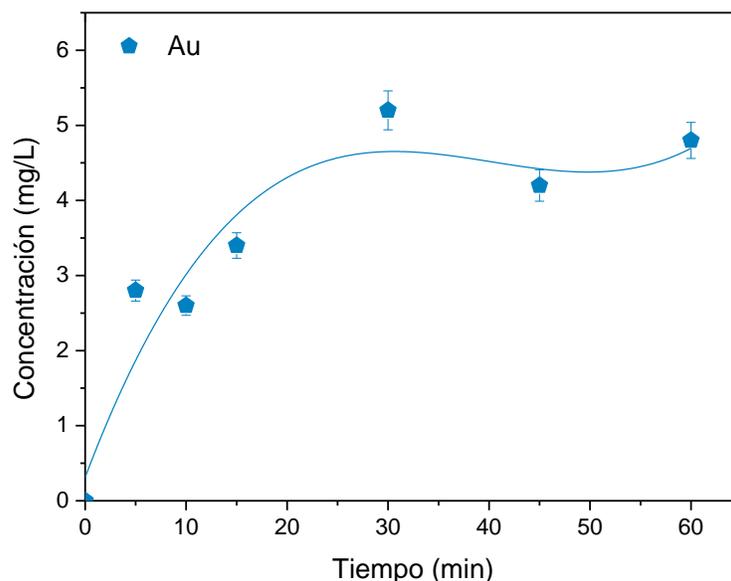
Figura 28. Diagrama de distribución de especies Sn (0.02 M)-Al (0.12 M)-Ox (1.2 M) a 25°C , con la utilización del software MEDUSA®.

En las pruebas anteriores se determinó que el oxalato, a pesar de coordinar al cobre, también lo hace con aluminio y estaño, y la elevada extracción de estos últimos no permiten la lixiviación de oro. Por tal motivo, se sustituyó este agente por el ion tiocianato (SCN^-); las condiciones experimentales se establecieron con base en lo reportado en las Figuras 12 y 13. En este sistema ($\text{Tu-SCN-H}_2\text{O}_2$) no se prescindió del pretratamiento químico y se realizó ajuste de pH ($\text{pH}=3$).

Con el nuevo sistema fue posible la extracción de oro a partir de los primeros 5 minutos de iniciado el proceso, obteniendo 14%, equivalente a aproximadamente 3 mg/L (Figura 29A) y también se extrajeron los demás metales contenidos en la muestra (Figura 29B). Es

importante mencionar que en el pretratamiento químico se obtuvieron porcentajes de extracción >80% de Cu, Fe, Zn, y Ni (5 g/L Cu ≈97% Cu, 2.0 g/L Fe ≈96% Fe, 0.53 g/L Zn ≈81% Zn, 0.21 g/L Ni ≈80% Ni) y, 0.17 g/L Al ≈30% y 0.25 g/L Sn ≈16% Sn. A pesar de los porcentajes obtenidos, las trazas continuaron lixiviándose en esta segunda etapa, pero en porcentajes <7% (36 mg/L Cu ≈0.6% Cu, 61 mg/L Fe ≈2.0% Fe, 25 mg/L Ni ≈6.0% Ni, 44 mg/L Sn ≈1.0% Sn y 14 mg/L Al ≈1.0 % Al), cantidades que también fueron menores respecto a las reportadas con los sistemas anteriores (solamente Tu y Tu-Ox).

(A)



(B)

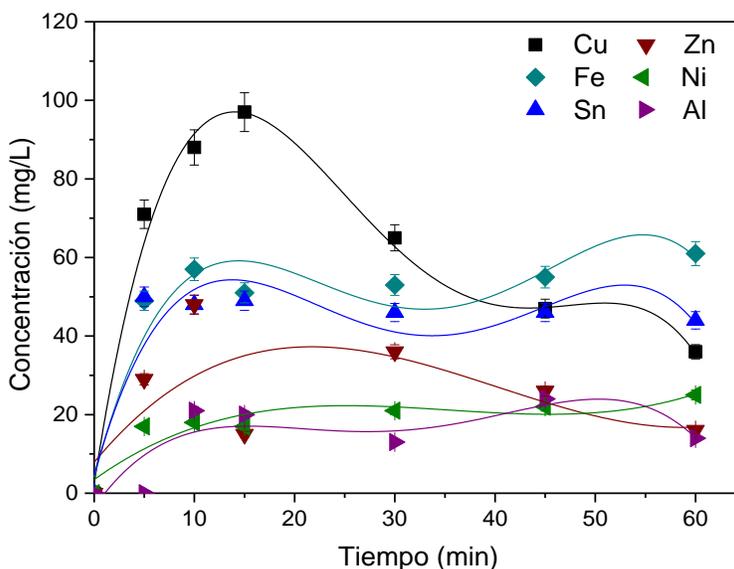


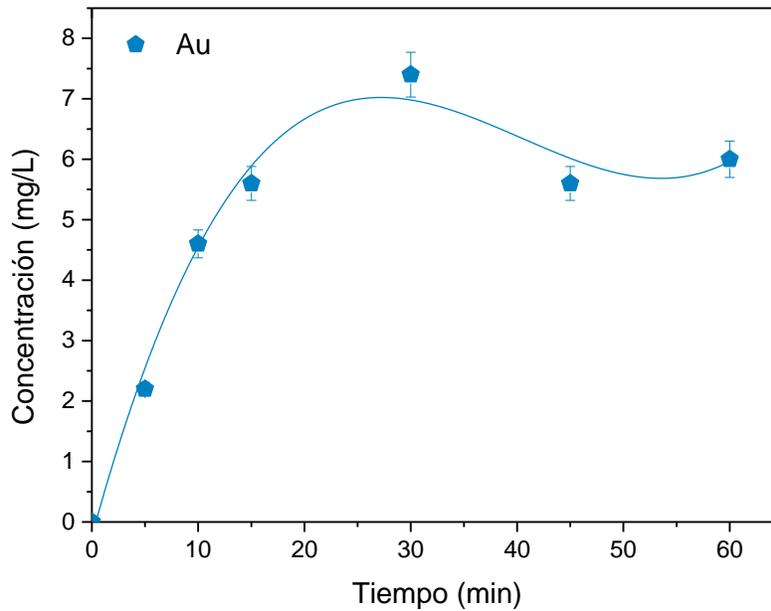
Figura 29. Concentración de los metales en función del tiempo. A. Au. B. Cu, Fe, Sn, Zn, Ni y Al: 0.1 M Tu, 0.1 M SCN, 0.2 M H₂O₂, 100 g EWPCB/L, pH=3.0, T ambiente, 600 rpm.

Al igual que el caso anterior, se tuvo un incremento de pH, es decir, de pH 3 a 5.6, mientras que el valor de ORP osciló alrededor de 0.5 V; debido al consumo de H_2O_2 y a su posible descomposición por la presencia de cobre y hierro en el sistema.

Por otro lado, se identificó que la pérdida significativa de material fue otra limitante en el proceso de lixiviación. La pérdida se tuvo principalmente durante la etapa de pretratamiento químico, específicamente durante el filtrado de la solución. Se corroboró (las pruebas realizadas se describen en el Apéndice E) que trazas de oro metálico estaban retenidas en el papel filtro; por esta razón, se incorporó el papel en la solución lixivante y se realizó un cambio en el tipo de agitación, empleando agitación mecánica.

En la Figura 30 se presentan los resultados de la lixiviación con Tu-SCN- H_2O_2 las modificaciones en el sistema descritas previamente. Se observa (Figura 30A) que la extracción de oro comenzó a partir de los 5 minutos y al igual que el caso anterior, la máxima extracción se registró a los 30 min de iniciada la lixiviación ($\approx 48\%$ Au, 7.4 mg/L). Posteriormente, se experimentó un decremento y al finalizar el proceso el porcentaje de oro extraído fue $\approx 38\%$ Au (6.0 mg/L). Con respecto a los otros metales, se lixiviaron mayormente Zn (67 mg/L) y Fe (81 mg/L), en ambos casos se obtuvo 9.0% extracción. Ni, Sn y Al también se obtuvieron en cantidades ligeramente superiores al caso anterior (31 mg/L Ni $\approx 3.0\%$ Ni, 45 mg/L Sn $\approx 1.0\%$ Sn y 38 mg/L Al $\approx 2.0\%$ Al) pero los porcentajes no superaron el 5%. Además, se logró una menor extracción de cobre ($\approx 0.48\%$ Cu, 29 mg/L Cu) comparado con lo mostrado en la Figura 29B.

(A)



(B)

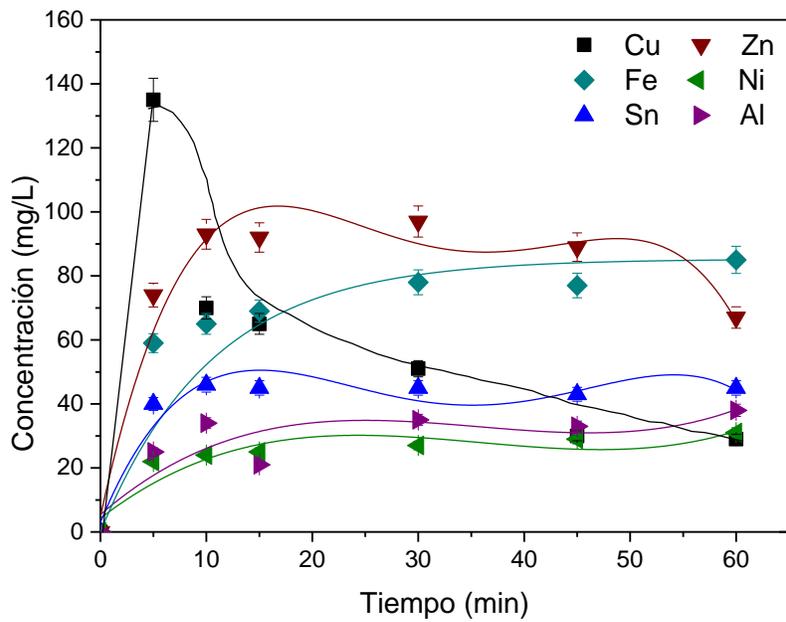


Figura 30. Concentración de los metales en función del tiempo. **A.** Au. **B.** Cu, Fe, Sn, Zn, Ni y Al: 0.1 M Tu, 0.1 M SCN, 0.2 M H₂O₂, 100 g EWPCB/L, pH=3.0, T ambiente, 600 rpm (agitación mecánica).

Con base en los resultados reportados en la Figura 29A y Figura 30A se determinó que la reacción para la extracción de oro se lleva a cabo en tiempos cortos, logrando lixiviar en 30 minutos la mayor cantidad del metal; después de este tiempo, los porcentajes de extracción decrecen debido a que el oro se cementa, por la presencia de aluminio metal. Por otro lado, desde los primeros segundos que el sólido estuvo en contacto con la solución, se presentó un cambio notable en los valores de pH y ORP, por esta razón, se realizaron variaciones en las condiciones experimentales, éstas fueron:

- a) Sistema a pH controlado. Debido al incremento inmediato en el valor de pH se optó por mantener el pH de la solución lixivante en 3.0 con adiciones (mediante goteo) de HNO_3 .
- b) Modificación de pH en el sistema, con valores de pH 1 y 2. Dado el incremento súbito de pH se iniciaron las pruebas con un valor de pH menor al requerido, y una vez alcanzando el valor de pH 3, éste pudiera estabilizarse, controlando el pH como se mencionó en el apartado anterior.
- c) Cambio en la concentración de Tu, H_2O_2 y SCN. Se incrementó el valor de la Tu a 0.2 M, las concentraciones del oxidante se modificaron considerando 0.02, 0.05, 0.3 y 0.4 M. De igual manera para el tiocianato se analizaron sistemas con 0.05 y 0.2 M.
- d) Se incorporó silicato de sodio (NaSiO_3) al sistema Tu-SCN- H_2O_2 , porque se ha reportado (Li et al., 2022) que esta sal evita que la Tu se destruya y ha resultado eficiente sobre todo en medios alcalinos.

Con las modificaciones descritas anteriormente, no se logró incrementar el porcentaje de extracción de oro, mejorar la selectividad en el sistema y/o evitar el cambio drástico en los valores de pH y ORP, concluyendo que la extracción está directamente relacionada con la tiourea disponible en el sistema. Fue posible demostrar mediante pruebas de titulación química (la metodología se describe en el Apéndice F) que la destrucción de tiourea comenzó a partir de los primeros segundos de iniciadas las pruebas (Figura 31), lo que tuvo repercusión directa en la ausencia de lixiviación de oro y permitió que la Tu disponible se coordinara preferentemente con otros metales presentes en la solución. Con este análisis además se demostró que no es conveniente incrementar la concentración del reactivo, debido a su destrucción acelerada en el sistema.

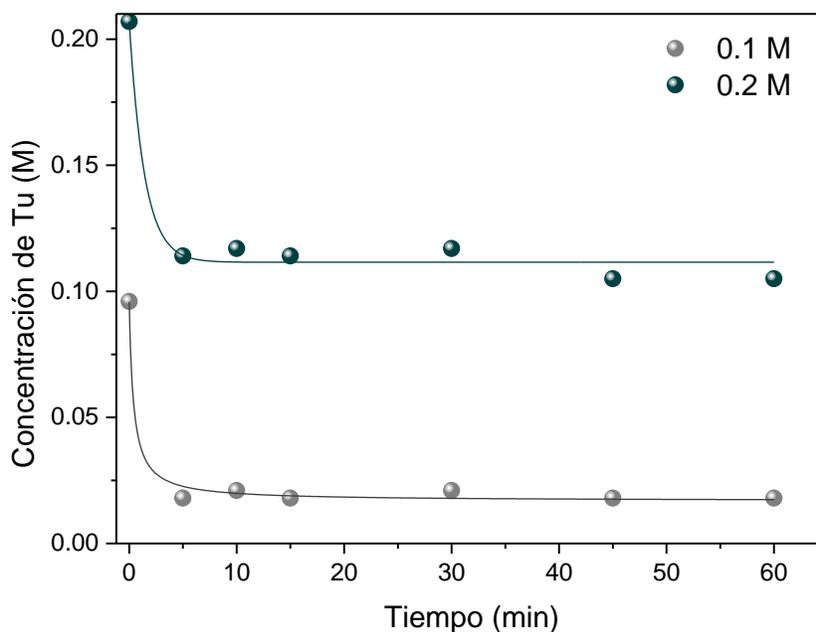


Figura 31. Concentración de Tu en función del tiempo.

Conclusiones

En este estudio se comprobó teórica y experimentalmente que es posible obtener selectivamente el cobre contenido en la basura electrónica procedente de teléfonos celulares. Se demostró que los pretratamientos físicos y químicos son cruciales y deben ser eficientes, para lograr la obtención de productos con pureza aceptable en el procesamiento de este tipo de materiales complejos.

En este trabajo se analizaron y acoplaron dos etapas, con enfoque en la recuperación de cobre y oro. Fue posible recuperar selectivamente cobre con una pureza >99% empleando soluciones de citrato de sodio, fosfato de amonio como agente enmascarante y peróxido de hidrógeno (1.2 M Cit, 0.5 M $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$, 0.2 M H_2O_2 con adiciones cada hora) a un pH 4, seguido de una etapa de electrólisis con duración de 12 horas (densidad de corriente de 150 A/m^2).

Con las diferentes relaciones sólido-líquido estudiadas se estableció que el límite de solubilidad de cobre se encontró $\approx 30 \text{ g/L}$. Por otro lado, el control de pH en las soluciones fue esencial para garantizar la extracción de cobre en un segundo ciclo del proceso; de esta manera fue posible recircular las soluciones y aprovechar el recurso hídrico.

También, se comprobó que el material plástico que recubría a los metales no provocó el consumo del oxidante, es decir, no se generaron reacciones secundarias indeseables. Las adiciones que se realizaron sobre todo en la primera etapa del proceso, donde se dosificó el H_2O_2 cada hora, estuvieron directamente relacionadas al consumo debido a la oxidación de los metales.

La extracción de oro se llevó a cabo con soluciones de Tu (0.1 M) y H_2O_2 (0.2 M), sistema en donde fue importante la incorporación del ion SCN como agente enmascarante; su función fue complejar aquellos metales que en esta segunda etapa continuaban lixiviándose, sobre todo cobre. La principal limitante en la extracción del metal fue el consumo acelerado de tiourea, cuya concentración disminuyó en más del 50% durante los primeros minutos de iniciadas las pruebas de lixiviación. Se comprobó que la lixiviación de oro en este tipo de material complejo está directamente relacionada con la cantidad de tiourea disponible en el sistema, con el valor de ORP registrado y, con la “eliminación” de los metales que están compitiendo con oro por coordinarse con la Tu o con el ion SCN.

La presencia de metales base también provoca la cementación del oro. Por esta razón, no fue posible obtener una extracción mayor al 50% del metal; para lograrlo, quizás sea conveniente recurrir a un pretratamiento químico agresivo, a base ácidos fuertes, con los cuales se podrían extraer prácticamente en su totalidad los metales base, y de esta manera, mejorar la selectividad a oro y, en consecuencia, no se tendría una descomposición acelerada de la tiourea.

Finalmente, es importante mencionar que el empleo de agentes enmascarantes en el procesamiento de materiales multimetálicos, como fue el caso, es trascendental para lograr la selectividad en cada una de las etapas que conforman el proceso. Además, establecer los agentes adecuados no solo permite la recuperación de metales valiosos, también aquellos que son altamente tóxicos y contaminantes. Por ello, la metodología propuesta puede ser empleada para el tratamiento de materiales catalogados como peligrosos y extender la aplicación al procesamiento de otro tipo de desecho, incluso materiales que se encuentren mezclados con otros, por ejemplo, plásticos y cerámicos.

Perspectivas

En este trabajo se identificaron algunos puntos que deben continuar analizándose para optimizar la metodología propuesta, sobre todo, lo relacionado con la segunda etapa del proceso. A continuación, se enlistan dichos puntos con la finalidad de permitir el trabajo a futuro en materia del tratamiento de basura electrónica.

- Un sistema con control de pH permite la extracción de cobre en dos ciclos del proceso, por lo tanto, es necesario evaluar el número de ciclos máximos en donde podría continuar siendo selectiva la extracción de cobre.
- Se debe implementar un sistema automatizado que permita realizar la adición de ácido cítrico para el control de pH, y así mejorar la precisión y exactitud en la dosificación del reactivo, lo mismo puede aplicarse para la incorporación del peróxido de hidrógeno.
- Es necesario que el pretratamiento físico de la muestra se mejore, porque al tratarse de un material con alto contenido de plásticos, cerámicos y vidrio, los metales están recubiertos por capas de éstos. Se podría optar por tratamientos magnéticos, flotación o separación por aire, pero se debe garantizar que la pérdida de material no sea significativa, sobre todo si los metales de interés se concentran en las partículas más finas.
- En sistemas en donde sean lixiviados estaño y aluminio, como en el caso de estudio, será necesario incorporar otro agente enmascarante al sistema con la finalidad de complejarlos y, así evitar la cementación de los metales preciosos y no afectar directamente los porcentajes de extracción obtenidos en esta etapa.
- Para un material sumamente complejo, como fue la segunda fracción de EWPCB empleada en este trabajo, es necesario cambiar el agente lixivante utilizado en el pretratamiento químico, porque se necesita la extracción de 100% de los metales base. Una vez, lixiviando a los metales mayoritarios, se podrá mejorar la extracción de los metales preciosos en la segunda etapa. Además, la lixiviación selectiva dará paso a la incorporación de la cementación química, así como la recirculación de las soluciones en varios ciclos del proceso, dos aspectos que no se analizaron en este trabajo debido a que no se logró una extracción exitosa de oro.

Fuentes de consulta

Akcil, A., Erust, C., Sekhar, G.C., Ozgun, M., Sahin, M. y Tuncuk, A., 2015. *Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and noncyanide lixivants*. A review. *Waste Management* 45, 258–271.

Alzate, A., 2017. *Development of novel environmentally friendly methods to recover gold from electronic waste using persulfate and ferrate ions*. Tesis de Doctorado. Universidad de Antioquia, Colombia.

American Mineralogist Crystal Structure Database, 2018. http://www.minsocam.org/MSA/Crystal_Database.html. (fecha de acceso: september 10, 2019).

ANATEL (2020). *Programa verde*. <http://www.anatel.org.mx/>, (fecha de acceso: enero 25, 2020).

Atkins y Shriver 2010. *Inorganic Chemistry*. 5 ed. University of Oxford. ISBN 978-1-42-921820-7.

Azizitorghabeh, A., Wang, J., Ramsay, J.A., Ghahreman, A. 2021. A review of thiocyanate gold leaching-Chemistry, thermodynamics, kinetics, and processing. *Minerals Engineering* 160, 106689.

Baldé, C.P., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R., Stegmann, P., 2017. *The global e-waste monitor 2017: Quantities, flows and resources*. United Nations University, International Telecommunication Union (ITU), and International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna. ISBN: 978-92-808-9054-9.

Barb, W.G., Baxendale, J.H., George, P., Hargrave, K.R., 1951. *Reactions of ferrous and ferric ions with hydrogen peroxide. Part I.—the ferrous ion reaction*. *Trans. Faraday Soc.* 47, 462–500.

Birloaga, I., Coman, V., Kopacek, B., Veglio, F., 2014. *An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals*. *Waste Manage.* 34, 2581–2586.

Biswas, S., Mulaba-Bafubiandi, A.F., 2016. *Extraction of Copper and Cobalt from Oxidized Ore using Organic Acids*. Southern African Institute of Mining and Metallurgy, 193-200.

Burriel, F., Lucena, F. y Arribas, S., 1952. *Química Analítica Cualitativa: teoría y semimicrométodos*. España: PARANINFO.

Calderón, 1997. *Guía actualizada y completa sobre el uso de quelatos*. Walco S.A. Colombia. 1: 27-VII-1

Calla, D. y Lapidus, G. 2021. *Jarosite dissolution kinetics in the presence of acidic thiourea and oxalate media*. *Hydrometallurgy* 200, 105565.

Calla, D., Nava, F., Fuentes, J.C., 2016. *Acid decomposition and thiourea leaching of silver from hazardous jarosite residues: Effect of some cations on the stability of the thiourea system*. *J. Hazard. Mater.* 317, 440-448.

Calla, D. y Nava, F. 2020. *Thiourea determination for the precious metals leaching process by iodate titration*. Revista Mexicana de Ingeniería Química 19, 275-284.

Comisión Europea. 2019. *Statistics - Electronics Waste - Environment – European Commission*. 2019. https://ec.europa.eu/environment/waste/weee/data_en.htm.

Chen, M., Ogunseitan, O.A., Wang, J., Chen, H., Wang, B., Chen, S., 2016. *Evolution of electronic waste toxicity: Trends in innovation and regulation*. Environment International 89-90, 147-154

Chunfen, H., Qi, L., Douglas G., 2008. *Kinetics of Sn electrodeposition from Sn (II)-citrate solutions*. Electrochimica Acta 53, 8332-8340.

Cui, J. y Zhang, L., 2008. *Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review*. J. Hazard. Mater. 158, 228-256.

Diario Oficial de la Federación (DOF), 2020. Norma Oficial Mexicana NOM-161-SEMARNAT 2011. <http://dof.gob.mx> (fecha de acceso: enero 10, 2020).

Ebin, B., y Isik, M. I., 2017. *Pyrometallurgical processes for the recovery of metals from WEEE*. In WEEE Recycling ,107–137.

Eriksson, G., 1979. *An algorithm for the computation of aqueous multicomponent, multiphase equilibria*. Analytica Chimica Acta 112, 375–383.

Forti, V., Baldé, C., Kuehr, R., Bel, G., 2020. *The Global E-waste Monitor 2020: Quantifies, flows, and the circular economy potential*. United Nations University, International Telecommunication Union (ITU), and International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna. ISBN: 978-92-808-9114-0.

Free, M., 2013. *Hydrometallurgy: Fundamentals and Applications*. Wiley. ISBN 978-1-118-23077-0, pp. 9-10.

Hadi, P., Xu, M., Lin, C.S., Hui, C.-W., McKay, G., 2015. *Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization*. J. Hazard. Mater. 283, 234–243.

Hannachi, A., Valkonen, A., Rzaigui, M., Smirani, W., 2019. *Thiocyanate precursor impact on the formation of cobalt complexes: synthesis and characterization*. Polyhedron 161, 222–230.

Harris, D. 2007. *Análisis Químico Cuantitativo*, tercera edición. España: Reverté pp. 347-361.

Huheey, J.E., Keiter, E., Keiter R. 2003. *Química Inorgánica: principios de estructura y reactividad*. 4ª ed. Universidad de Oxford. ISBN 970-613-162-0.

Ilankoon, I.M.S.K., Ghorbani, Y., Chong, M.N., Herath, G., Moyo, T y Petersen, J. 2018. *E-waste in the international context-A review of trade flows, regulations, hazards, waste management strategies and technologies for value recovery*. Waste Management 82, 258-275.

Jadhao, P., Chauhan, G., Pant, K.K., Nigam, K.D.P. 2016. *Greener approach for the extraction of copper metal from electronic waste*. Waste Management 57, 102-112.

Jadhav, U., Hocheng, H., 2015. *Hydrometallurgical recovery of metals from large, printed circuit board pieces*. Sci. Rep. 5, 14574.

Kaya, M., 2016. *Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes*. Waste Management 57, 64-90.

Kononova, O.N., Kholmogorov, A.G., Danilenko, N.V., Goryaeva, N.G., Shatnykh, K.A., Kachin, V.S., 2007. *Recovery of silver from thiosulfate and thiocyanate leach solutions by adsorption on anion exchange resins and activated carbon*. Hydrometallurgy 88, 189–195.

Kumari, A., Jha, M.K., Lee, J.-c., Singh, R.P., 2016. *Clean process for recovery of metals and recycling of acid from the leach liquor of PCBs*. J. Clean. Prod. 112, 4826–4834.

Lasaridi K, Terzis E, Chroni C, y Kostas A. 2016. *Bir Global Facts & Figures World Statistics on E-Scrap Arisings and the Movement of E-Scrap Between Countries 2016-2025*.

Lee, C.H., Tang, L.W., Popuri, S.R., 2011. *A study on the recycling of scrap integrated circuits by leaching*. Waste Manage. Res. 29 (7), 677–685.

Li, J., Xu, X., Liu, W., 2012. *Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones*. Waste Manage. 32 (6), 1209–1212.

Li, J., Safarzadeh, S., Moats M.S., Miller, J.D., LeVier K.M., Dietrich, M. Wan, R.Y. 2012. *Thiocyanate hydrometallurgy for the recovery of gold. Part I: Chemical and thermodynamic considerations*. Hydrometallurgy 1-9, 113-114.

Li, H., Eksteen, J., Oraby, E., 2018. *Hydrometallurgical recovery of metals from printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives-A review*. Resources, Conservation and Recycling 139, 122-139.

Lipiar, K.M., Goni, O., Mazumder, A.J., 2019. Green corrosion inhibitors. In: Singh, A. (Ed.), Corrosion Inhibitors. IntechOpen, pp. 1–9. ISBN: 978-1-78985-569-2.

Li, W.; Shang, H., Zhou, H., Song, Y., Zheng, S., Yang, X. 2022. *Effect of Stabilizer on Gold Leaching with Thiourea in Alkaline Solutions*. Minerals 12, 89.

Lothenbach B., Ochs M., Hans W., 1999. *Thermodynamic Data for the Speciation and Solubility of Pd, Pb, Sn, Sb, Nb, and Bi in Aqueous Solution*. Japan Nuclear Cycle Development Institute, Maramatsu, Naka-gun, Ibaraki, 319-1194.

Lu, Y., Xu, Z., 2016. *Precious metals recovery from waste printed circuit boards: a review for current status and perspective*. Resour. Conserv. Recycl. 113, 28–39.

Marsden, J.O., House, C.I., 2006. *The Chemistry of Gold Extraction*, second ed. Society for Mining, Metallurgy and Exploration Inc., Littleton, Colorado, p. 651.

Mmerekhi, D., Li B., Baldwin, A., Hong, L., 2016. *The generation, composition, collection, treatment and disposal system, and impact of E-waste*. In Mihai F-C (ed) E-waste in transition-from pollution to resource. InTech, 65-93.

Neyens, E., Baeyens J., 2003. *A review of classic Fenton's peroxidation as an advanced oxidation technique*. Journal Hazard Mater 98 (1), 33–50.

NIST (National Institute of Standards and Technology), 2004, Database 46.8, *Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes: Version 8.0*.

Perkins, D., Marie-Noel, BS., Nxele, T., Sly, P. 2014. *E-Waste: A Global Hazard*. Icahn School of Medicine at Mount Sinai. Annals of Global Health 80, 286-295.

Perrin, D. y Belcher, R. 1975. *The Selection of Masking Agents Use in Analytical Chemistry*. Critical Reviews in Analytical Chemistry 5:1, 85-118.

Petter, P.M.H., Veit, H.M., Bernardes, A.M., 2014. *Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones*. Waste Manage. 34, 475–482.

Poerwono, H., Higashiyama, K., Kubo, H., Toto, A., Suharjono, Sudiana, K., Indrayanto, G., Brittain, H. 2001. Citric Acid. Analytical Profiles of Drug Substances and Excipients. Vol 28.

Preisler, P.W, y Berger, L, 1947. *Oxidation-reduction potentials of thiol-dithio systems: thiourea-formamidine disulfide*, J. Am. Chem. Soc. 69 (2), 322–325.

Puigdomenech, I., 2004. *Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA)*. Inorganic Chemistry, Royal Institute of technology. <https://sites.google.com/site/chemdiagr/>

Ruiz, A. y Lapidus G., 2017. *Study of chalcopryrite leaching from a copper concentrate with hydrogen peroxide in aqueous ethylene glycol media*. Hydrometallurgy. 169, 192-200.

Ruiz, A., Lázaro, I., Lapidus, G., 2020. *Improvement effect of organic ligands on chalcopryrite leaching in the aqueous medium of sulfuric acid-hydrogen peroxide-ethylene glycol*. Hydrometallurgy 441 193, 105293.

Sabah, M., Saad, S., Ayman H., 2018. *Status of electronic Waste recycling techniques: a review*. Environmental Science and Pollution Research, 17: 16533-16547.

Saidan, M., Brown B., Valix M., 2012. *Leaching of electronic waste using biometabolised acids*. Chinese Journal of Chemical Engineering, 20 (3), 530-534.

Segura, B., 2018. *Lixiviación y recuperación selectivas de cobre a partir de basura electrónica*. (Tesis de Maestría), Universidad Autónoma Metropolitana, Ciudad de México.

Sherlock, J. C., Britton, S. C., 1972. *Complex Formation and Corrosion Rate for Tin in Fruit Acids*. British Corrosion Journal, 7 (4), 180-183.

Sethurajan, M., Hulebusch, E.D., Fontana, D., Akcil, A., Deveci, H., Batinic, B., Leal, J., Gasche, T., Kucuker, M. A., Kuchta, K., Neto, I., Soares, H., Chmielarz, A. 2019. *Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end-of-life electronic wastes- a review*. Environmental Science and Technology 49, (3) 212-275.

Smith, R. M. y Martell, A. E. 1982. Critical Stability Constants, vol 5: Organic and Inorganic Complex, Plenum Press, New York.

Singh, N., Duan, H., Ogunseitan, O.A., Li, J., Tang, Y., 2019. *Toxicity trends in E-Waste: A comparative analysis of metals in discarded mobile phones*. Journal of Hazardous Materials 380, 120898.

Singh, B. y Verma, B, 1963. *Thiourea and its organic derivatives*, Fresenius. J. Anal. Chem. 194 (2), 112–115.

Torres R., Lapidus G.T., 2017. *Closed-circuit recovery of copper lead and iron from electronic waste with citrate solutions*. Waste Management 60, 561–568.

Tuncuk, A. 2019. Lab scale optimizations and two-step sequential bench scale reactor leaching tests for the chemical dissolution of Cu, Au, and Ag from waste electrical and electronic equipment (WEEE). Waste Management 96, 636-643.

Valix, M., Loo, Y.S., Bucknell, J., Cheung, A.W.H., Hong, Y. 2017. *Effect of FR-4 decomposition in the hydrometallurgical recovery of copper from electronic waste*. Hydrometallurgy 173, 199-209.

Verma, A., Hait, S., 2019. *Chelating extraction of metals from e-waste using diethylene triamine pentaacetic acid*. Process Safety and Environmental Protection 121, 1-11.

Wang, Z., Guo, S., Ye, C., 2016, *Leaching of copper from metal powders mechanically separated from waste printed circuit boards in chloride media using hydrogen peroxide as oxidant*. Procedia Environmental Sciences, 31, 917-924. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2016.02.110>

Wang, H., Zhang, S., Li, B., Pan, D., Wu, Y., Zuo, T., 2017. *Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgical processing: a review*. Resources, Conservation and Recycling 126, 209–218.

Xu, Y., Liu, J., 2015. *Recent developments and perspective of the spent waste printed circuit boards*. Waste Management and Research 33 (5), 392–400.

Yin, Z., Mao, Z., Huang, W., Peng, P., Mei, J. 2014. *Kinetics of tetrabromobisphenol A (TBBPA) reactions with H₂SO₄, HNO₃ and HCl: Implications for hydrometallurgy of electronic wastes*. Journal of Hazardous Materials 270, 196-201.

Zhang, L. y Xu, Z., 2016. *A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment*. J. Clean. Prod. 127, 19–36.

Apéndices

A. Agentes enmascarantes

Un agente enmascarante es un reactivo auxiliar que evita el curso normal de un cambio químico en un sistema. Su función, es la formación de complejos estables con ciertas especies para que la reacción principal no se vea afectada por reacciones secundarias (Perrin y Belcher, 1975).

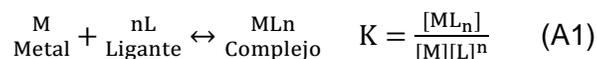
Comúnmente los agentes enmascarantes (ligantes) están implicados en sistemas químicos que involucran especies metálicas con las cuales se coordinan. Los ligantes, tienen la capacidad de donar pares de electrones y los iones metálicos suelen ser aceptores de pares de electrones. De esta manera, con base en la teoría ácido-base de Lewis, todo ligante siempre será una base y las especies metálicas se considerarán ácidos (Huheey et al., 2003).

Con base en lo anterior, se han desarrollado criterios que permiten determinar la afinidad entre un ácido y una base para coordinarse. Por lo que se ha clasificado a los ácidos y bases como *duros* y *blandos*. Los ácidos o bases duros se caracterizan por ser ligeramente polarizables, poseen una carga elevada, un radio pequeño y sus interacciones son de tipo iónico. Mientras que los ácidos o bases blandos suelen tener baja carga, gran tamaño, son polarizables y sus interacciones son de tipo covalente. Lo anterior, permite que los ácidos duros formen enlaces más fuertes con las bases duras y los ácidos blandos prefieren coordinarse con bases blandas (Huheey et al., 2003; Atkins, 2010). En la Tabla A1 se muestra la clasificación de algunas especies según este criterio.

Tabla A1. Iones metálicos y agentes complejantes duros y blandos. (Perrin y Belcher, 1975).

Duros	Intermedios	Blandos
Iones metálicos (ácidos)		
Li ⁺ , Na ⁺ , K ⁺ , Rb ⁺ , Cs ⁺ , NH ₄ ⁺ , Mg ²⁺ , Ca ²⁺ , Sr ²⁺ , Ba ²⁺ , Ra ²⁺ , Sc ³⁺ , Y ³⁺ , La ³⁺ , Ti ⁴⁺ , Zr ⁴⁺ , Hf ⁴⁺ , Th ⁴⁺ , Fe ³⁺ , Co ³⁺ , Np ³⁺ , Pu ³⁺ , Am ³⁺ , U ³⁺ , U ⁴⁺ , Pa ⁴⁺	Be ²⁺ , Al ³⁺ , V ³⁺ , Cr ²⁺ , Cr ³⁺ , Mn ²⁺ , Fe ²⁺ , Co ²⁺ , Ni ²⁺ , Ga ³⁺ , In ⁺ , As ³⁺ , Rh ³⁺ , Np ⁴⁺ , Cu ²⁺ , Zn ²⁺ , Sn ²⁺ , In ³⁺ , Mn ³⁺ , Sb ³⁺ , Ru ²⁺ , Os ²⁺ , Ir ³⁺ , Pt ⁴⁺ , Tl ⁺ , Bi ³⁺ , Pb ²⁺	Cu ⁺ , Cd ²⁺ , Sn ⁴⁺ , Ag ⁺ , Hg ²⁺ , Tl ³⁺ , Pd ²⁺ , Pt ²⁺ , Au ⁺
Agentes complejantes (ligantes, bases)		
F ⁻ , NO ₃ ⁻ , CO ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , Cl ⁻ , ClO ₄ ⁻ , HO ⁻ , PO ₄ ³⁻	Br ⁻ , ClO ₃ ⁻ , NO ₂ ⁻ , SO ₃ ²⁻ , piridina	I ⁻ , CN ⁻ , HS ⁻ , SCN ⁻ , S ²⁻

Por otro lado, es posible determinar la estabilidad de un complejo cuantitativamente, a través de su constante de formación o constante de estabilidad, K, que es una medida de la fuerza de interacción entre las especies que forman al complejo. Es importante notar que, estas reacciones de formación suceden en una serie de etapas, y a cada una de ellas está asociada una constante K. De tal manera que el proceso global en la formación del complejo está dado por:



Generalmente, los valores de K son expresados como Log K y cuando existen varios metales presentes en un sistema, se formará inicialmente el complejo cuya constante de estabilidad tenga un valor mayor, es decir, este metal desplazará al resto para coordinarse con el ligante (Calderón, 1997).

También es posible establecer la *fuerza* de los ligantes, a través del grado de disociación (α). Este parámetro establece la fracción del ácido o la base que se disocia en solución, por ser una fracción, sus valores están comprendidos entre cero y uno. De tal forma que una especie cuyas moléculas están prácticamente disociadas tendrá $\alpha \approx 1$ y se consideran ácidos y bases *fuertes*, por el contrario, si gran parte de las moléculas del ácido o la base se encuentran sin disociar $\alpha \ll 1$ y se catalogan como ácidos y bases *débiles*. Algunos ácidos pueden ceder más de un protón y se denominan ácidos polipróticos, donde la disociación de cada uno de los protones tiene asociada una constante, K_a. De forma análoga se definen

las bases polipróticas y se asigna la constante K_b . Generalmente, esta medida de disociación está determinada por pK_a o pK_b (logaritmo negativo de la constante de disociación). Entonces, se dice que un ácido o base es *fuerte* si pK_a o pK_b tiene valores pequeños, y un ácido o base es *débil* con valores de pK_a o pK_b grandes (Huheey et al., 2003).

Con base en los criterios anteriores, se ha realizado una clasificación para determinar qué ligante se coordina mejor dependiendo el catión. Algunos de los más utilizados se muestran en la Tabla A2.

Tabla A2. Ligantes usualmente empleados (Perrin y Belcher, 1975).

Catión	Ligante
Ag ⁺	NH ₃ , I ⁻ , CN ⁻ , Cl ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , tiourea
Al ³⁺	F ⁻ , BF ₄ ⁻ , EDTA, OH ⁻ , carboxilatos (acetato, citrato, oxalato)
Au ⁺	NH ₃ , CN ⁻ , Br ⁻ , Cl ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , tiourea
Co ²⁺ , Co ³⁺	F ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , carboxilatos (acetato, citrato, oxalato), glicina, MPA, NO ₂ ⁻
Cu ²⁺	NH ₃ , carboxilatos (acetato, citrato, oxalato), glicina, tiourea, CN ⁻ , NO ₂ ⁻ , ácido ascórbico, N ₂ H ₄ , S ₂ ²⁻ , I ⁻ , SO ₃ ²⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻
Fe ²⁺ , Fe ³⁺	carboxilatos (acetato, citrato, oxalato), glicerol, OH ⁻ , F ⁻ , PO ₄ ³⁻ , P ₂ O ₇ ⁴⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , ácido ascórbico, SnCl ₂ , EDTA
Mg ²⁺	carboxilatos (acetato, citrato, oxalato), glicol, OH ⁻ , F ⁻ , BF ₄ ⁻ , PO ₄ ³⁻ , P ₂ O ₇ ⁴⁻ , hexametáfosfato
Mn ²⁺	carboxilatos (acetato, citrato, oxalato), F ⁻ , P ₂ O ₇ ⁴⁻ , trifosfato, CN ⁻ , N ₂ H ₄
Ni ²⁺	glicina, F ⁻ , CN ⁻ , SCN ⁻ , NH ₃ , carboxilatos (acetato, citrato, oxalato), DDC, ADA
Pb ²⁺	carboxilatos (acetato, citrato, oxalato), F ⁻ , OH ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻ , S ₂ O ₃ ²⁻ , SO ₄ ²⁻ , DMSA, DMPA, PO ₄ ³⁻
Pt ²⁺	CN ⁻ , SCN ⁻ , I ⁻ , NO ₂ ⁻ , acetilacetona, tiourea, NH ₃ ,
Sn ²⁺	carboxilatos (acetato, citrato, oxalato), EDTA, TEA, F ⁻ , OH ⁻ , Cl ⁻ , I ⁻ , PO ₄ ³⁻ , DMP
Zn ²⁺	NH ₃ , poliaminas, glicol, glicerol, carboxilatos (acetato, citrato, oxalato), APCA, glicina, CN ⁻ , SCN ⁻ , OH ⁻ , DMP

B. Estudios preliminares del empleo de agentes enmascarantes en soluciones de citrato

Con base en los estudios propuestos por Saidan, (2012), Valix et al., (2017) y Torres y Lapidus (2017), que se describieron en el Apartado 1.3.2, se realizó un estudio preliminar teórico-experimental con el objetivo de analizar la importancia y el efecto del empleo de agentes enmascarantes en soluciones de citrato, especialmente para complejar a hierro y plomo, porque se ha demostrado que ambos metales contaminan a las soluciones lixiviantes (Torres y Lapidus 2017). Los estudios preliminares (Segura, 2018), se llevaron a cabo con un lote de EWPCB con contenido metálico $\approx 90\%$. La composición de los metales de interés fue la siguiente: Cu (≈ 900 kg/t), Fe (≈ 5 kg/t) y Pb (≈ 2 kg/t). Además, para la construcción de los diagramas termodinámicos se consideró: 0.5 M citrato de sodio ($\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$), 0.1 M carbonato de sodio (Na_2CO_3) o 0.1 M fosfato de amonio (NH_6PO_4). Las últimas dos sales, se seleccionaron con base en los criterios descritos en el Apéndice A, gracias a la capacidad del ion carbonato (CO_3^{2-}) y fosfato (PO_4^{3-}) para formar complejos insolubles con hierro y plomo (Burriel et al., 1952).

En la Figura B1, se observan los diagramas de zonas de predominio para cobre, hierro y plomo considerando solamente el medio de citrato, es decir, sin adición de los agentes enmascarantes. En los tres casos se observa la formación de complejos solubles, por ejemplo, en el sistema Cobre-Citrato (Cu-Cit) (Figura B1a), las especies solubles se generan a partir de un potencial >0.2 V y en un intervalo de pH comprendido entre 2 y ≈ 7.5 . Por otro lado, el diagrama del sistema Hierro-Citrato (Fe-Cit) (Figura B1b), la mayoría de las zonas de predominio corresponden a complejos solubles, con excepción del intervalo ≈ 7 a 14 entre ≈ 0.8 a 1.0 V, donde se forman $\text{Fe}_2\text{O}_3(\text{cr})$, $\text{Fe}_2\text{O}_4(\text{cr})$ y $\text{Fe}(\text{OH})_2(\text{s})$; y en potenciales <0.5 V en donde prevalece la especie $\text{Fe}_{(\text{cr})}$ en todo el intervalo de pH. Finalmente, el ion citrato es capaz de complejar a plomo (sistema Plomo-Citrato, Pb-Cit) contribuyendo en la formación de complejos solubles estables en el intervalo de pH 2 a 9 y con potenciales desde -0.3 V a 1.0 V (Figura B1c). Lo anterior demuestra que, bajo las condiciones descritas en este Apartado, efectivamente el citrato compleja a los tres metales, este hecho comprueba teóricamente que en el proceso de lixiviación se favorecería la extracción de hierro, plomo y cobre, contribuyendo a un proceso no selectivo.

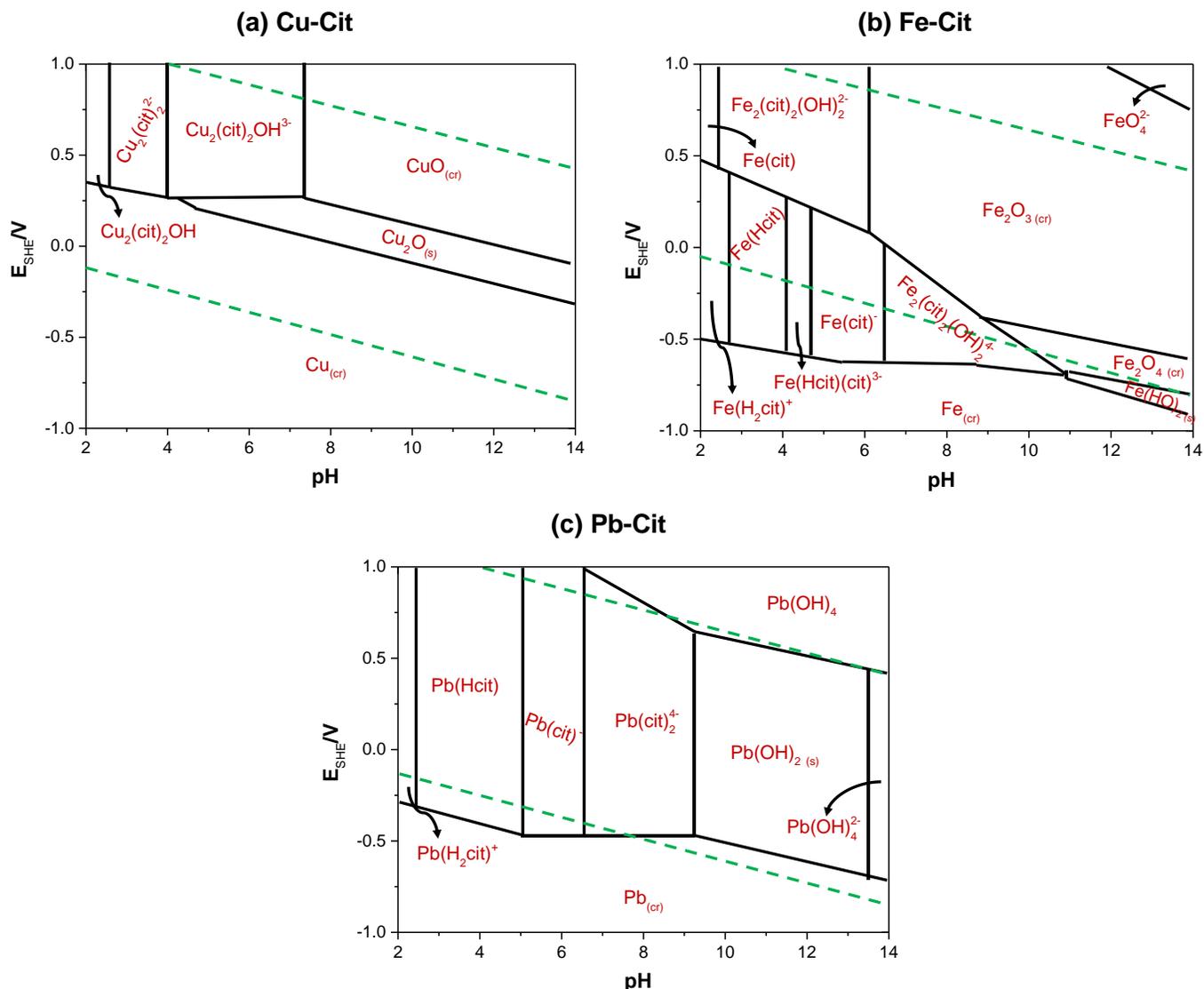


Figura B1. Diagramas de predominancia para: **a.** Cu (1.5 M)-Cit, **b.** Fe (0.001 M)-Cit, **c.** Pb (0.001M)-Cu-Cit- PO_4^{3-} , con 0.5 M Cit, en todos los casos a 25 °C. Diagramas elaborados con el software MEDUSA®.

Para lograr la selectividad en la extracción de cobre, se analizó el efecto en la incorporación de diversos agentes enmascarantes, en esta sección se destacan principalmente dos, el ion CO_3^{2-} y el ion PO_4^{3-} . En la Figura B2 se muestran los diagramas de zonas de predominio para los sistemas cobre-citrato-carbonato (Cu-Cit- CO_3^{2-}) y cobre-citrato-fosfato (Cu-Cit- PO_4^{3-}). La adición de ambos agentes enmascarantes no resulta perjudicial para la extracción de cobre, porque en ambos diagramas prevalecen especies solubles de cobre (intervalo de pH 2 a 10 y potenciales superiores a 0.1 V) en zonas similares que en el sistema Cu-Cit (Figura B1a).

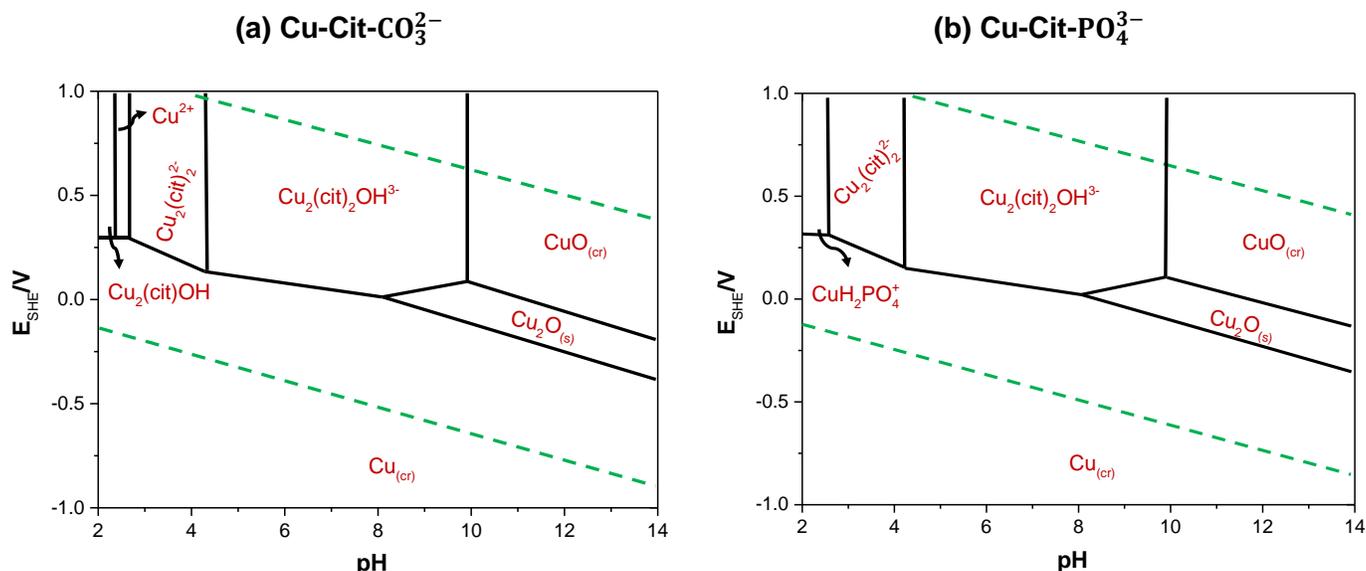


Figura B2. Diagramas de predominancia para: **a.** Cu (1.5 M)-Cit- CO_3^{2-} , **b.** Cu-Cit- PO_4^{3-} con 0.5 M Cit, 0.1 M CO_3^{2-} o 0.1 M PO_4^{3-} , en todos los casos a 25 °C. Diagramas elaborados con el software MEDUSA®.

Para hierro y plomo si se observan cambios significativos comparados con el sistema M-Cit. Por ejemplo, en la Figura B3a (sistema hierro-citrato-carbonato, Fe-Cit- CO_3^{2-}), se observa la formación de $\text{FeCO}_3(\text{s})$ en el intervalo de pH 6.5 a 9 y entre un potencial ≈ -0.75 a ≈ 0.1 V. Mientras que con la adición del ion fosfato, en el mismo intervalo de potencial y pH entre 6.5 a 12 se forma $\text{Fe}_3(\text{PO}_4)_2 \cdot 8\text{H}_2\text{O}(\text{s})$, además de otra especie insoluble entre pH 2 y ≈ 4.5 con potenciales > 0.1 V (Figura B3b). Finalmente, en la Figura 3Bc, se observa el diagrama que corresponde al sistema plomo-citrato-carbonato (Pb-Cit-CO_3^{2-}), la formación de óxidos, carbonatos e hidróxidos de plomo (especies insolubles) comienza a partir de un pH ≈ 6 y potenciales entre -0.7 V a 1.0 V. Por otro lado, cuando el agente enmascarante fue PO_4^{3-} , se observó la formación de compuestos insolubles en todo el intervalo de pH y potencial, de la misma manera que se ilustra en la Figura 9c del Apartado 3.1.

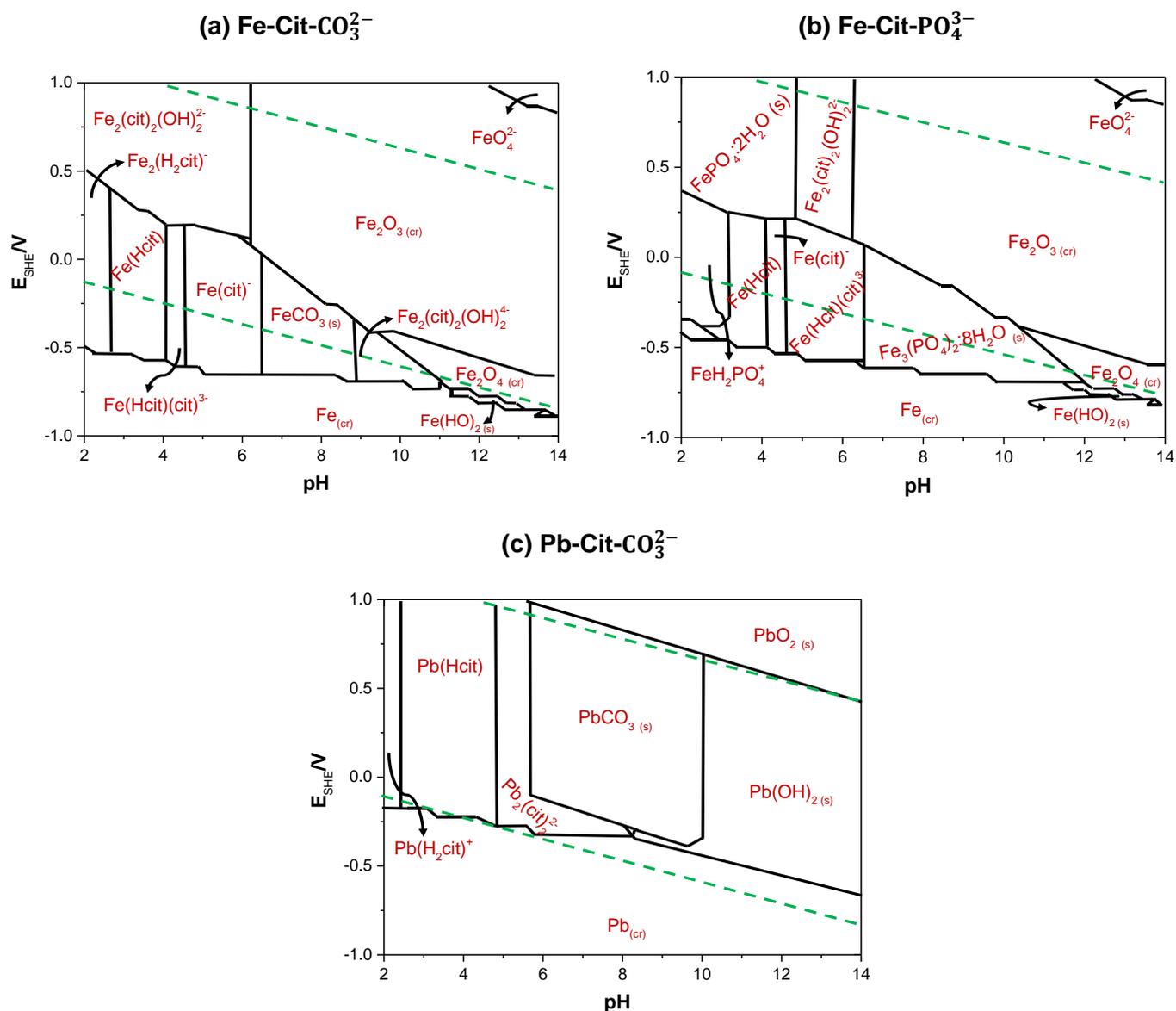


Figura B3. Diagramas de predominancia para: **a.** Cu (1.5 M)-Cit- CO_3^{2-} , **b.** Cu-Cit- PO_4^{3-} con 0.5 M Cit, 0.1 M CO_3^{2-} o 0.1 M PO_4^{3-} , en todos los casos a 25 °C. Diagramas elaborados con el software MEDUSA®.

De acuerdo con el análisis termodinámico se estableció que la extracción selectiva de cobre se puede llevar cabo empleando ambos agentes enmascarantes, porque éstos no afectan la formación de compuestos solubles del metal, pero sí garantizan la formación de especies insolubles de hierro y plomo. Con el ion carbonato las mejores condiciones se encuentran entre pH 6 y 10 con un potencial >0.2 V y con el ion fosfato, entre 2 y 4.5 (valores de pH) y también, con potenciales superiores a 0.2 V.

Con base en lo anterior, se llevaron a cabo pruebas experimentales, en las cuales además de estudiar el efecto en la adición del agente enmascarante en las soluciones de citrato,

también se analizó: la concentración de los reactivos (agente lixiviante, oxidante y agentes enmascarantes), pH del sistema y temperatura. En la Tabla B1 se muestran los porcentajes de extracción obtenidos de cada metal en los tres sistemas estudiados: Cit, Cit-CO₃²⁻ y Cit-PO₄³⁻, bajo las siguientes condiciones experimentales: 20 g EWPCB/L, 0.5 M citrato de sodio (Na₃C₆H₅O₇), pH 4.5, 0.1 M H₂O₂ (adiciones cada hora durante el proceso), 4 horas de proceso, temperatura ambiente, 0.1 M carbonato de sodio (Na₂CO₃) o 0.1 M fosfato de amonio (NH₆PO₄).

Tabla B1. Porcentaje de extracción de cobre, hierro y plomo en los tres sistemas de lixiviación analizados (Segura, 2018).

Sistema	Metal	Porcentaje de extracción
Cit	Cu	40%
	Pb	19%
	Fe	27%
Cit-CO ₃ ²⁻	Cu	34%
	Pb	32%
	Fe	30%
Cit-PO ₄ ³⁻	Cu	51%
	Pb	12%
	Fe	25%

De acuerdo con la Tabla B1 se determinó que el ion fosfato enmascaró a hierro y plomo, preferentemente a este último metal. De esta manera se seleccionó Cit-PO₄³⁻ como el mejor sistema. Posteriormente, se realizaron pruebas experimentales incrementando el tiempo de operación a 6 horas, también se modificó la concentración de la sal de fosfato (0.2 M) y el pH del sistema (pH 4). Con estas nuevas condiciones experimentales se logró una extracción de 60% Cu, 41% Fe y ≈4% Pb (Segura, 2018). En este caso, mejoró la disolución de cobre y la precipitación de plomo. Sin embargo, el porcentaje de hierro incrementó, lo anterior se atribuyó a la presencia de especies adicionales de hierro en presencia de iones fosfato (Figura B3b), debido a que se registraron cambios de pH durante el proceso de lixiviación (de 4 a 5).

A pesar de no lograr mejorar la precipitación de hierro se comprobó que con este sistema es posible precipitar exitosamente a plomo, un metal que requiere removerse de la solución por ser altamente tóxico. Además, el estudio preliminar permitió comprobar que la adición

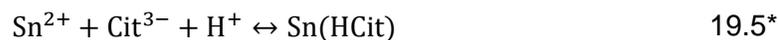
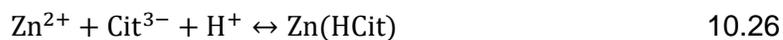
de agentes enmascarantes no influyó en la extracción de cobre, garantizando su extracción en porcentajes superiores al 50%. Finalmente, se identificaron algunos puntos clave como: la necesidad de controlar el pH del sistema, ampliar el análisis a otros metales presentes en la muestra de EWPCB, analizar diferentes ciclos del proceso, es decir, los aspectos que se consideraron en la presente Tesis doctoral, descritos a lo largo de este documento.

C. Valores de las constantes de estabilidad utilizados para elaborar los diagramas de tipo-Pourbaix y de distribución de especies.

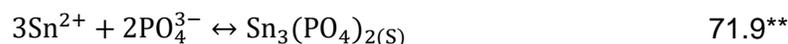
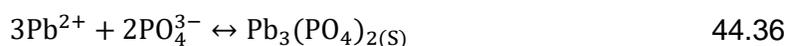
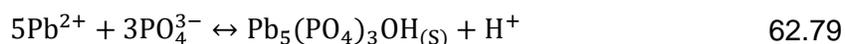
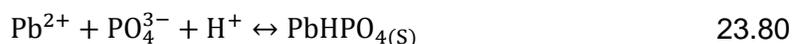
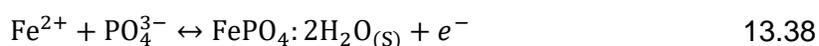
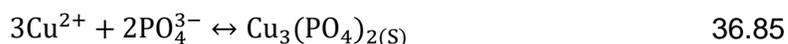
En la Tabla C1 se reportan los valores de las constantes de estabilidad para los diferentes sistemas analizados en este documento: M-Cit, M-PO₄³⁻, M-Tu y M-Ox.

Tabla C1. Constantes de estabilidad empleadas en el Software MEDUSA® (NIST, 2004; Puigdomenech, 2004).

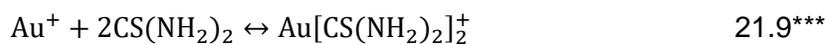
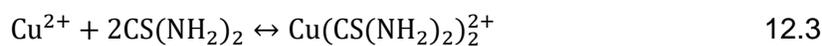
Sistema	Log K (a 25°C)
M-Cit	
$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cit}^{3-} \leftrightarrow \text{Cu}_2(\text{Cit})_2^{2-}$	17.27
$2\text{Cu}^{2+} + 2\text{Cit}^{3-} \leftrightarrow \text{Cu}_2(\text{Cit})_2\text{OH}^{3-} + \text{H}^+$	13.3
$\text{Fe}^{2+} + \text{Cit}^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}(\text{HCit})$	10.2
$\text{Fe}^{2+} + 2\text{Cit}^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}(\text{HCit})(\text{Cit})^{3-}$	13.39
$\text{Fe}^{2+} + \text{Cit}^{3-} + 2\text{H}^+ \leftrightarrow \text{Fe}(\text{H}_2\text{Cit})^+$	12.78
$\text{Pb}^{2+} + \text{Cit}^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Pb}(\text{HCit})$	11.21
$2\text{Al}^{3+} + 2\text{Cit}^{3-} \leftrightarrow \text{Al}_2(\text{Cit})_2(\text{OH})_2^{2-} + 2\text{H}^+$	16.56
$\text{Al}^{3+} + \text{Cit}^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Al}(\text{HCit})^+$	12.9
$3\text{Al}^{3+} + 3\text{Cit}^{3-} \leftrightarrow \text{Al}_3(\text{Cit})_3(\text{OH})_4^{4-} + 4\text{H}^+$	19.87
$\text{Al}^{3+} + \text{Cit}^{3-} \leftrightarrow \text{Al}(\text{Cit})\text{OH}^- + \text{H}^+$	6.52
$\text{Ni}^{2+} + 2\text{Cit}^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ni}(\text{HCit})(\text{Cit})^{3-}$	15.39
$\text{Ni}^{2+} + \text{Cit}^{3-} \leftrightarrow \text{Ni}(\text{Cit})^-$	6.91
$\text{Ni}^{2+} + \text{Cit}^{3-} + \text{H}^+ \leftrightarrow \text{Ni}(\text{HCit})$	10.78



M-PO₄³⁻



M-Tu



M-Ox



M-SCN

$\text{Cu}^{2+} + \text{SCN}^- + e^- \leftrightarrow \text{CuSCN}_{(s)}$	16.83
$\text{Cu}^{2+} + 3\text{SCN}^- + e^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{SCN})_3^{2-}$	12.73
$\text{Cu}^{2+} + 4\text{SCN}^- + e^- \leftrightarrow \text{Cu}(\text{SCN})_4^{3-}$	12.53

*Chunfen et al., (2008), **Lothenbach et al., (1999), ***Smith y Martell (1982), **Sherlock y Britton (1972).

D. Composición de cada fracción en la muestra de EWPCB

En la Tabla D1 se muestra la composición del lote de EWPCB correspondiente a cinco tamaños de partícula: >500 μm , 500-250 μm , 250-150 μm , 150-75 μm y <75 μm . En este mapeo se muestra que el mayor porcentaje (50%) de Cu se concentró en tamaños de partícula mayores, especialmente en >500 μm ; lo mismo sucedió para Ni, Zn y Sn. El Pb y la Ag se encuentran en la misma proporción en todos los tamaños de partícula considerados. El Fe, estuvo presente en un porcentaje de 5% tanto en el tamaño superior (500 μm) como en los finos (< 75 μm); para el resto del mallaje su porcentaje en masa fue menor ($\approx 2\%$). Finalmente, el Au no se encontró presente en tamaños de partícula mayores a 250 μm , concentrándose en los finos.

Tabla D1. Contenido metálico de la muestra de EWPCB con base en el tamaño de partícula.

Tamaño de partícula (µm)	>500 (66% másico de la muestra)	500-250 (55% másico de la muestra)	250-150 (32% másico de la muestra)	150-75 (20% másico de la muestra)	<75 (19% másico de la muestra)
Metal (kg/t)					
Cu	535±6	468±7	223±12	109±4	58±1
Fe	57±22	14.7±1.1	26.2±1.1	26.0±2.0	55.0±0.3
Sn	28.0±1.9	20.0±7.0	18.2±1.5	3.5±3.5	22.0±1.5
Ni	22.0±3.0	9.0±0.4	3.3±0.2	3.0±1.4	4.4±0.1
Zn	13.0±0.1	6.6±0.1	7.0±0.2	14.5±0.4	14.0±0.2
Al	11.0±0.9	31.6±0.7	40.0±2.5	35.0±0.4	32.0±0.1
Pb	1.5±0.3	1.4±0.3	2.8±0.3	2.7±0.2	2.9±0.1
Ag	---	1.7±0.4	1.0±0.3	1.0±0.8	1.0±0.4
Au*	---	---	110±1	120±1	200±1

*g/t

E. Análisis de la pérdida de material en el pretratamiento químico y pruebas de lixiviación con soluciones de tiourea y tiocianato de sodio

Con el sistema Tu-SCN se logró llevar a cabo la lixiviación de oro, alcanzándose en una hora de proceso un porcentaje de extracción ≈50% Au, correspondiente a 5 mg/L (Figura 29). Sin embargo, al realizar el balance de masa, se determinó que la cantidad lixiviada de oro fue 48 g/t, esta cantidad no correspondía al porcentaje de extracción calculado, sino a un porcentaje menor, es decir, de la cantidad de oro total reportada en el lote (200 g/t, ver Tabla 2) se lixivió solamente el 24%. En el residuo no lixiviado había 30% del metal, indicando que se tuvo una pérdida de oro de ≈46% (≈146 g Au/t). Esta pérdida considerable se atribuyó inicialmente a la etapa de pretratamiento, donde el oro pudo desprenderse y flotar en la espuma formada durante la lixiviación. En las pruebas posteriores se realizó en

cada uno de los pretratamientos la remoción de espuma, para después secarla, digerirla y analizar la cantidad de metal que se estaba perdiendo en la primera etapa. Sin embargo, la pérdida fue <10% (5 a 7 g Au/ton), es decir, efectivamente había desprendimiento del metal, pero no estaba concentrándose en la espuma.

Posteriormente, se consideró que el oro pudo permanecer en el papel filtro una vez que se realizaba la separación de la solución con Cit y los sólidos. Para comprobar lo anterior, se llevaron a cabo pruebas solamente de pretratamiento; una vez finalizadas se realizó la digestión y análisis correspondiente de los sólidos no lixiviados y del papel filtro. En estas pruebas se comprobó que, en efecto, la mayor cantidad de oro estaba retenida en el papel filtro y por ello las pérdidas. Con base en lo anterior, se realizaron los experimentos incorporando el papel filtro (cortándolo en pequeñas tiras) en la solución de lixiviación; por esta razón también se modificó el tipo de agitación, empleando agitación mecánica (600 rpm) con el uso de un agitador mecánico (Petite Caframo) BDC250 con propela de cuatro aspas de acero inoxidable. El esquema del sistema se muestra en la Figura E1. Con estos cambios, se minimizó la pérdida de material entre ambas etapas del proceso.

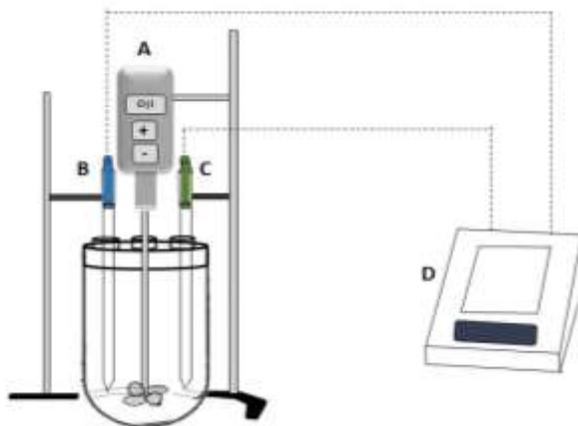


Figura E1. Sistema empleado en las pruebas de lixiviación. **A:** agitación mecánica (Petite Caframo BDC250), **B:** electrodo de vidrio ORP (Ag/AgCl: HANNA ® Instruments), **C:** electrodo de vidrio pH (HANNA ® Instruments), **D:** potenciómetro digital HANNA ® Instruments: HI4112.

F. Diagramas termodinámicos de los sistemas M-Cit y M-Cit-PO₄³⁻

En este apartado se muestran los diagramas de zonas de predominio para aluminio, níquel y zinc, metales que también están presentes en el lote de EWPCB empleado. La Figura F1 corresponde al sistema M-Cit, donde es posible observar la formación de especies solubles en todos los casos, confirmando que el Cit es capaz de coordinar a estos metales tal como se sugiere en las Ecuaciones 1 a 7 en el Apartado 1.3.2.

El diagrama correspondiente a Al (Figura F1a) muestra que éste es soluble en todo el intervalo de ORP en pH 2 a 9, y en un valor ≈ 13 se observa otro compuesto soluble. Para el caso del Ni (Figura F1b), a potenciales superiores de -0.5 V en un intervalo de pH 2 a 10 puede solubilizarse y finalmente, el Zn (Figura F1c) también presenta en prácticamente todo el intervalo de pH complejos solubles.

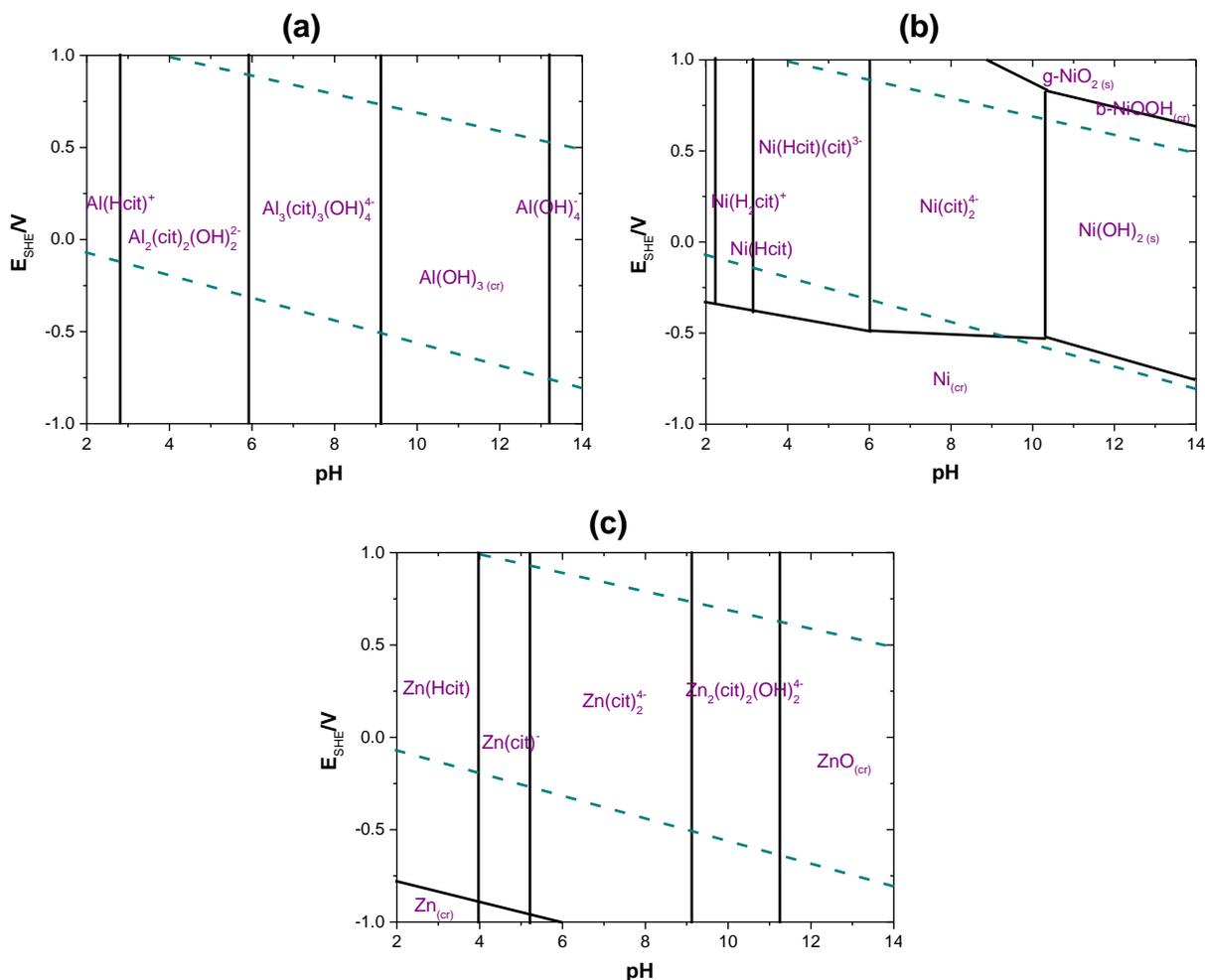


Figura F1. Diagramas de predominancia para: **a.** Al (0.04 M)-Cit, **b.** Ni (0.037 M)-Cit, **c.** Zn (0.019 M)-Cit, con 1.0 M Cit en todos los casos a 25 °C. Diagramas elaborados con el software MEDUSA®.

Por otro lado, considerando la presencia de Cu y el ión PO_4^{3-} en el sistema a un pH fijo (pH 4.5), estos tres metales pueden lixiviarse (Figura F2), ya que el PO_4^{3-} no presenta ningún efecto complejante, como en el caso de Fe, Pb y Sn. Aunque estas especies pueden solubilizarse, el contenido de cobre en la muestra es significativamente mayor al resto de los metales y como se demostró en el Apartado 3.2 no están teniendo un efecto negativo en el producto obtenido.

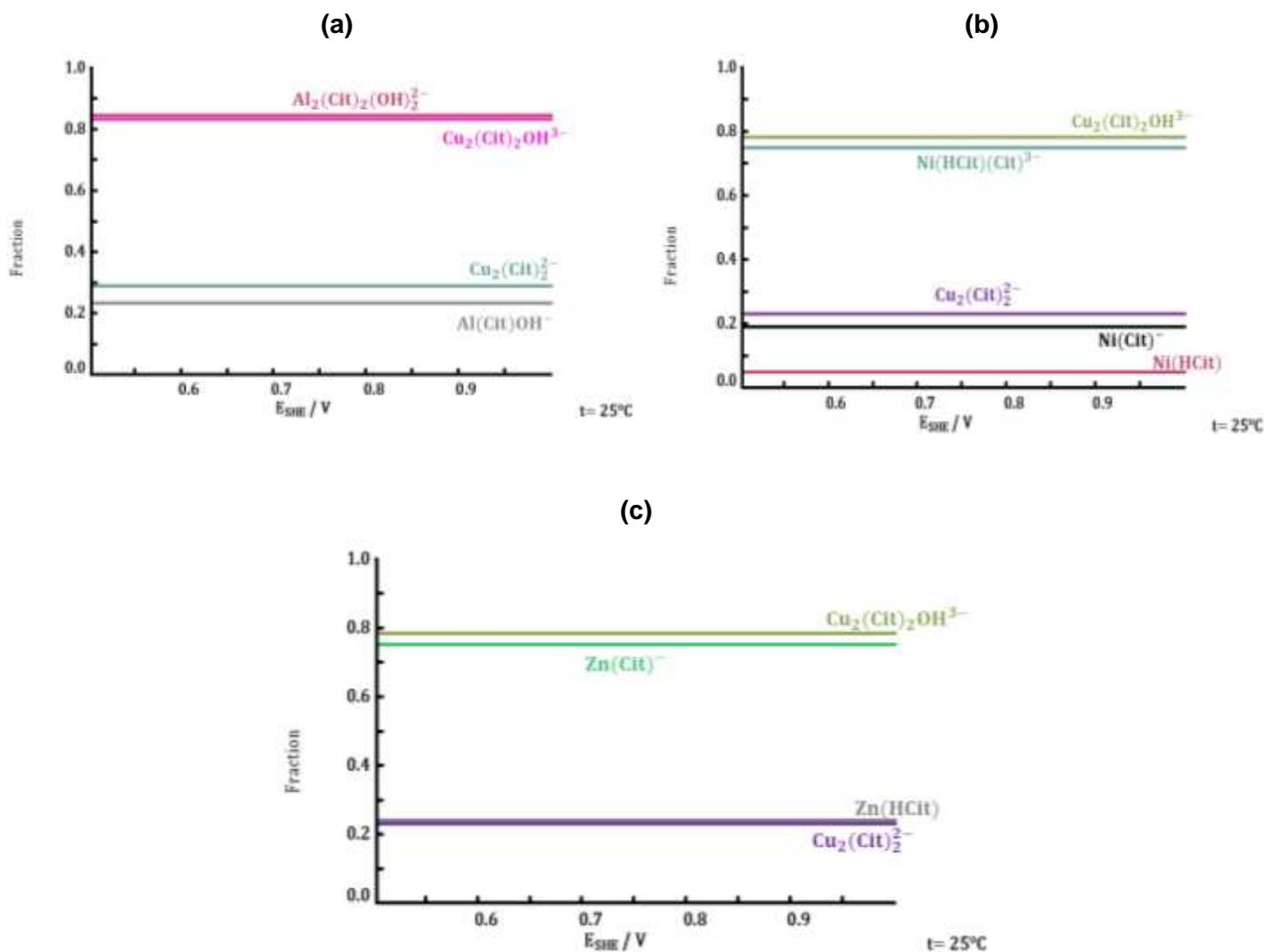
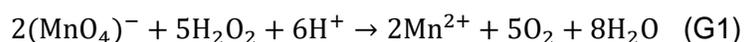


Figura F2. Diagramas de distribución de especies: **a.** Al (0.04 M)-Cu-Cit- PO_4^{3-} , **b.** Ni (0.037 M)-Cu-Cit- PO_4^{3-} , **c.** Zn (0.019 M)-Cu-Cit- PO_4^{3-} , con 0.84 M Cu, 1.0 M Cit y 0.5 M PO_4^{3-} en todos los casos a 25 °C. Diagramas elaborados con el software MEDUSA®.

G. Valoración óxido-reducción de H₂O₂ y titulación química de tiourea

Valoración óxido-reducción de H₂O₂

Una valoración redox consiste en una reacción química de óxido-reducción entre el analito y el valorante, cuya finalidad es determinar la concentración de una sustancia que pueda actuar como oxidante o como reductor (Harris, 2007). Para determinar la concentración de H₂O₂ en la solución lixivante se empleó permanganato de potasio (KMnO₄) como valorante, el cual sufre un proceso de reducción, mientras que el peróxido de hidrógeno se oxida:



El análisis volumétrico se llevó a cabo con base en la metodología propuesta por Ruiz y Lapidus (2017). Inicialmente se colocó una alícuota de la solución problema (0.1 mL) en un matraz erlenmeyer (100 mL) posteriormente, se adicionó 10 mL de una solución de H₂SO₄ 4.5 M y 25 mL de agua desionizada (Millipore Milli-Q). Esta solución se valoró con 0.004 M KMnO₄ (la cual estaba contenida en una bureta). Se registró el volumen consumido (V_{consumido}) cuando se tuvo un vire color rosa y finalmente, se determinó la concentración del oxidante mediante la expresión:

$$[\text{H}_2\text{O}_2] = \frac{5}{2} [\text{KMnO}_4] \frac{V_{\text{consumido}}}{V_{\text{muestra}}} \quad (\text{G2})$$

Antes de realizar las pruebas de valoración con la solución lixivante, se llevaron a cabo ensayos con soluciones sintéticas preparadas con sales de cobre (CuSO₄·5H₂O). Se consideró la máxima extracción del metal lixiviado (0.5 M) y 1.2 M Cit, 0.5 M (NH₄)₃PO₄, con un pH=4.0. Lo anterior, con la finalidad de tener una referencia del comportamiento del oxidante en el sistema Cu-Cit-PO₄³⁻. Se realizaron adiciones constantes de H₂O₂, comenzando con 0.2 M hasta una concentración de 1.2 M. El perfil de concentración (Figura G1), muestra que se tuvo una variación en los dos últimos puntos, donde se obtuvieron valores por encima de la concentración adicionada (1.08 y 1.27 M), esto se atribuye a alta concentración de cobre presente en el sistema. A pesar de esta ligera variación, fue posible determinar en las lixivaciones que el consumo de oxidante corresponde casi en su totalidad a las reacciones químicas con los metales y no con las resinas o plásticos.

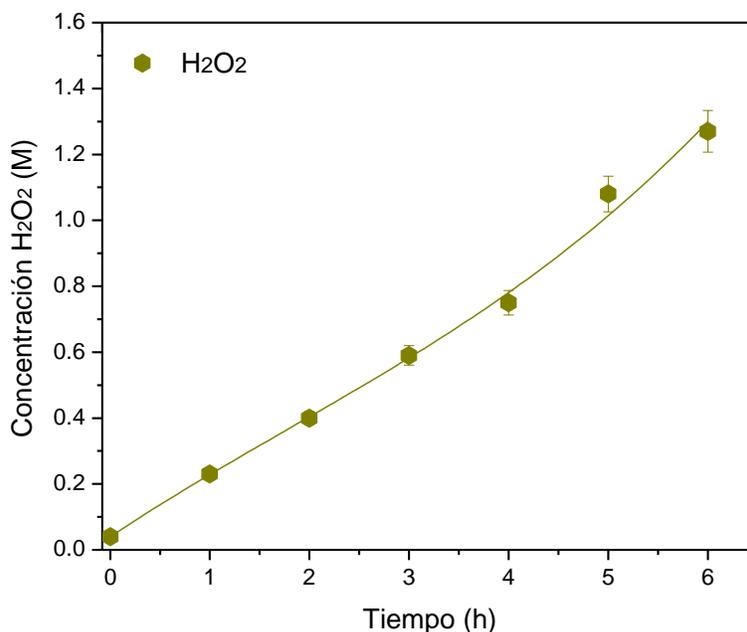
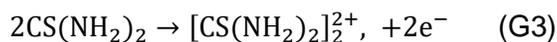


Figura G1. Perfil de concentración del H₂O₂ en una solución sintética (1.2 M Cit, 0.5 M (NH₄)₃PO₄, pH=4.0 y 0.5 M Cu).

Titulación química de tiourea

La tiourea ha sido una alternativa sustentable para llevar a cabo la extracción de metales preciosos como el oro y la plata (Birloaga et al., 2014). Sin embargo, se ha demostrado que es un agente inestable que puede degradarse bajo ciertas condiciones en el o los sistemas de estudio propuestos. Lo más común es la degradación oxidativa de la tiourea por la formación del intermediario disulfuro de formamida ([CS(NH₂)₂]₂²⁺, FDS) (Preisler y Berger, 1947):



También iones cúpricos y férricos pueden oxidar a la tiourea permitiendo la formación del intermediario FDS, lo que afecta la capacidad lixivante de la tiourea (Calla y Nava, 2020). Por lo anterior, se llevaron a cabo pruebas de titulación química con la utilización de yodato de potasio (KIO₃), donde la tiourea es oxidada por el KIO₃ en medio ácido para producir FDS de acuerdo con la reacción (Singh y Verma, 1963):



Como indicador se utilizó almidón, y la técnica permitió determinar la tiourea libre disponible en la solución lixivante. Las titulaciones se realizaron con base en la metodología propuesta por Calla y Nava (2020). Se preparó el almidón al 2% en peso, con agua en ebullición hasta

que se disolvió completamente y se dejó enfriar. Después, se preparó una solución de KIO_3 0.005 M y se colocó en una bureta para la posterior valoración de la muestra problema. Se tomó la alícuota del licor de lixiviación (1 mL) y se colocó en un matraz erlenmeyer de 100 mL, adicionando 6 mL de H_2SO_4 concentrado (1 M) y 1 mL de la solución de almidón, manteniendo una agitación magnética constante de 150 rpm. Finalmente, se realizaron las valoraciones con la solución de KIO_3 , contemplando como punto final de la titulación el cambio de color de la solución (color azul del complejo almidón-yoduro formado). La concentración de la tiourea fue calculada mediante la expresión:

$$[\text{Tu}]_{\text{Libre}} = 6[\text{KIO}_3] \frac{V_{\text{KIO}_3 \text{ consumido}}}{V_{\text{muestra}}} \quad (\text{G5})$$



Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

ACTA DE DISERTACIÓN PÚBLICA

No. 00090

Matrícula: 2163802688

Lixiviación y recuperación de cobre y oro de basura electrónica mediante la utilización de agentes enmascarantes.

En la Ciudad de México, se presentaron a las 12:00 horas del día 8 del mes de noviembre del año 2022 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

- DR. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ
- DRA. ERIKA ROXANA LARIOS DURAN
- DR. GUADALUPE RAMOS SANCHEZ
- DR. ZEFERINO GAMIÑO ARROYO
- DRA. LAURA GALICIA LUIS

Bajo la Presidencia del primero y con carácter de Secretaria la última, se reunieron a la presentación de la Disertación Pública cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

DOCTORA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: BRENDA ANAHI SEGURA BAILON

y de acuerdo con el artículo 78 fracción IV del Reglamento de Estudios Superiores de la Universidad Autónoma Metropolitana, los miembros del jurado resolvieron:

APROBAR

Acto continuo, el presidente del jurado comunicó a la interesada el resultado de la evaluación y, en caso aprobatorio, le fue tomada la protesta.



BRENDA ANAHI SEGURA BAILON
ALUMNA

REVISÓ

MTRA. ROSALIA SERRANO DE LA PAZ
DIRECTORA DE SISTEMAS ESCOLARES

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

Roman Linares Romero
DR. ROMAN LINARES ROMERO

PRESIDENTE

DR. ALBERTO ROJAS HERNANDEZ

VOCAL

DRA. ERIKA ROXANA LARIOS DURAN

VOCAL

DR. GUADALUPE RAMOS SANCHEZ

VOCAL

DR. ZEFERINO GAMIÑO ARROYO

SECRETARIA

DRA. LAURA GALICIA LUIS