



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA-IZTAPALAPA**

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

## **Lixiviación y recuperación selectivas de cobre a partir de basura electrónica**

Tesis que presenta

Brenda Anahí Segura Bailón

Para obtener el grado de

Maestra en Ciencias (Ingeniería Química)

Asesor

Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine

Comité Evaluador

Presidenta: Dra. Gretchen T. Lapidus Lavine (UAM-I)

Secretaria: Dra. Victoria Bustos Terrones (UAM-I)

Vocal: Dr. Alejandro Rafael Alonso Gómez (UAM-A)

Ciudad de México; septiembre de 2018



**Equipado con sus cinco sentidos, el hombre  
explora el universo que lo rodea; y a sus aventuras  
las llama ciencia.**

*(Edwin Powell Hubble, Astrónomo Estadounidense 1889-1953)*

## **Agradecimientos**

Dra. Gretchen Lapidus, gracias por brindarme la oportunidad de trabajar a su lado, por los consejos, la paciencia...por todo.

Al Comité Evaluador: Dra. Victoria Bustos, Dra. Gretchen Lapidus y Dr. Alejandro Alonso, por el apoyo y sus valiosas recomendaciones que enriquecieron este trabajo.

Dra. Iris Serratos, gracias por todas y cada una de las oportunidades, pero, sobre todo, por la confianza depositada durante estos años.

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (CONACyT), por la beca de posgrado No. 616238 otorgada.

Familia, amigos (mis mantas y mantos), compañeros...y todas las personas que estuvieron conmigo a lo largo de esta aventura, un millón de gracias.

## Índice

<b>Resumen</b> .....	7
<b>Introducción</b> .....	8
<b>Capítulo I. Antecedentes</b> .....	10
1.1 Residuos electrónicos y sus componentes.....	10
1.2 Métodos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos para la recuperación de metales .....	12
1.3 Procesos industriales para la obtención de metales base y preciosos .....	14
1.4 Consideraciones termodinámicas .....	19
1.5 Planteamiento del problema .....	22
1.6 Hipótesis .....	22
1.7 Objetivos.....	23
1.7.1 Objetivo general.....	23
1.7.2 Objetivos específicos .....	23
<b>Capítulo II. Metodología Experimental</b> .....	24
2.1 Selección y clasificación de los residuos electrónicos (EWPCB).....	25
2.2 Etapa de lixiviación .....	25
2.2.1 Pruebas de lixiviación a temperatura ambiente (proceso en una etapa) .....	26
2.2.2 Pruebas de lixiviación a temperatura ambiente (proceso en dos etapas).....	27
2.2.3 Pruebas de lixiviación a T=10, 20 y 30 °C.....	28
2.2.4 Valoración de óxido-reducción para determinar la concentración de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> en función del tiempo.....	29
<b>Capítulo III. Resultados y discusión</b> .....	31
3.1 Efecto del pH en la lixiviación de EWPCB con citrato solo y con la adición de aniones PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> y CO <sub>3</sub> <sup>2-</sup> .....	31
3.2 Efecto de la concentración del agente oxidante (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> ) en la lixiviación .....	37
3.3 Lixiviación en un medio de Cit+PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> : efecto de la concentración del ligando y el agente lixivante .....	42
3.4 Efecto de la temperatura en la lixiviación del sistema Cit+PO <sub>4</sub> <sup>3-</sup> .....	50
<b>Conclusiones</b> .....	55
<b>Perspectivas</b> .....	55
<b>Referencias bibliográficas</b> .....	56
<b>Apéndices</b> .....	59
Apéndice I. Técnicas analíticas y de caracterización .....	59
Apéndice II. Análisis colorimétrico para la identificación de Fe <sup>2+</sup> en el licor de lixiviación. 63	63

## Resumen

En este trabajo se propone una metodología para recuperar selectivamente cobre, contenido en residuos electrónicos provenientes de tarjetas de teléfonos celulares (EWPCB por sus siglas en inglés). Se implementó la ruta hidrometalúrgica, estableciendo las mejores condiciones para la etapa de lixiviación. Se utilizó como agente lixivante citrato de sodio (Cit,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ), compuesto orgánico que resulta menos contaminante comparado con los ácidos inorgánicos, así como económicamente viable y no corrosivo. Como agente oxidante, se usó peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ). En el afán de tener un proceso selectivo, se analizó el efecto de dos sales, fosfato de amonio ( $\text{NH}_4\text{PO}_4$ ) y carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ); los dos ligandos tienen la capacidad de impedir la disolución de hierro y plomo, ya que ambos metales, se acumulan en la solución y contaminan el producto final.

Esta investigación se sustentó a través de un análisis termodinámico, útil para determinar las condiciones tanto de pH y potencial de óxido reducción (ORP) a las cuales se realizaron las pruebas experimentales. Se llevaron a cabo pruebas de lixiviación variando el pH, la concentración de los reactivos (agente lixivante, oxidante y ligandos) y la temperatura. Se determinó que la sal de fosfato fue la que mejor inhibió la presencia de hierro y plomo en la solución. Las condiciones más favorables para la obtención de cobre fueron 0.5 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ , 0.2 M  $\text{NH}_4\text{PO}_4$ , 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$  (con adiciones cada hora durante el proceso), pH=4.0 y temperatura ambiente, utilizando un lote de residuos electrónicos con 90 % de contenido metálico.

Con las condiciones experimentales descritas anteriormente, se logró recuperar en 6 horas de lixiviación, el 60 % de Cu, 41 % de Fe y 3.7 % de Pb. Fue evidente, que el porcentaje de Fe se mantuvo elevado, si se compara con el del metal de interés. La razón principal, fue que el Fe en el licor de lixiviación se encontró como  $\text{Fe}^{2+}$ , por lo que el fosfato no tuvo un efecto significativo sobre este ión. No obstante, resultó más favorable en comparación con la sal de carbonato. La metodología propuesta es innovadora para llevar a cabo la recuperación de metales base, porque comparada con los procesos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos actuales, resulta menos contaminante, además de que permite llevar cabo el proceso a temperatura ambiente.

## Introducción

México es el segundo país Latinoamericano en la generación de basura electrónica (e-waste), produciendo anualmente 958 mil toneladas. Esto implica que cada habitante desecha de siete a nueve kilogramos al año de estos residuos, los cuales provienen de aparatos tecnológicos como televisores, computadoras, celulares etc. Si a estos residuos no se les proporciona el tratamiento adecuado una vez que concluye su vida útil, se convierte en un problema grave de salud y por supuesto ambiental (Magalini *et al.*, 2015).

Actualmente, el mayor porcentaje de los residuos se obtiene de los teléfonos celulares, artefacto que se ha convertido en uno de los más utilizados en la última década. De acuerdo con la Asociación Nacional de Telecomunicaciones (ANATEL, 2014), 8 de cada 10 mexicanos cuentan con un teléfono inteligente; y debido al consumismo que se vive últimamente, provoca que día a día se produzca cerca de 2 mil 580 toneladas de residuos electrónicos provenientes de estos aparatos.

Los desechos electrónicos contienen materiales de alto valor agregado. Por ejemplo, metales preciosos como Au, Ag, y Pd; y metales base como Cu, Fe, Zn, etc. Por este motivo, la industria extractiva ha buscado alternativas que permitan la recuperación de ellos. Para lograrlo, se ha basado en los principios que rigen la recuperación de metales a partir de los minerales que los contienen (Cui *et al.*, 2008).

La forma tradicional para la obtención de metales es a través de procesos pirometalúrgicos, que son utilizados en un 80 % a nivel mundial (CIMSA, 2014) y tienen gran impacto industrial. Por ejemplo, *Umicore*, empresa multinacional especializada en tecnología de materiales, emplea hornos de fundición, como la etapa primaria, con la finalidad de recuperar hasta 17 metales a partir de los residuos electrónicos (UMICORE, 2012). Para llevar a cabo la incineración total del desecho, se emplean temperaturas superiores a los 1000 °C. La ventaja principal de estos procesos, son las velocidades de reacción elevadas; sin embargo, la utilización de éstas para la fundición de los residuos, que no son separados de las partes plásticas, conlleva a la generación de gases como SO<sub>2</sub> y dioxano, que hace a estos procedimientos altamente contaminantes (Long Le *et al.*, 2011).

Por su parte, la Hidrometalurgia ha implementado procesos alternativos de recuperación de metales, estos se basan en la utilización de soluciones acuosas que sean lo menos agresivas al ambiente, y que puedan ser reutilizadas en varios ciclos dentro de un proceso. Estos procedimientos, presentan como principal ventaja bajos costos de inversión y de operación, en comparación con los procesos pirometalúrgicos. Además, dichas operaciones se llevan a cabo sin el uso de combustibles, los efluentes obtenidos son líquidos, por lo que es más fácil tener el control de ellos y sobre todo, las emisiones de contaminantes son mínimas (Herrera y Millones, 2012). Sin embargo, la ruta hidrometalúrgica, requiere de varias etapas,



que incluye la lixiviación del material sólido, seguida de métodos de separación y purificación (Cui *et al.*, 2008). Esto ha dado pauta a que no solo se obtengan metales preciosos, sino también metales base y pesados.

Por lo anterior, en este trabajo se presenta una metodología basada en procedimientos hidrometalúrgicos, con el objetivo de recuperar selectivamente cobre, proveniente de residuos electrónicos correspondientes a tarjetas de teléfonos celulares, también conocidas como EWPCB (Electronic Waste from Printed Circuit Boards). Se centra el estudio en determinar las mejores condiciones para la etapa de lixiviación, con el uso de ligandos, especialmente los iones carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ) y fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ). Estos ligandos tienen como función inhibir hierro y plomo, dos metales que debido a las soluciones lixiviantes empleadas, también se extraen. Dichos metales aparecen y se acumulan, no solamente en la solución lixiviante, sino que contaminan el producto final.

Para determinar la metodología que permita llevar a cabo un proceso selectivo, es fundamental recurrir al análisis termodinámico de los sistemas propuestos, tal como se muestra en el Capítulo I (apartado 1.4). Con base en este análisis, se presenta la metodología experimental (Capítulo II), donde se describen las variables involucradas en la realización de las pruebas. Posteriormente, en el Capítulo III se discuten los resultados obtenidos al variar: pH, concentraciones de los reactivos (agente oxidante, ligandos, agente lixiviante) y la temperatura. Con base en lo anterior, se presentan las conclusiones y las perspectivas correspondientes; estas últimas permitirán abrir el campo de oportunidad dentro de esta línea investigación.

## Capítulo I. Antecedentes

En este capítulo se abordan las generalidades del proyecto de investigación. Se define qué es un residuo electrónico, sus características, así como sus principales componentes, entre los que destacan metales base como el cobre; y metales preciosos como oro y plata. Se describen los métodos implementados (pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos) tanto a nivel industrial como a escala laboratorio para llevar a cabo su recuperación. Con base en éstos últimos, se presenta el análisis termodinámico para el sistema propuesto en este trabajo. Finalmente, se describe el planteamiento del problema, la hipótesis y los objetivos (general y específicos) de esta investigación.

### 1.1 Residuos electrónicos y sus componentes

De acuerdo con la Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico (OCDE) se define como residuo electrónico a cualquier dispositivo que fue alimentado por energía eléctrica y ha terminado su vida útil (OCDE, 2010). Este tipo de materiales posee un gran número de componentes, los cuales se caracterizan por tener distinto tamaño y forma. Entre los materiales que componen esta clase de basura, hay metales como Al, Cu, Fe, Pb, Sn, Au, Ag, etc., los cuales, se encuentran recubiertos por diferentes clases de plásticos y cerámicas (Hoffman *et al.*, 1992). En la Figura 1.1 se muestra la composición en peso de los principales materiales que integran un teléfono celular.

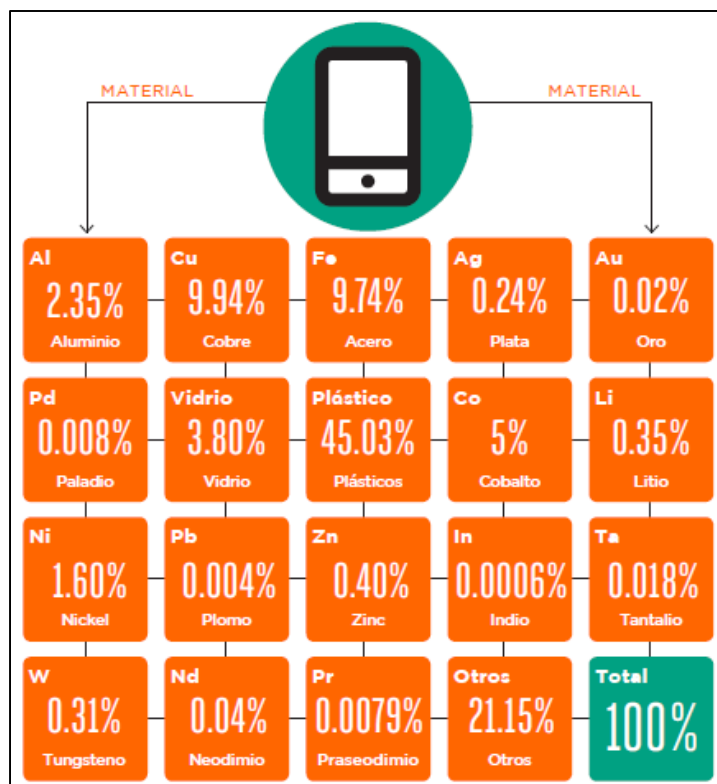


Figura 1.1. Composición en peso de los materiales constituyentes de un teléfono celular (Figura tomada del Informe anual del Análisis estadístico y recomendaciones de política pública en América Latina sobre e-waste, noviembre 2015, Magalini *et al.*, 2015).

Como se observa en la Figura 1.1 los materiales que se encuentran en mayor porcentaje son Cu (9.94 %) y Fe (9.74 %). Principalmente el cobre, tiene mayor auge en la industria de telecomunicaciones y de acuerdo con un análisis de mercado hecho por CRU Group en 2017, el panorama para la producción del metal es alentador. La razón de este optimismo es que el precio aumentó en un 30 % en el último mes de 2017, principalmente en Chile y Perú, dos países líderes en la producción de este metal. Además, de acuerdo con los analistas, la proyección de crecimiento prevé una tendencia positiva que se mantendrá al menos hasta 2020 (Barría, 2018).

Las principales características que hacen que el cobre sea uno de los materiales más utilizados en diferentes campos de la industria, son la maleabilidad y ductilidad. Desde el punto de vista químico, ambas propiedades las presentan los denominados metales de transición. Con base en la IUPAC, un metal de transición es un elemento que tiene la subcapa *d* incompleta; o bien, aquel elemento que tiene la capacidad para formar cationes (IUPAC, 2014).

En la Tabla Periódica de los elementos químicos, los metales de transición comprenden desde el grupo 3 al grupo 12. Generalmente, estos materiales además de ser maleables y dúctiles poseen puntos de fusión y ebullición altos, son conductores de calor y electricidad, tienen una densidad elevada y se encuentran

en estado sólido a temperatura ambiente, excepto el Hg (Atkins, 2010). Estas propiedades se deben debido a la localización de los electrones dentro de la red metálica, lo que está directamente relacionado con el empaquetamiento de los átomos, es decir, su estructura atómica.

Una de las tendencias que depende fuertemente de la estructura atómica, es la reactividad, ya que conlleva a la transferencia de los electrones en los orbitales moleculares. Uno de los ejemplos característicos es la reactividad de los metales en soluciones acuosas. Estas reacciones permiten transformar al metal en forma de ión para hacerlo soluble. Esta transformación, es el principio fundamental que rige la recuperación de metales en Hidrometalurgia (Free, 2013). Por lo anterior, se deben tener presentes las propiedades tanto del metal como del disolvente. En el siguiente apartado, se describen las rutas hidrometalúrgicas para la obtención de metales encontrados en los residuos electrónicos, especialmente los denominados metales base, las cuales son comparadas con los métodos tradicionales (pirometalúrgicos).

### *1.2 Métodos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos para la recuperación de metales*

Dentro de la industria extractiva, se han aplicado técnicas para el tratamiento de minerales, las cuales, también funcionan para el procesamiento de basura electrónica. Estos procedimientos, se clasifican principalmente como pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos. Los primeros, se basan en la utilización de altas temperaturas (superiores a 1000 °C), y los segundos, recurren a métodos en los cuales se emplean soluciones acuosas. Existe una tercera clasificación, en la que se encuentran los llamados procesos electrometalúrgicos. Los cuales, se caracterizan por recuperar los metales contenidos en solución, a través de la aplicación de una corriente eléctrica en ella (Free, 2013). Dado que estos procesamientos han resultado eficientes para el tratamiento de los residuos electrónicos, en el diagrama de flujo mostrado en la Figura 1.2, se presenta el esquema de tratamiento general para la obtención de metales a partir de este tipo de desechos.

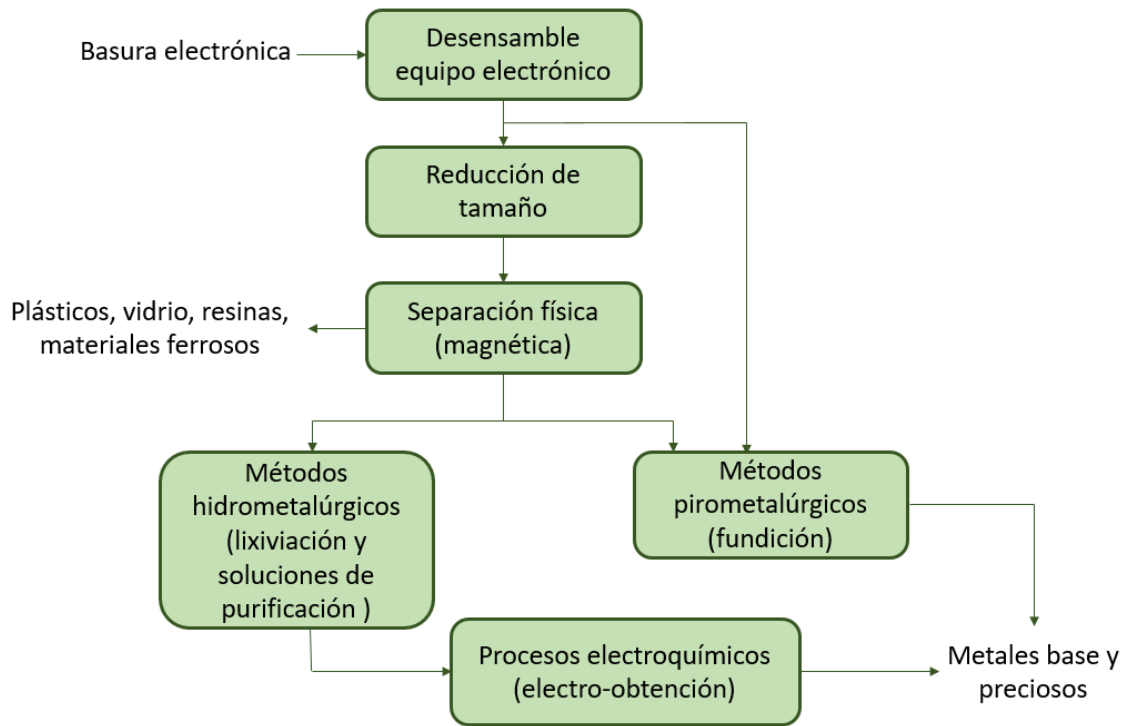


Figura 1.2. Diagrama de flujo para la recuperación de metales a partir de métodos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos (Tomado y modificado de Akcil *et al.*, 2015).

En la Figura 1.2 se observa los dos procesos para la recuperación de metales base y preciosos. Es notable la ventaja que existe en utilizar la fundición del desecho, ya que permite utilizar menos etapas en el proceso. Además, a nivel laboratorio, alcanzan la recuperación de metales en tiempos cortos, lo que da buen indicio sobre la eficacia de este tipo de métodos, así como los porcentajes de recuperación de metales que logran. En la Tabla 1-1 se muestran las ventajas y desventajas de ambos procedimientos.

Tabla 1-1. Ventajas y desventajas de los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos (Herrera y Millones, 2012).

Tipo de proceso	Ventajas	Desventajas
Pirometalúrgicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Velocidades de reacción elevadas</li> <li>○ Producción alta</li> <li>○ Tratamiento de muestras heterogéneas y complejas</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Consumo energético elevado</li> <li>○ Baja selectividad y eficiencia en las reacciones químicas</li> <li>○ Problemas de contaminación por la emisión de gases contaminantes</li> </ul>
Hidrometalúrgicos	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Bajo costo de operación</li> <li>○ Alta selectividad y alto grado de separación en las reacciones químicas</li> <li>○ Fácil control y optimización</li> <li>○ Alta pureza en los productos</li> </ul>	<ul style="list-style-type: none"> <li>○ Velocidad de reacción lentas</li> <li>○ Problemas con la eliminación de los residuos sólidos generados</li> <li>○ Sensibles en la variación de las composiciones en la alimentación</li> </ul>

Con base en lo anterior, se han implementado estos métodos a nivel industrial, ya sea que las plantas de procesamiento opten por los métodos pirometalúrgicos, o bien, en conjunto con los hidrometalúrgicos para optimizar ciertas etapas en el proceso. Tal es el caso de complejos industriales con reconocimiento a nivel mundial, que han logrado recuperar una gran variedad de metales, siguiendo un modelo sinérgico entre ambas vías, tal como se describe a continuación.

### 1.3 Procesos industriales para la obtención de metales base y preciosos

Rönnskär, complejo metalúrgico Sueco, se dedica a la fundición y refinación de metales que se recuperan directamente de concentrados minerales, o bien, de los residuos electrónicos. Anualmente procesan 100,000 toneladas de chatarra electrónica, en un proceso como el que se describe en la Figura 1.3 (Cui *et al.*, 2008). En este proceso, la chatarra es tratada dependiendo de su pureza. Por ejemplo, los residuos con alto contenido de cobre son alimentados directamente al proceso de conversión (ver Figura 1.3), y aquellos de baja calidad son tratados en el llamado *horno de Kaldo*. Este horno corresponde a una tecnología que involucra un método de refinación a base de la utilización de oxígeno. De este proceso se obtiene al cobre como aleación, para después tratarse en la etapa de conversión, y recuperar metales como Cu, Ag, Au, Pd, Ni, Se y Zn, a través de la utilización de

H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HCl o HNO<sub>3</sub>. Sin embargo, este tipo de proceso da pauta a las altas emisiones de contaminantes en el aire y el agua.

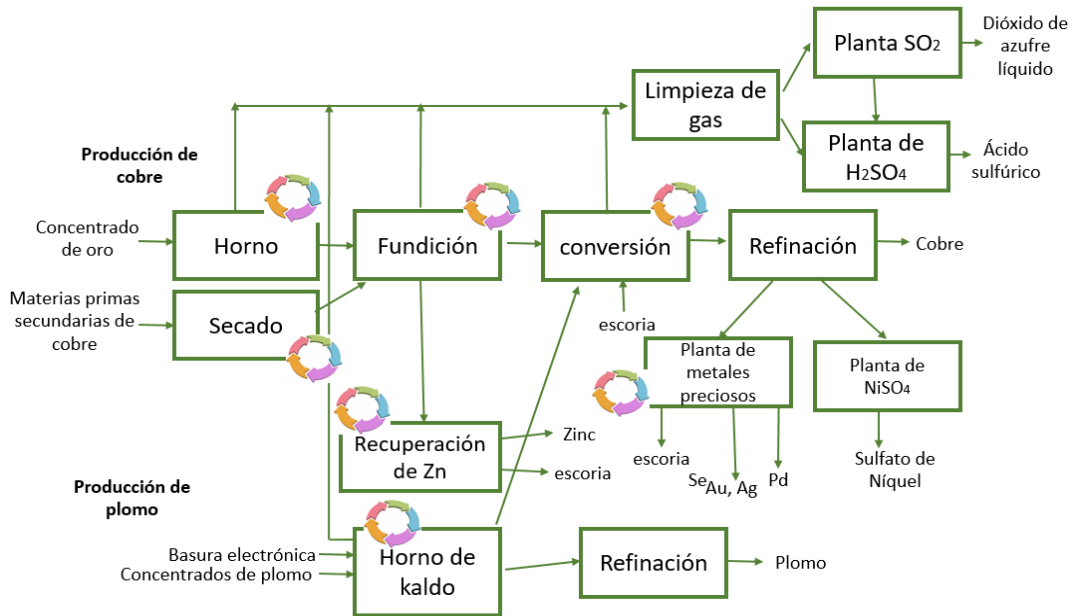


Figura 1.3. Diagrama de flujo para la recuperación de metales, Rönnskär. (Figura tomada de Cui *et al.*, 2008).

Umicore, es otro de los complejos industriales dedicados a la obtención de metales base y preciosos. Al año esta empresa procesa 250,000 toneladas de diferentes tipos de desechos, de los cuales el 10 % corresponde a basura electrónica (UMICORE, 2012). Para la obtención de los diferentes tipos de metales, se engloban técnicas pirometalúrgicas, hidrometalúrgicas y electroquímicas, como se muestra en la Figura 1.4. Por ejemplo, la recuperación de metales preciosos, se lleva a cabo por fundición. Por otro lado, para el tratamiento de escorias que contienen plomo, se realizan operaciones de metales base, y en cada una de las etapas que emplea esta empresa logra obtener aproximadamente 17 metales.

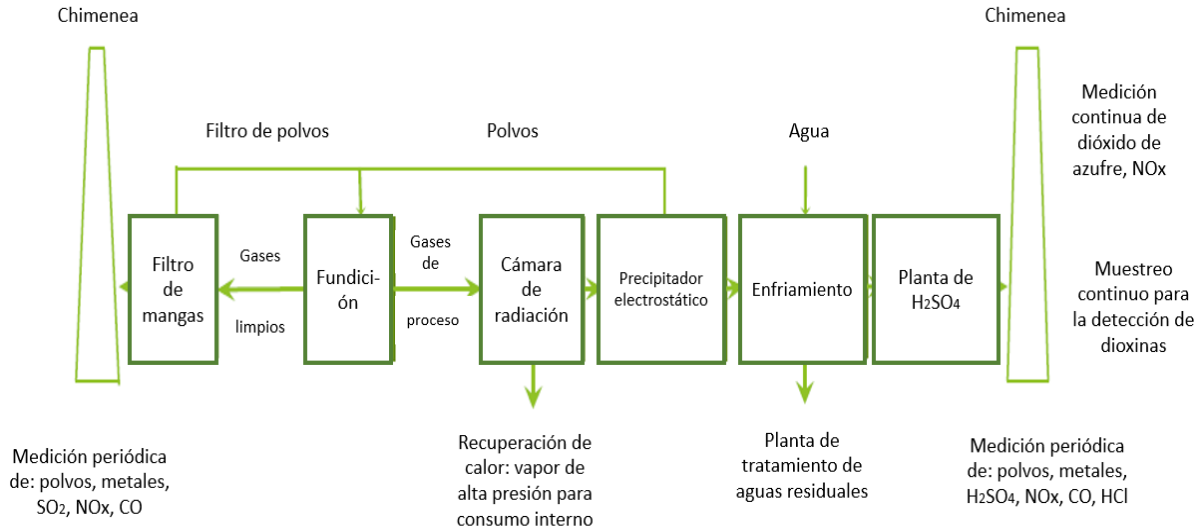


Figura 1.4. Diagrama de flujo para la recuperación de metales, UMICORE. (Figura tomada de Cui *et al.*, 2008).

En México, también se ha implementado este tipo de tecnología. ProAmbi, es la primera empresa que desde 2009 se dedica a la recuperación de metales a partir de desechos electrónicos (ProAmbi, 2018). Los métodos que emplea son básicamente pirometalúrgicos (calcinación) y lo que respecta a técnicas hidrometalúrgicas es a través de la utilización de cianuración y agua regia. También aplica técnicas de electro-recuperación, como se muestra en la Figura 1.5. Básicamente, esta empresa ha tomado las técnicas ya existentes, y descritas anteriormente en este apartado enfocándose a la recuperación de metales preciosos.

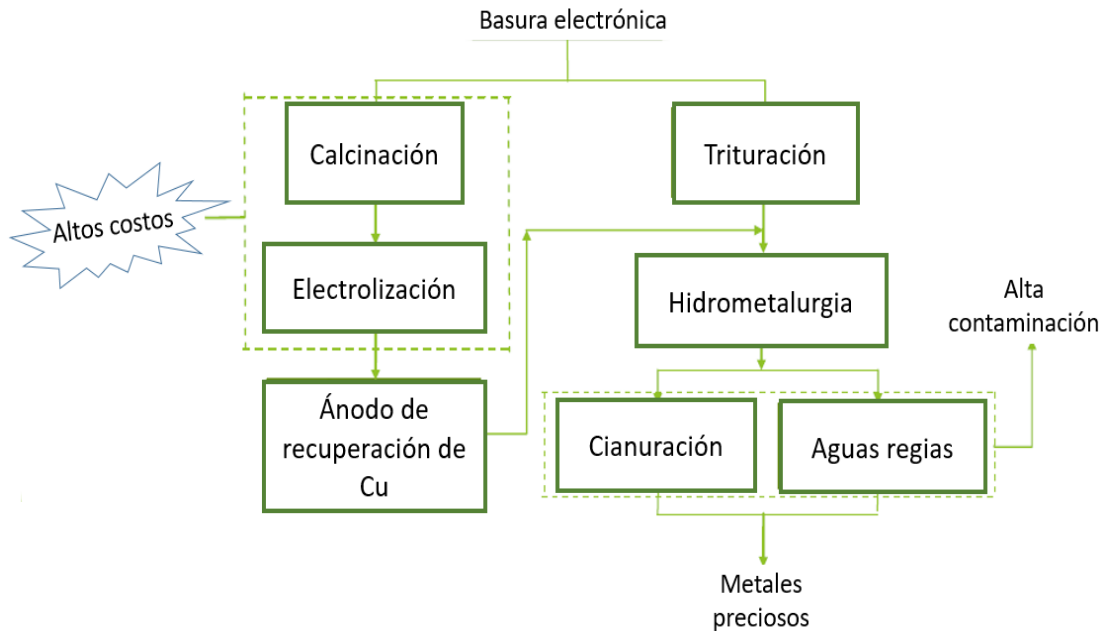


Figura 1.5. Diagrama de flujo para la recuperación de metales, ProAmbi. (Figura tomada de ProAmbi, 2018).



Lo que resulta importante analizar en los procedimientos descritos en los apartados 1.2. y 1.3 es que el tipo de agente lixiviante es un factor que constituye parte fundamental para lograr la efectividad en la recuperación de los metales dependiendo de sus propiedades químicas. Además, se debe tener en cuenta los costos de operación, transporte y disponibilidad de las sustancias.

Especialmente, el manejo de estos residuos implica graves problemas de corrosión, sin dejar de lado las normativas que están entrando en vigor en los países desarrollados. Lo que respecta a México, no existe como tal una legislación que restablezca el manejo adecuado y la disposición final de un aparato electrónico. En este sentido, la NOM 161-SEMARNAT-2011 solo establece los criterios para la clasificación de residuos de manejo especial, pero no se menciona ningún tratamiento de carácter químico o físico, en el cual queden a disposición estos materiales de desecho. Por lo que resulta de interés el enfoque hacia procesos con menores daños al ambiente, aunado al hecho, de que nuestro país se encuentra entre los mayores generadores de basura electrónica en América Latina (Magalini *et al.*, 2015).

Una alternativa son los procesos hidrometalúrgicos, sabiendo que el procesamiento acuoso de metales se ha llevado a cabo desde hace siglos. Donde se tiene evidencia de la disolución de metales preciosos por cianuro ( $\text{CN}^-$ ) desde 1783 (Free, 2013). Sin embargo, la utilización generalizada de este tipo de procedimientos es relativamente nueva. Desde que la producción hidrometalúrgica del cobre aumentó de 13 % a 18 % de 1996 al año 2000. Este hecho, marcó el despunte de la Hidrometalurgia (Industry Newswatch, 2001).

Básicamente, para la obtención de los metales preciosos, se utiliza tiourea ( $\text{CH}_4\text{N}_2\text{S}$ ), tiocinato ( $\text{SCN}^-$ ), tiosulfato ( $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$ ) y agua regia ( $\text{HCl}:\text{HNO}_3$ ). La principal desventaja que existe en la recuperación de este tipo de metales es la necesidad de realizar pretratamientos para disolver metales base como Cu, Pb y Sn, que dificultan la extracción de los preciosos. Los pretratamientos se llevan a cabo principalmente con ácidos inorgánicos ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ ,  $\text{HCl}$ ) y en presencia de agentes oxidantes ( $\text{O}_2$ ,  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{Cl}_2$ ,  $\text{Fe}^{3+}$ ) (Akcil *et al.*, 2015; Zhang *et al.*, 2009; Zhang *et al.*, 2012). En este sentido, se han buscado alternativas que permitan en cada una de las etapas la recuperación de materiales con valor agregado.

La lixiviación ácida resulta favorable, debido a que promueve la disolución de la gran mayoría de los metales base presentes tanto en los minerales, como en los residuos electrónicos. Con base en ello, se han empleado metodologías exitosas que demuestran que es posible obtener porcentajes de extracción cercanos al 100 % con el uso de ácidos inorgánicos. Algunas de las metodologías se describen a continuación.

Oh *et al.* (2003) implementaron el uso de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (2.0 M) como solvente y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (0.2 M) como agente oxidante para recuperar Cu, Fe, Zn, Ni y Al de circuitos impresos. En esta metodología se llevó a cabo la etapa de lixiviación a 85 °C durante un tiempo

de 12 h. Bajo estas condiciones, se logró un porcentaje de recuperación de los metales mayor a 95 %; para recuperar Pb, se utilizó un medio clorado (NaCl), para formar la sal de  $PbCl_2$  y finalmente, separarla a través de filtración.

De forma análoga, Kumar *et al.* (2014) desarrollaron una metodología con el uso de  $H_2SO_4$  y  $HNO_3$  como medios lixiviantes y  $H_2O_2$  (agente oxidante). Se variaron las concentraciones de los reactivos, para el primer caso en un intervalo 0.5 M a 1.2 M, y para el segundo, de 1.0 M a 4.0 M, así como la temperatura (30 °C a 90 °C), durante un tiempo de 5 h. Encontraron que la recuperación de Cu, se favoreció en presencia de  $HNO_3$  (3.0 M) con una  $T=90$  °C y 10 % v de  $H_2O_2$ , obteniendo una extracción de 96 % Cu, superior al recuperado cuando el medio lixivante fue  $H_2SO_4$  (75.7 % Cu extraído).

Por otro lado, Yazici *et al.* (2014), recuperaron cobre, níquel y paladio de residuos electrónicos utilizando sulfato férrico ( $Fe_2(SO_4)_3$ ), operando en un intervalo de temperatura de 20 a 80 °C. Bajo estas condiciones obtuvieron un porcentaje de extracción de Cu de 92.5 % en un tiempo de 120 minutos. En este mismo tiempo, se obtuvo un porcentaje de recuperación de Ag y Pd cercanos a 99 %, mediante la adición de cloruros a la solución.

Una de las características de la ruta hidrometalúrgica es la utilización de varias etapas en el proceso. Un ejemplo claro es el método propuesto por Behnamfard *et al.* (2013), que consistió en cuatro etapas de lixiviación. En la primera y segunda etapa, el objetivo fue recuperar cobre, para lo cual se emplearon soluciones de  $H_2SO_4$  (2.0 M) con  $H_2O_2$  como agente oxidante. Se logró un porcentaje de recuperación  $\approx 99$  % Cu, en 3 h de proceso y a temperatura ambiente. En la tercera etapa, se utilizó tiourea (20 g/L) en presencia del ion férrico,  $Fe^{3+}$  (6 g/L), en donde se recuperó 84 % de Au y 71 % de Ag, en el mismo tiempo y temperatura que las etapas anteriores. Finalmente, la cuarta etapa correspondió a lixiviación con cloruros, empleando HCl (2.5 M a 5.0 M) y NaClO (15 % v), durante 3 horas a una  $T=63$  °C, con el objetivo de disolver Pd y Au.

Las metodologías descritas anteriormente, demuestran la efectividad del  $H_2SO_4$  para la extracción de metales base, especialmente para cobre, que tiene elevada solubilidad en este medio; además, la disponibilidad y el costo de este reactivo resulta económicamente rentable para aplicaciones a nivel industrial. Sin embargo, el ácido sulfúrico tiende a disolver otros metales presentes en la basura electrónica, generando la contaminación del licor de lixiviación.

Por lo anterior, se han buscado rutas alternativas que permitan sustituir el uso de ácidos inorgánicos como agentes lixiviantes, pero que garanticen obtener los metales deseados en la solución. Una metodología que se planteó fue la propuesta por Torres y Lapidus (2016), quienes implementaron el uso de citrato de sodio (Cit,  $Na_3C_6H_5O_7$ ), como agente lixivante y  $H_2O_2$  como agente oxidante, en un proceso en dos etapas: lixiviación, y electro-obtención directa. El procedimiento se basó en un circuito cerrado, con la finalidad de aprovechar la solución lixivante durante por

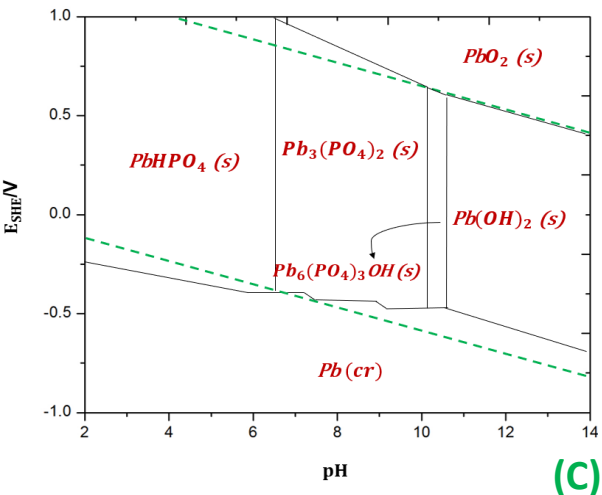
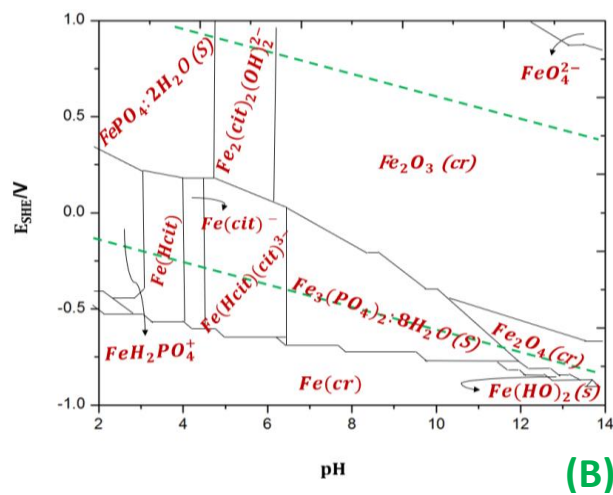
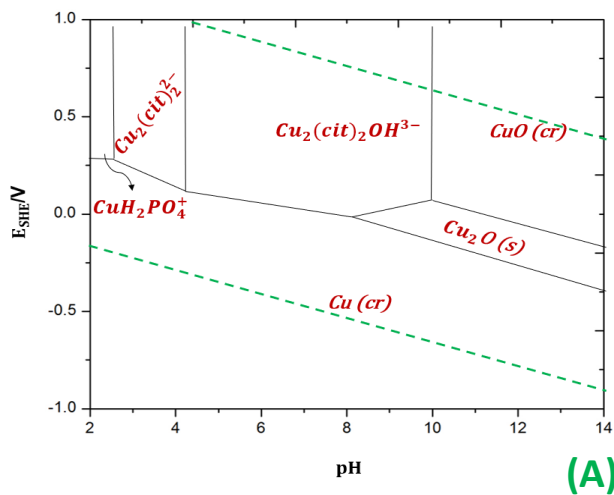
lo menos cuatro ciclos en el proceso. Los autores demostraron que a temperatura ambiente y en un tiempo de 6 horas de lixiviación se obtiene un porcentaje de recuperación de los metales correspondiente a 71 % para Cu, 83 % para Fe y 94 % de Pb, lo que ofrece una ventaja sobre los métodos pirometalúrgicos y la posible sustitución de ácidos inorgánicos. Sin embargo, subsiste la contaminación de la solución por plomo y hierro. Por lo que ha surgido la necesidad de establecer nuevas metodologías que permitan inhibir la presencia de metales contaminantes en los licores de lixiviación.

#### **1.4 Consideraciones termodinámicas**

La disolución de metales base, como Cu, Fe y Pb, se ha logrado a partir de soluciones de citrato de sodio (Cit,  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ), en intervalos de pH entre 2 y 6, así como potenciales superiores a 0.3 V (Torres y Lapidus, 2016). Con base en lo anterior, y para lograr una recuperación selectiva de Cu, se propone la utilización de ligandos, específicamente los aniones fosfato ( $\text{PO}_4^{3-}$ ) y carbonato ( $\text{CO}_3^{2-}$ ), con la finalidad de inhibir la extracción de Fe y Pb, formando sólidos, y permitiendo una recuperación selectiva del metal de interés (Burriel *et al.*, 1952).

Desde el punto de vista termodinámico, se analizaron las condiciones de potencial y pH, en las cuales es posible obtener especies solubles de Cu y simultáneamente favorecen compuestos sólidos de Fe y Pb. Para este análisis, se elaboraron diagramas de predominancia de tipo Pourbaix para cada uno de los metales mediante el uso del paquete de software MEDUSA<sup>®</sup> (Making Equilibrium Diagrams Using Simple Algorithms) (Puigdomenech, 2004) (ver Figura 1.6).

### Citrato de sodio y el ión fosfato (Cit+PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>)



### Citrato de sodio y el ión carbonato (Cit+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>)

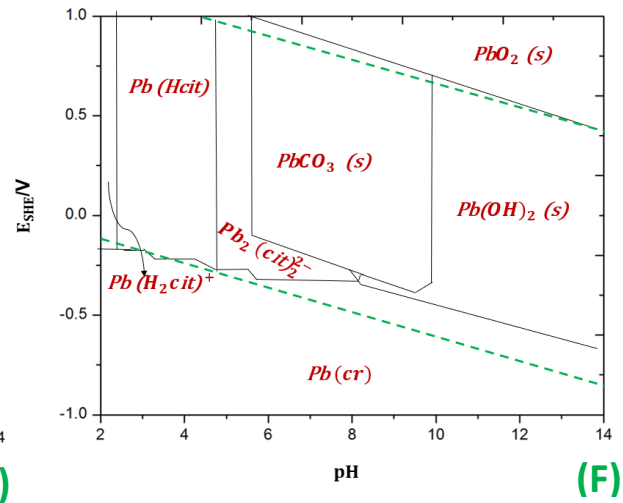
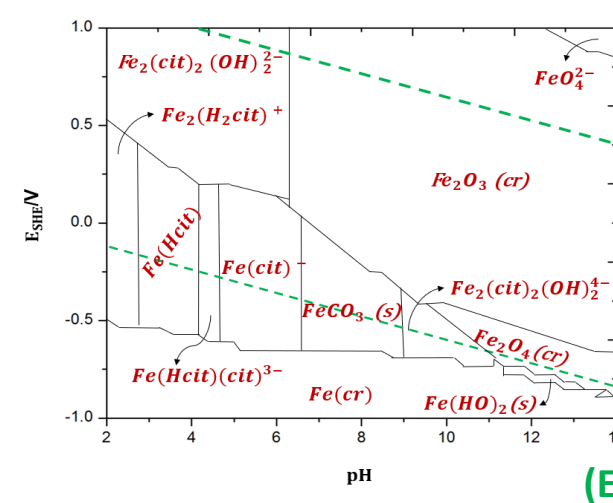
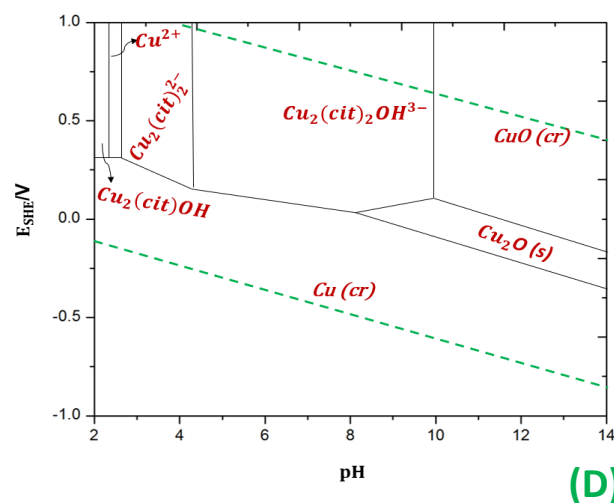


Figura 1.6. Diagramas de predominancia para Cu (A, D), Fe (B, E) y Pb (C, D) en presencia de 0.5 M citrato de sodio y 0.1 M PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> ó 0.1 M CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> a 25 °C, con la utilización del software MEDUSA

En donde, la Figura 1.6 A muestra las especies formadas de Cu en un medio de citrato de sodio y  $\text{PO}_4^{3-}$ . Existen tres especies en forma soluble, dentro de un intervalo de pH de 2 a 10. La especie  $\text{CuH}_2\text{PO}_4^+$  se forma en un medio altamente ácido a partir de un potencial de 0.3 V. Por otro lado, se encuentra  $\text{Cu}_2(\text{cit})_2^{2-}$  también a condiciones ácidas (pH 2.5 a 4.5), formándose a partir de 0.125 V. A valores de pH entre 4.5 y 10 a potenciales arriba de 0.1 V se encuentra la especie  $\text{Cu}_2(\text{cit})_2\text{OH}^{3-}$ . Las zonas anteriores son las adecuadas para lixiviar el cobre en presencia o ausencia de los iones fosfato o carbonato; en las demás, se observa la formación de óxidos de cobre, o bien cobre metálico, a partir de pH = 8 hasta 14. De forma similar sucede cuando el anión  $\text{CO}_3^{2-}$  está presente (Figura 1.6 D), obteniéndose las especies  $\text{Cu}_2(\text{cit})_2^{2-}$  y  $\text{Cu}_2(\text{cit})_2\text{OH}^{3-}$  en un intervalo de pH de 3 a 10 y a los mismos potenciales que para el caso del fosfato.

Para el Fe, en la Figura 1.6 B se observa que hay varias zonas donde se encuentra la formación de especies sólidas: a partir de pH=6.5, en todo el intervalo de potencial de -1.0 a 1.0 V, exceptuando una zona delimitada por pH entre 12 y 14 y un potencial mayor a 0.8 V, en donde se propicie la formación de anión  $\text{FeO}_4^{2-}$ . Además, entre pH de 2 a 4.5 y potenciales mayores de 0.25 V (cuando se encuentra en el estado de oxidación 3+) se favorece la precipitación de  $\text{FePO}_4 \cdot 2\text{H}_2\text{O}(\text{s})$ . Las únicas zonas de estabilidad de especies solubles (y, por lo tanto, no son atractivas para limitar la extracción de hierro), se encuentra de pH 2 a 6.5 en un intervalo de potenciales entre -0.5 y 0.2 V. En lo referente al ion carbonato (ver Figura 1.6 E), los óxidos y carbonato de hierro sólidos se forman únicamente a partir de pH=6.5; y la presencia de Fe sólido se ubica en todo el intervalo de pH a potenciales menores de -0.5 V.

Finalmente, lo que respecta al tercer metal, el Pb, mostrado en la Figura 1.6 C, se observa que se forman en el medio de citrato de sodio y el ligando  $\text{PO}_4^{3-}$  corresponden a especies en estado sólido. Con base en lo establecido por Burriel *et al.* (1952) cuando el elemento se encuentra en solución acuosa, presenta un estado de oxidación 2+; que al interactuar con el ion fosfato se obtienen precipitados de Pb. Lo mismo sucede con el ion carbonato, formando carbonatos básicos de Pb. Sin embargo, como se muestra en la Figura 1.6 F, existen especies que se encuentran en solución, cuando el potencial sea mayor a -0.6 V y el pH se encuentre entre 2 y 8.

Con base en lo anterior, se puede concluir que la extracción selectiva de cobre, evitando la disolución de los otros dos metales, es favorecida en el medio con iones fosfato, a valores de pH entre 2 a 4.5, a partir de un potencial de 0.2 V, mientras en presencia de carbonatos, el intervalo de pH se encuentra entre 6 y 10, con potenciales superiores a 0.2 V.

## 1.5 Planteamiento del problema

Los métodos hidrometalúrgicos para la recuperación de metales contenidos en basura electrónica se llevan a cabo por medio de la utilización de ácidos inorgánicos como HCl, HNO<sub>3</sub> y H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, para la extracción de metales base y, para los metales preciosos se recurre al uso de soluciones cianuradas, agua regia o tiourea. Estas sustancias disuelven a otros metales causando la contaminación de la solución lixivante de cobre, que a su vez impacta en la pureza del producto final.

Hasta el momento, no se ha implementado alguna metodología que permita mitigar la aparición de alguno de los metales ya sea tóxico o contaminante y dar pauta a las etapas subsecuentes a la etapa de lixiviación.

Por otro lado, la recuperación de metales a través de basura electrónica resulta económicamente factible en comparación con la minería tradicional. Debido a que el consumo energético, la emisión de sustancias contaminantes y, sobre todo, el agotamiento de las menas de baja ley ha generado la búsqueda de rutas alternas para la obtención de metales.

Finalmente, los procesos a base de ácidos inorgánicos se han escalado a nivel industrial. Sin embargo, las legislaciones de países desarrollados están forzando a que estos procedimientos sean sustituidos con la finalidad de tener procesos “limpios”, por lo que es necesaria la búsqueda de sustancias que resulten igual de eficientes para lograr la recuperación de metales para que puedan sustituir los procesos actuales.

## 1.6 Hipótesis

La adición de ciertos ligandos (fosfatos y carbonatos) a la solución lixivante permite una recuperación selectiva de cobre, ya que la función de los ligandos es formar especies insolubles con aquellos componentes afines a su estructura, permitiendo que en la solución lixivante prevalezca los compuestos de interés. Posteriormente, sería posible recuperar el cobre metálico mediante procesos electroquímicos. Tanto la etapa de lixiviación y electro-obtención se lleva a cabo a temperatura ambiente, minimizando la destrucción del medio, y sería posible reincorporar los licores restantes a un nuevo ciclo del proceso.

## **1.7 Objetivos**

### *1.7.1 Objetivo general*

Recuperar selectivamente cobre a partir de residuos electrónicos por medio de un proceso hidrometalúrgico, para sustituir los procesamientos actuales.

### *1.7.2 Objetivos específicos*

- Determinar el tipo de ligando que impida la disolución de hierro y plomo en la etapa de lixiviación, para favorecer la recuperación selectiva de Cu.
- Analizar el efecto del pH en la solución lixivante para determinar las mejores condiciones en la primera etapa del proceso (lixiviación).
- Analizar el efecto de la temperatura en el mejor sistema (agente lixivante-ligando) que permita una lixiviación selectiva.

## Capítulo II. Metodología Experimental

En esta sección se describen los materiales, técnicas y procedimientos empleados para llevar a cabo la recuperación selectiva de cobre, a partir de basura electrónica correspondiente a teléfonos celulares. Los experimentos se planearon con base en lo descrito en el Apartado 1.4. Estas pruebas, permitieron analizar el efecto de las variables involucradas en el proceso y, de esta manera, establecer las mejores condiciones para la etapa de lixiviación. En el siguiente diagrama de flujo se muestra la metodología propuesta en este trabajo.

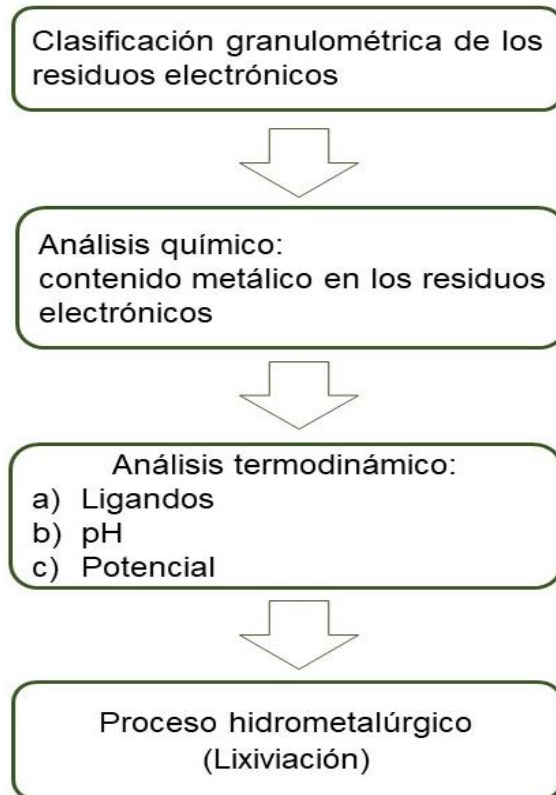


Figura 2.1. Diagrama de flujo del proceso propuesto para la recuperación selectiva de cobre contenido en tarjetas de teléfonos celulares.

Para el análisis químico y proceso de lixiviación, se recurrió al uso de la técnica de Espectrofotometría de Absorción Atómica (EAA). Además, de otras técnicas de caracterización como Difracción de rayos X (DRX) y Espectroscopía Infrarroja (FTIR, por sus siglas en inglés). Estas técnicas se describen en el Apéndice I. Y para el análisis termodinámico se recurrió al uso los diagramas de predominancia tipo Pourbaix; los cuales se realizaron con el software MEDUSA© (Making Equilibrium Diagrams Using Simple Algorithms) (Puigdomenech, 2004). En el siguiente apartado, se describe detalladamente la metodología empleada, con base en lo mostrado en la Figura 2.1.



## 2.1 Selección y clasificación de los residuos electrónicos (EWPCB)

El material empleado consistió en un lote de residuos electrónicos (EWPCB) provenientes de tarjetas de celulares. Se removieron las partes plásticas, y después se sometió a una clasificación granulométrica. Posteriormente, se determinó el contenido metálico de las hojuelas de residuos, realizando digestiones con agua regia (HCl:HNO<sub>3</sub> 3:1 v/v), en un volumen de 100 mL y 0.3 g de muestra (debido a las características del material). Cada solución de agua regia se agitó a una velocidad de 200 rpm y a una temperatura de 350 °C. Una vez que se redujo el volumen de la solución a 50 mL, se enfrió manteniendo la agitación constante. Finalmente, se filtró y se aforó con agua desionizada (Millipore Milli-Q) hasta un volumen de 100 mL. Para cuantificar el contenido metálico (ver Tabla 2-1), se empleó la técnica de EAA (Equipo: Varian SpectrAA 220FS).

Tabla 2-1. Contenido metálico presente en los residuos electrónicos (EWPCB).

<b>Elemento</b>	Cu (kg/ton)	Fe (kg/ton)	Pb (kg/ton)	Zn (kg/ton)	Sn (kg/ton)	Ag (kg/ton)	Al (kg/ton)	Ni (g/ton)	Au (g/ton)
	902.08 ± 12.07	5.53 ± 0.77	1.47 ± 0.39	3.90 ± 0.75	4.13 ± 0.42	1.07 ± 0.92	2.73 ± 2.57	278.3 3 ± 0.05	25.91 ± 0.002

En la Tabla 2-1 se observa el contenido de los metales principales presentes en los residuos electrónicos. La elección del tamaño de partícula se basó en lo reportado por Torres y Lapidus (2016), en donde, se determinó que el mayor contenido de metales base, se presentan con tamaños  $\geq 500 \mu\text{m}$ . Por tanto, se estableció que el tamaño de partícula adecuado para llevar a cabo las pruebas de lixiviación en este trabajo fue de aproximadamente  $3360 \mu\text{m}$ .

## 2.2 Etapa de lixiviación

Las condiciones experimentales de pH y ORP a las cuales se realizaron las pruebas de lixiviación, se determinaron con base en el análisis termodinámico mostrado en la sección 1.4 del capítulo anterior. Los reactivos utilizados para la preparación de las soluciones se describen en la Tabla 2-2.

Tabla 2-2. Especificaciones de los reactivos utilizados en la preparación de las soluciones lixiviantes.

<b>Reactivo</b>	<b>Características</b>
Citrato de sodio dihidratado (Cit, Na <sub>3</sub> C <sub>6</sub> H <sub>5</sub> O <sub>7</sub> )	PM= 294.10 g/mol, MEYER®
Peróxido de hidrógeno (H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> )	30% w/v, PM= 34.01 g/mol, MEYER®
Carbonato de sodio (Na <sub>2</sub> CO <sub>3</sub> )	PM= 105.99 g/mol, MEYER®
Fosfato de amonio (NH <sub>6</sub> PO <sub>4</sub> ) monobásico	PM=115.04 g/mol, J.T. Baker®

Las pruebas experimentales se realizaron a temperatura ambiente, considerando una y dos etapas en el proceso. Además, se hicieron pruebas tomando en cuenta la variación de la temperatura en un intervalo entre 10 y 30 °C. A continuación, se describe cada caso.

### 2.2.1 Pruebas de lixiviación a temperatura ambiente (proceso en una etapa)

Con base en la metodología propuesta por Torres y Lapidus (2016), se prepararon soluciones a base de citrato de sodio ( $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$ ) grado analítico con una concentración de 0.5 M, utilizando agua desionizada (Millipore Milli-Q). El pH se ajustó con  $\text{HNO}_3$ . Se añadió fosfato de amonio ( $\text{NH}_4\text{PO}_4$ ) ó carbonato de sodio ( $\text{Na}_2\text{CO}_3$ ) con una concentración 0.1 M (parámetro que se varió a lo largo de los experimentos). Como agente oxidante se empleó peróxido de hidrógeno ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) (30% w/v), variando la concentración (0.1 a 0.6 M) y los residuos electrónicos se utilizaron en proporción de 20 g EWPCB/L.

El tiempo de lixiviación fue de 4 y 6 horas, manteniendo una agitación magnética constante de 700 rpm. Se monitorearon el pH y potencial a lo largo del experimento (HANNA® Instruments: HI 4112); para este último, se utilizó un electrodo ORP de referencia Ag/AgCl saturado. Todos los valores de ORP son reportados con referencia al electrodo de hidrógeno (SHE). El sistema empleado para las pruebas de lixiviación se muestra en la siguiente Figura.

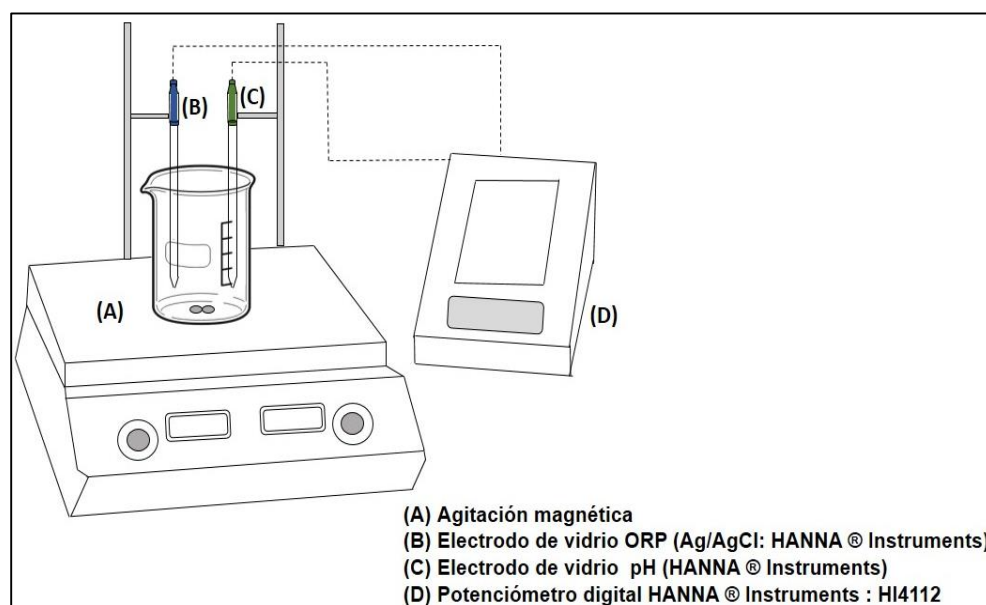


Figura 2.2. Esquema del sistema utilizado en la etapa de lixiviación.

Se tomaron alícuotas (0.5 mL) en intervalos de 60 minutos, las cuales fueron diluidas, ajustada al mismo pH al que se encontraba el medio lixivante. En el mismo intervalo de tiempo, se adicionó 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, con el objetivo de mantener constante la concentración de agente oxidante, sin degradar el ion citrato. Para cuantificar la concentración de los metales contenidos en las muestras, se utilizó la técnica de EAA, (equipo: Varian SpectrAA 220FS). Una vez concluida la etapa de lixiviación se separó el licor del material sólido, mediante la filtración. Finalmente, se hizo digestión de los sólidos filtrados (HCl:HNO<sub>3</sub> 3:1 v/v) para realizar los balances de materia correspondientes.

### *2.2.2 Pruebas de lixiviación a temperatura ambiente (proceso en dos etapas)*

Las pruebas experimentales se realizaron en dos etapas. La primera, tuvo la finalidad de precipitar a Fe y Pb poniendo en contacto una solución 0.5 M de la sal de fosfato (NH<sub>4</sub>PO<sub>4</sub>) con el lote de residuos electrónicos (20 g EWPCB /L). Las soluciones se ajustaron a pH=4.0. El tiempo de lixiviación fue de 2 h a una temperatura de 50 °C. Una vez concluidas las 2 h, se retiraron las sales formadas por medio de filtración.

La segunda etapa, consistió en adicionar el Cit al licor obtenido en la fase previa, así como los residuos recuperados y continuar la lixiviación durante 6 h de proceso. Se realizó toma de muestra cada hora, así como el monitoreo de pH (el cual se mantuvo en pH=4.0) y potencial. Y en este mismo tiempo, se adicionó el agente oxidante, con la finalidad de mantener la concentración lo más constante posible, para recuperar el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> consumido en las reacciones químicas. En La Figura 2.3, se presenta el diagrama de flujo correspondiente a ambas etapas.

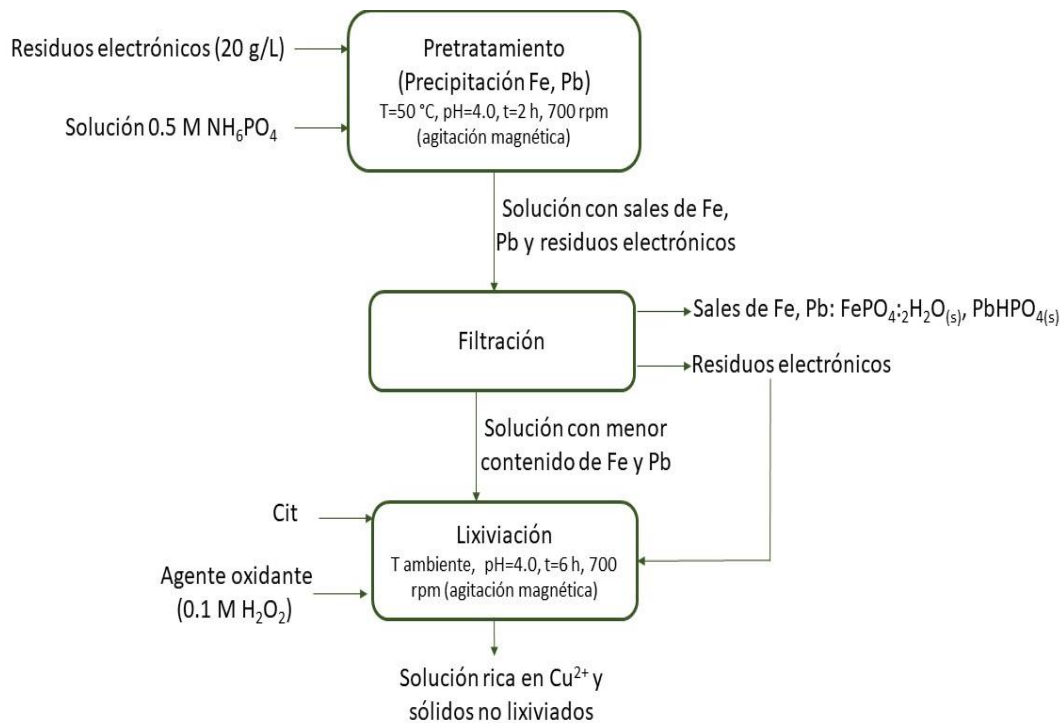


Figura 2.3. Diagrama de flujo del proceso de lixiviación en dos etapas.

Una vez obtenida la solución rica en cobre, al término de la segunda etapa (ver Figura 2.3), se filtró para separar los sólidos no lixiviados. A los cuales, se les realizó una digestión con agua regia (HCl:HNO<sub>3</sub> 3:1 v/v). La cual, en conjunto con las muestras tomadas durante la lixiviación fueron analizadas por medio de EAA. Para finalmente, realizar los balances de materia.

### 2.2.3 Pruebas de lixiviación a T=10, 20 y 30 °C

Para estas pruebas se prepararon soluciones de citrato de sodio (0.5 M) y fosfato de amonio (0.2 M) a pH=4.0. El sistema en el cual se llevaron a cabo los experimentos consistió en un reactor enchaquetado marca Pyrex<sup>®</sup> de 250 mL de capacidad. Para el control de la temperatura se utilizó un baño de recirculación Thermo Haake DC10 y se mantuvo agitación una magnética constante de 700 rpm. En la Figura 2.4 se muestra el esquema del sistema utilizado en estos ensayos.

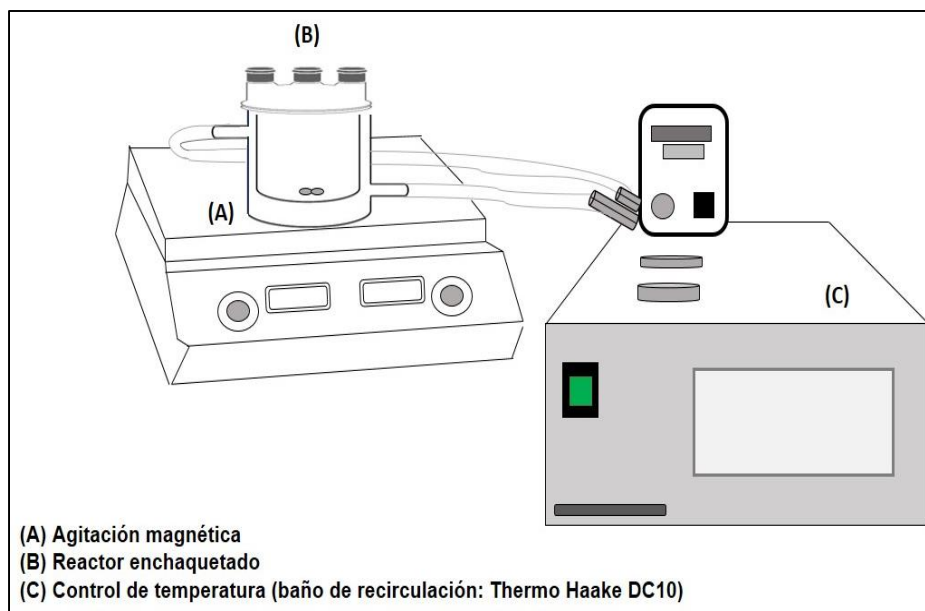


Figura 2.4. Esquema del sistema utilizado en la etapa de lixiviación con control de temperatura.

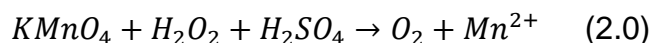
Al igual que en los casos anteriores (aparatos 2.2.1 y 2.2.2) se adicionó 0.1 M de  $H_2O_2$  cada hora durante las 6 h de lixiviación, y se monitoreó el pH y el ORP en cada toma de muestra. Finalmente, se filtró el licor y los sólidos no lixiviados fueron digeridos con agua regia.

#### 2.2.4 Valoración de óxido-reducción para determinar la concentración de $H_2O_2$ en función del tiempo

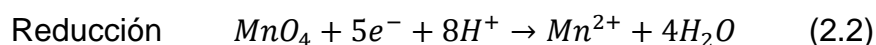
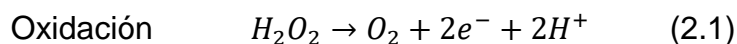
La valoración de óxido-reducción es un procedimiento analítico para determinar la concentración de una disolución. Para el caso específico de este proyecto de investigación, fue esencial determinar la concentración del agente oxidante ( $H_2O_2$ ), con la finalidad de establecer si era o no necesario dosificarlo a lo largo de la lixiviación. Para ello, se recurrió a un análisis volumétrico (titulación). Se utilizó como reactivo valorante permanganato de potasio ( $KMnO_4$ ). Este reactivo, generalmente se utiliza como estándar; y en medio ácido permite la titulación directa de un gran número de cationes y aniones oxidables. Este indicador tiene la característica que al entrar en contacto con las soluciones se observa un color morado/lila intenso, lo que permite realizar el análisis a través del cambio en la coloración de la muestra problema (Hamilton, 1981).

Lo anterior, tiene que ver con el permanganato disuelto en la solución. El cual, se encuentra dissociado en  $K^+$  y  $MnO_4^-$ . El ión permanganato tiñe la solución de un color violeta. Cuando existe un proceso de reducción se forman los iones  $Mn^{2+}$  que no tienen ningún color característico, mientras que el  $H_2O_2$  sufre el proceso de oxidación (Ecuaciones 2.0 a 2.3). Por esta razón, cuando el  $KMnO_4$  entra en

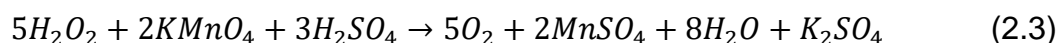
contacto directamente con la solución problema (titulación) pierde su color, debido al proceso de reducción. Cuando se alcanza el punto de equivalencia, el  $KMnO_4$  al estar nuevamente en contacto con la muestra problema ya no reacciona. Es ahí cuando un color rosa tenue se mantendrá en la solución, siendo el indicador de que la reacción se completó (Chen, 2004).



Semirreacciones:



Finalmente, la reacción ajustada es



Las pruebas de titulación se llevaron a cabo con base en la metodología propuesta por Ruíz y Lapidus (2017). Se inició tomando una alícuota (0.5 mL) del licor de lixiviación en intervalos de 60 min durante todo el proceso de lixiviación. Esta muestra se colocó en un matraz Erlenmeyer. Posteriormente, se adicionó 10 mL de  $H_2SO_4$  (4.5 M) y 100 ml de agua desionizada. Esta solución se tituló con el valorante (0.02 N  $KMnO_4$ ), tal como se ejemplifica en la Figura 2.5. Finalmente, se determinó la concentración del agente oxidante en función del tiempo, de acuerdo con lo reportado por Ruíz y Lapidus (2017).

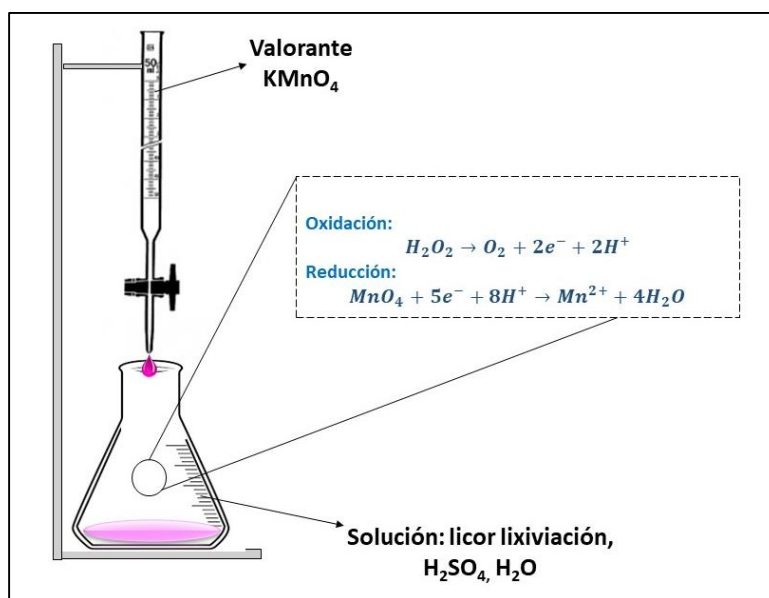


Figura 2.5. Sistema implementado en el análisis volumétrico (titulación).

### Capítulo III. Resultados y discusión

En este apartado se muestran los resultados obtenidos de la lixiviación de residuos electrónicos, considerando tres sistemas: citrato de sodio (Cit), citrato de sodio-fosfato de amonio (Cit+ $PO_4^{3-}$ ) y, citrato de sodio-carbonato de sodio (Cit+ $CO_3^{2-}$ ). Los tres, en presencia de  $H_2O_2$  como agente oxidante. Se presentan los resultados con variación en el pH, con base en las consideraciones termodinámicas descritas en el Apartado 1.4 de este trabajo.

#### 3.1 Efecto del pH en la lixiviación de EWPCB con citrato solo y con la adición de aniones $PO_4^{3-}$ y $CO_3^{2-}$

De acuerdo con la información proporcionada por los diagramas de predominancia (ver sección 1.4), se realizaron experimentos variando el pH, para lo cual, se prepararon soluciones a pH=3.0, 4.5, 7.0 y 9.0 como se muestra a continuación.

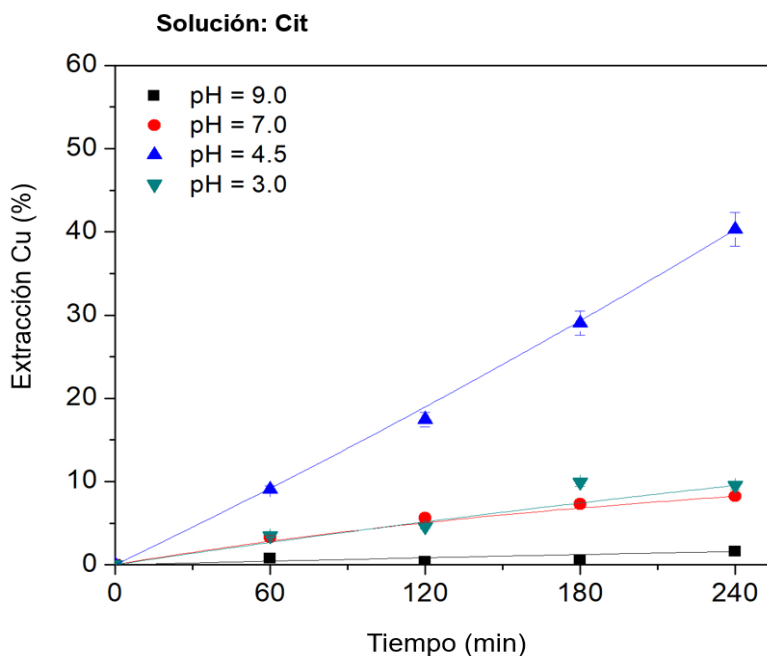


Figura 3.1. Porcentaje de extracción de Cu en función del tiempo.  
Condiciones: 0.5 M  $Na_3C_6H_5O_7$  (Cit), 0.1 M  $H_2O_2$ ,  
20 g EWPCB/L (3360  $\mu m$ ) a T ambiente.

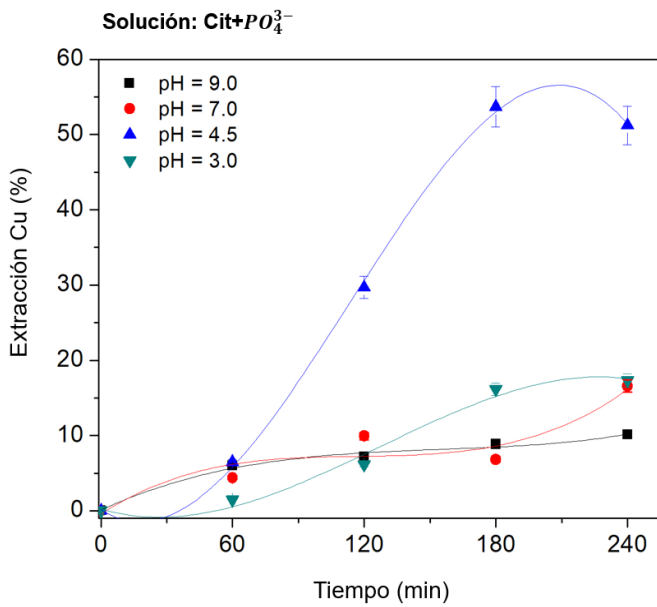


Figura 3.2. Porcentaje de extracción de Cu en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (Cit), 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.1 M NH<sub>6</sub>PO<sub>4</sub>, 20 g EWPCB/L (3360 μm) a T ambiente.

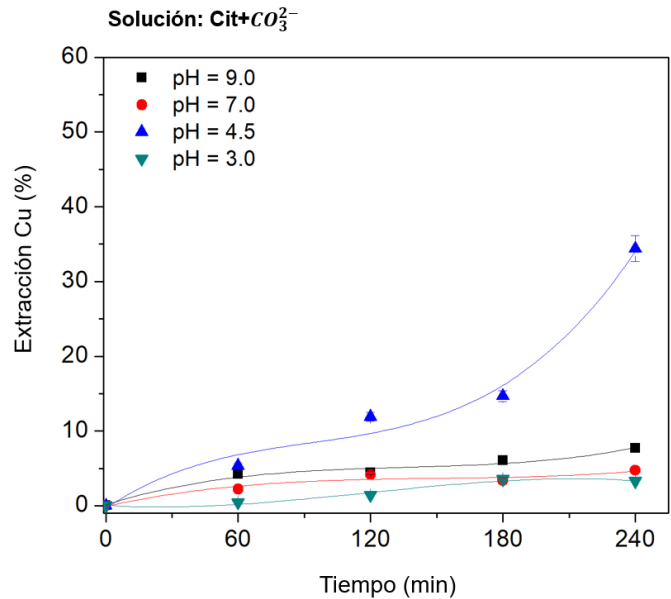


Figura 3.3. Porcentaje de extracción de Cu en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (Cit), 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 20 g EWPCB/L (3360 μm) a T ambiente.

En la Figura 3.1, 3.2 y 3.3 se muestran los porcentajes de extracción de Cu, utilizando soluciones frescas de Cit para el primer caso; y para los dos restantes: Cit+PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> (Figura 3.2) y Cit+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> (Figura 3.3). Como se observa, el porcentaje de extracción del metal se favoreció a pH=4.5 en los tres sistemas. Lo que respecta al uso exclusivo del Cit en la solución, el porcentaje de extracción de Cu fue de 40 %. Por otro lado, con la presencia de aniones PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, se obtuvo un mayor porcentaje de extracción (51 %), en comparación con la solución que contenía aniones CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, en donde se logró un porcentaje de recuperación de 34 %. En los tres casos, la extracción no resultó favorable con los otros valores de pH (3.0, 7.0 y 9.0).

Una de las razones posibles por las cuales no se obtuvo un porcentaje favorable de Cu con los valores de pH descritos anteriormente, se atribuye al valor del potencial de la solución. Para tener especies solubles en los sistemas Cit+PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y Cit+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> necesita ser superior a 0.125 V en medio ácido, y superar un valor de 0.1 V en medio básico. Lo anterior, se estableció por el análisis termodinámico descrito en la sección 1.4. En las pruebas experimentales, se monitoreó el potencial de óxido reducción (ORP) de la solución en cada toma de muestra. En el sistema Cit+PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, el potencial se mantuvo ≈ 0.33 V para los valores de pH=3.0, 7.0 y 9.0; osciló de 0.33 V a 0.25 V para las soluciones correspondientes a Cit+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, en los mismos casos de pH. Por último, para la solución de Cit, los valores de ORP se encontraron entre 0.33 V a 0.422 V.

Con base en lo anterior, se analizó el caso específico de las soluciones a pH=4.5. En el sistema Cit+PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, el valor del potencial osciló entre 0.53 V y 0.55 V; y para



Cit+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup> y se mantuvo en un intervalo entre 0.52 V a 0.55 V. Comparando estos valores de ORP con los obtenidos en los otros valores de pH, puede establecerse que el potencial que favorece la aparición de especies solubles es a partir de 0.5 V.

Por lo anterior, se realizaron los diagramas de distribución de especies para los sistemas Cit+PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y Cit+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, bajo las condiciones experimentales, los cuales se muestran a continuación.

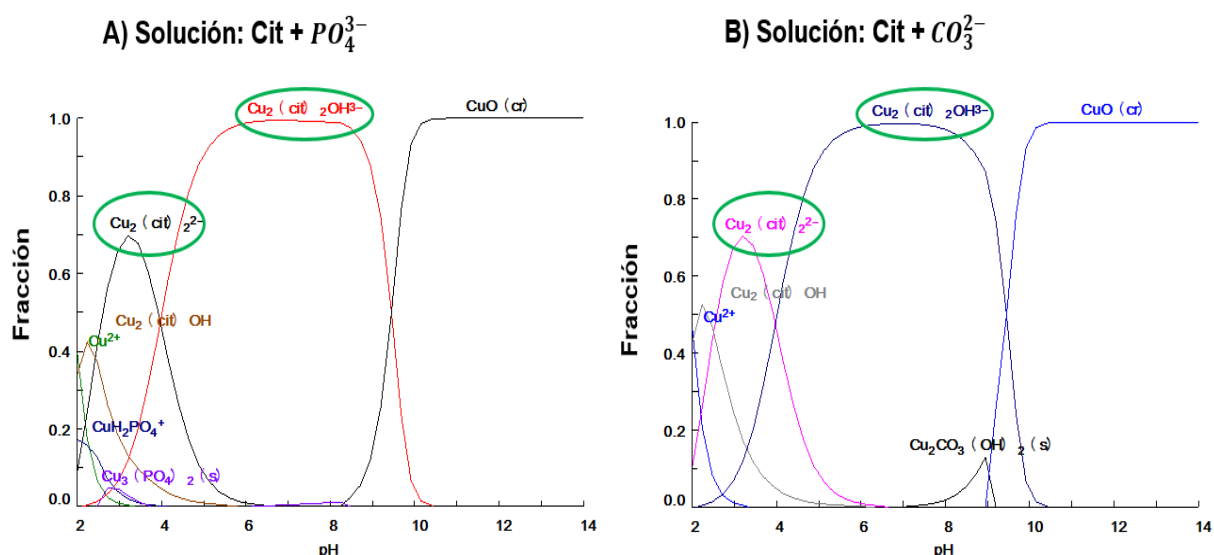
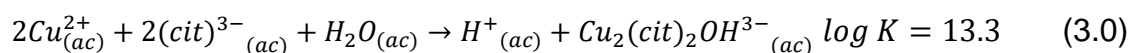


Figura 3.4. Diagrama de distribución de Cu para el sistema de lixiviación. (A): Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (Cit) y NH<sub>6</sub>PO<sub>4</sub> a 0.52 V a T ambiente. (B): Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (Cit) y Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> a 0.52 V a T ambiente.

En la Figura 3.4, se observa que, en ambos sistemas, están presentes las especies Cu<sub>2</sub>(cit)<sub>2</sub><sup>2-</sup> y Cu<sub>2</sub>(cit)<sub>2</sub>OH<sup>3-</sup> (círculo verde), las cuales se forman con base en las reacciones químicas



Estas especies solubles, coinciden con lo establecido teóricamente en los diagramas de predominancia (Figura 1.6 A y 1.6 D). De esta manera se comprobó que los datos teóricos y experimentales guardan una relación significativa, al menos para este metal.

De forma análoga, se realizó el análisis correspondiente al porcentaje de extracción de Pb, y se obtuvieron los siguientes resultados.

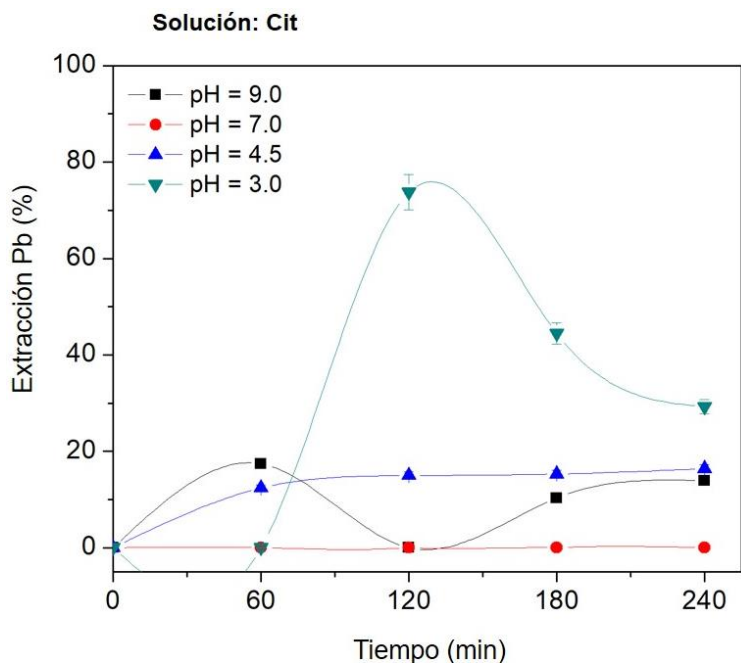


Figura 3.5. Porcentaje de extracción de Pb en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (Cit), 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 20 g EWPCB/L (3360  $\mu\text{m}$ ) a T ambiente.

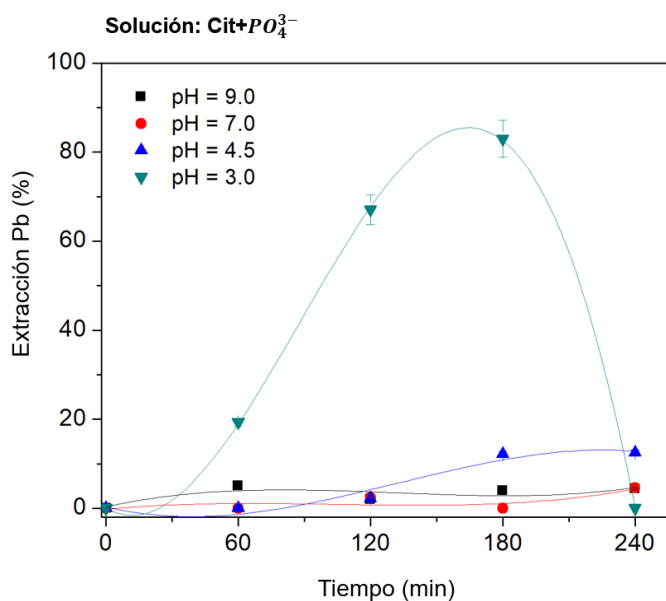


Figura 3.6. Porcentaje de extracción de Pb en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (Cit), 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.1 M  $\text{NH}_6\text{PO}_4$ , 20 g EWPCB/L (3360  $\mu\text{m}$ ) a T ambiente.

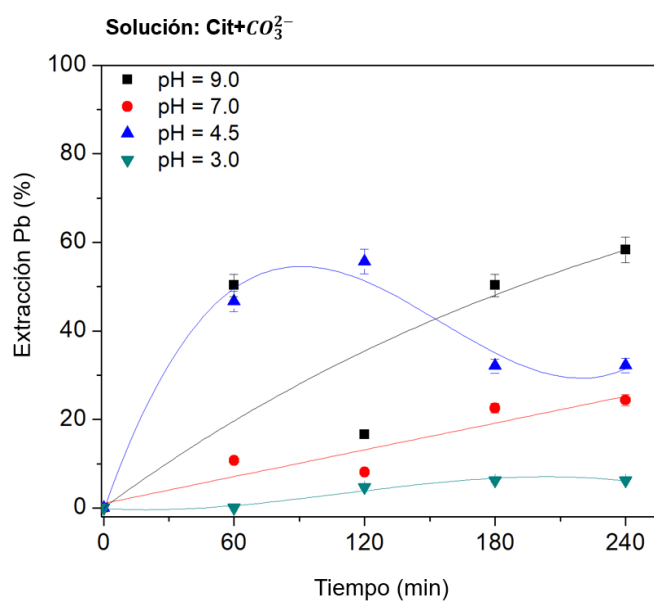


Figura 3.7. Porcentaje de extracción de Pb en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (Cit), 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.1 M  $\text{Na}_2\text{CO}_3$ , 20 g EWPCB/L (3360  $\mu\text{m}$ ) a T ambiente.

De acuerdo con los porcentajes de extracción de Pb mostrados en las Figuras 3.5, 3.6 y 3.7 se observa que en la solución con presencia de iones  $PO_4^{3-}$  se inhibió la aparición del metal, para todos los valores de pH. Para los casos correspondientes a pH=9.0, 7.0 y 3.0, el porcentaje de recuperación no superó el 5 %.

Analizando el caso específico a pH=4.5 con Cit y  $Cit+CO_3^{2-}$ , el porcentaje de extracción es creciente, logrando en 4 h de lixiviación 19 % de Pb recuperado para el primer caso, y 32 % para el segundo. Si se comparan ambos porcentajes, con el obtenido en el medio de  $Cit+PO_4^{3-}$  (Figura 3.6), se observa que, en este último se obtuvo 12 % de Pb extraído en 4 h de proceso. Lo anterior permite establecer que el anión  $PO_4^{3-}$  inhibe mejor la aparición del metal en la solución respecto al  $CO_3^{2-}$ .

Lo anterior, se atribuye a que las sales de fosfato de plomo son menos solubles que las sales de carbonato. Por ejemplo, si se formaran los compuestos  $PbCO_3$  ( $\log K = 13.13$ ) y  $Pb_3(PO_4)_2$  ( $\log K = 43.52$ ), que son las sales más comunes entre el Pb y estos dos aniones (Burriel *et al.*, 1952), se nota tal diferencia. Ahora bien, para el caso de las especies que aparecen en los diagramas de distribución (Figuras 1.6 C y F), se forman  $Pb(HCit)$  ( $\log K = 11.21$ ) y  $PbHPO_4$  ( $\log K = 23.8$ ), en donde la constante de solubilidad de la sal de fosfato es menor que la del complejo formado en la solución con iones carbonato, lo que explicaría el porcentaje extraído en ambos sistemas.

Finalmente, se realizó el análisis correspondiente al hierro, con el objetivo de establecer cuál de los dos ligandos fue el más favorable para precipitarlo. A continuación, se muestran los resultados (porcentajes de extracción) con los tres sistemas: Cit,  $Cit+PO_4^{3-}$  y  $Cit+CO_3^{2-}$ .

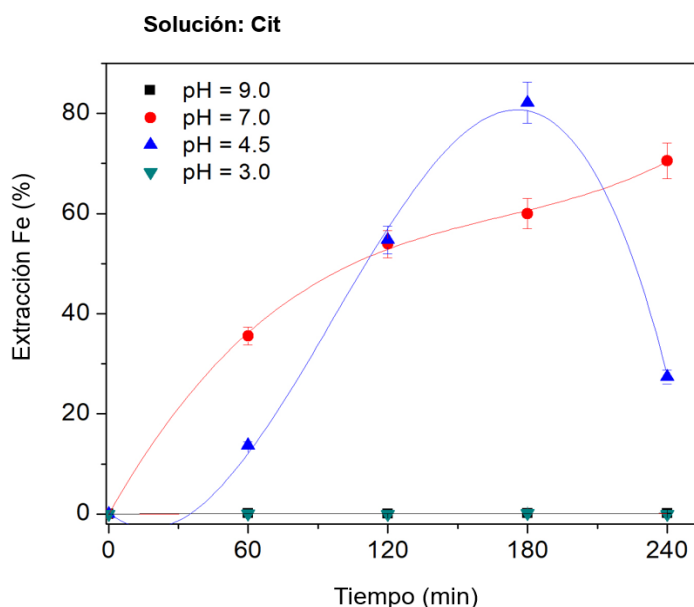


Figura 3.8. Porcentaje de extracción de hierro en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M  $Na_3C_6H_5O_7$  (Cit), 0.1 M  $H_2O_2$ , 20 g EWPCB/L (3360  $\mu m$ ) a T ambiente.

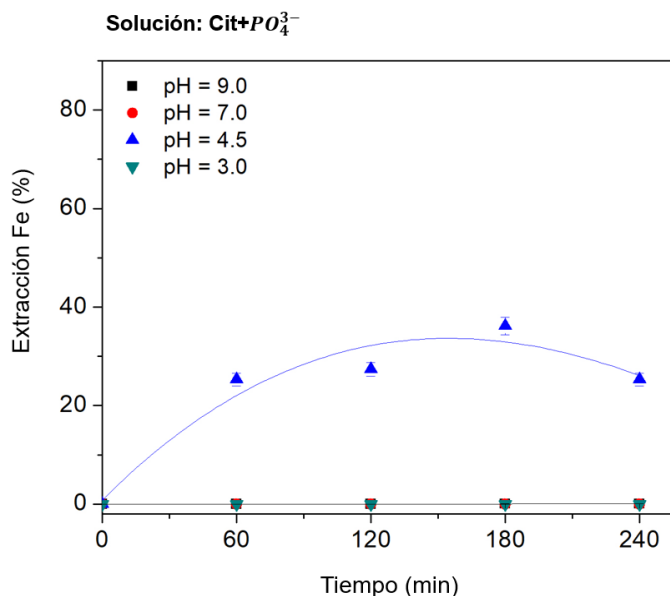


Figura 3.9. Porcentaje de extracción de hierro en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (Cit), 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.1 M NH<sub>6</sub>PO<sub>4</sub>, 20 g EWPCB/L (3360 μm) a T ambiente.

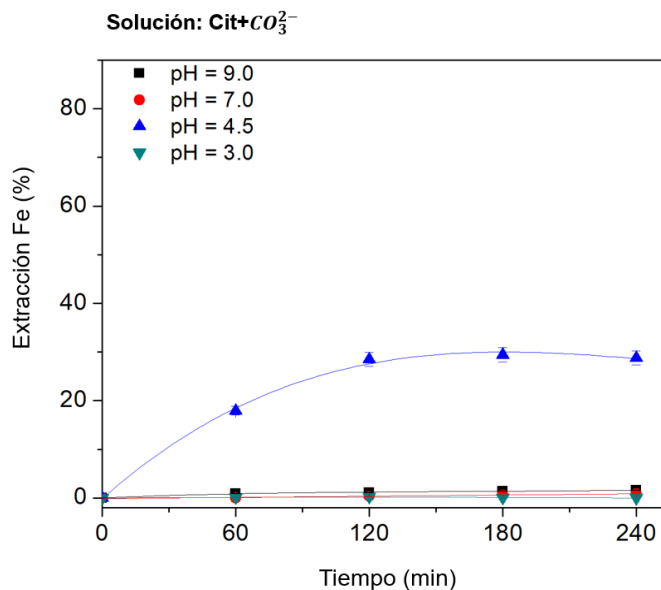


Figura 3.10. Porcentaje de extracción de hierro en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (Cit), 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.1 M Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub>, 20 g EWPCB/L (3360 μm) a T ambiente.

Los porcentajes de extracción de hierro para los tres sistemas (Figura 3.8, 3.9 y 3.10), permiten establecer que, después de las 4 horas, no hay una diferencia notable de la acción de los ligandos sobre el metal. La única excepción es a pH=7.0, en donde se observa que ambos ligandos inhiben la aparición de hierro (Figura 3.9 y 3.10), comparado con el sistema de Cit. En el caso específico de pH=4.5, la recuperación es similar para todos los casos: 27.3 % Fe en el sistema Cit, 25 % Fe para Cit+PO<sub>4</sub><sup>3-</sup> y 28.7 % Fe para Cit+CO<sub>3</sub><sup>2-</sup>, respectivamente.

La forma en cómo actúan los ligandos en este metal, radica esencialmente en el estado de oxidación en el que el hierro se encuentra presente en la solución. El hierro férrico (Fe<sup>3+</sup>) es mucho menos soluble que el hierro ferroso (Fe<sup>2+</sup>). Incluso el Fe<sup>3+</sup> presenta una mayor afinidad por los ligandos que coordinan con el oxígeno, iones fosfato, polifosfatos y polioles (Cotton y Wilkinson, 1996). Por esta razón fue necesario determinar en qué estado de oxidación se encontraba el metal en la solución lixiviante. Para ello, se recurrió a un análisis colorimétrico, tal como se describe en el Apéndice II. De dicho análisis, se determinó que en la solución estaba presente el metal como ferroso.

Al encontrarse el hierro como Fe<sup>2+</sup>, existe una competencia con el Cu<sup>2+</sup> para ser lixiviados. Es posible que intervenga tanto la concentración del agente oxidante, así como la del anión. De hecho, el Fe<sup>2+</sup> tiende a oxidarse a Fe<sup>3+</sup> en presencia de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, si éste se encuentra en exceso en la solución (Carriazo *et al.*, 2012). En el siguiente apartado, se analiza el efecto del agente oxidante y cómo repercute en su interacción con el Fe<sup>2+</sup> presente. Para ello, se realizaron las pruebas experimentales analizando la lixiviación solo con el sistema Cit+PO<sub>4</sub><sup>3-</sup>, dado que, con base en lo

establecido en esta sección, el ión  $\text{PO}_4^{3-}$  es el que resultó más favorable para formar fases sólidas con plomo y hierro. Aunque para este último metal no haya resultado del todo representativo, se demostró que este ligando no afectó la recuperación de cobre, cuando se llevó a cabo el proceso a  $\text{pH}=4.5$ .

### 3.2 Efecto de la concentración del agente oxidante ( $\text{H}_2\text{O}_2$ ) en la lixiviación

El  $\text{H}_2\text{O}_2$  es considerado como un agente oxidante fuerte, eficiente para llevar a cabo la oxidación de los metales base generalmente en medio ácido (Tuncuk *et al.*, 2012). En este apartado se muestran los resultados obtenidos correspondientes al análisis de la adición de este agente oxidante a la solución, y la influencia en la variación de la concentración.

En primer lugar, se realizó la lixiviación sin  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la solución durante 4 horas, como se muestra en la Figura 3.11.

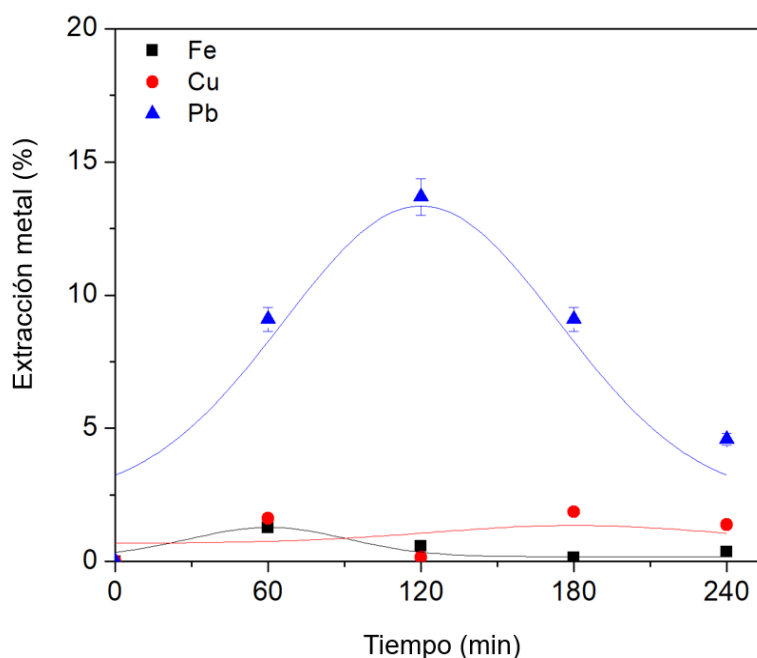
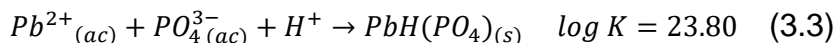
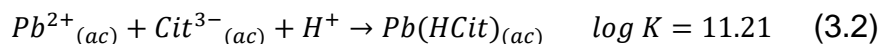


Figura 3.11. Porcentaje de extracción de Fe, Cu y Pb en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (Cit), 0.1 M  $\text{NH}_6\text{PO}_4$ , 20 g EWPCB/L (3360  $\mu\text{m}$ ) a T ambiente y  $\text{pH}=4.5$ .

Con base en lo mostrado en la Figura 3.11, no es posible llevar a cabo la extracción de cobre prescindiendo del  $\text{H}_2\text{O}_2$ . El  $\text{O}_2$  del medio no es capaz de oxidar al  $\text{Cu}^0$  contenido en los residuos electrónicos. Otro de los metales que no se extrae es el hierro. Sin embargo, el Pb se logró disolver desde la primera hora de la lixiviación, teniendo la mayor extracción (13.7 %) a las 2 h de iniciado el proceso; después hubo un decremento del porcentaje, finalizando con 4.6 % en las 4 horas de lixiviación. Es posible, que se haya formado el complejo  $\text{Pb}(\text{HCit})$ , y después de la interacción

con el ión  $PO_4^{3-}$ , éste precipitó al metal como Hidrogenofosfato de Plomo (II) ( $PbH(PO_4)$ ) y por ello el cambio drástico en el porcentaje de recuperación. Tal como se describe las siguientes reacciones químicas:



Posteriormente, se determinó el efecto de la adición del  $H_2O_2$  en la solución a diferentes concentraciones, desde 0.1 M hasta 0.6 M. El primer caso, se consideró la adición del  $H_2O_2$  (0.1 M) al inicio de la lixiviación, para analizar tanto los porcentajes de recuperación de cada metal (durante 6 h del proceso), así como la concentración del agente oxidante en el tiempo. Tal como se muestra en las Figuras 3.12 y 3.13.

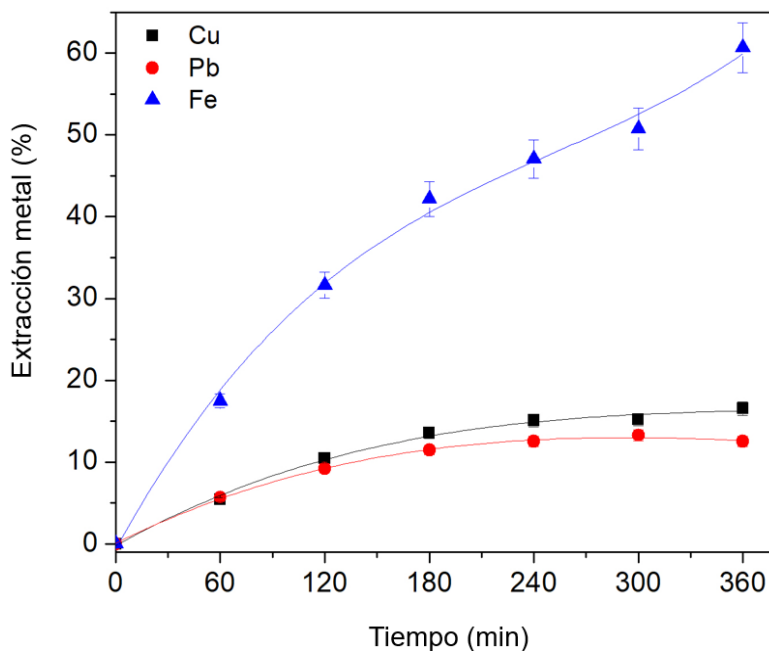


Figura 3.12. Porcentaje de extracción de Fe, Cu y Pb en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M  $Na_3C_6H_5O_7$  (Cit), 0.1 M  $NH_6PO_4$ , 0.1 M  $H_2O_2$ , 20 g EW-PCB/L (3360  $\mu m$ ) a T ambiente y pH=4.5.

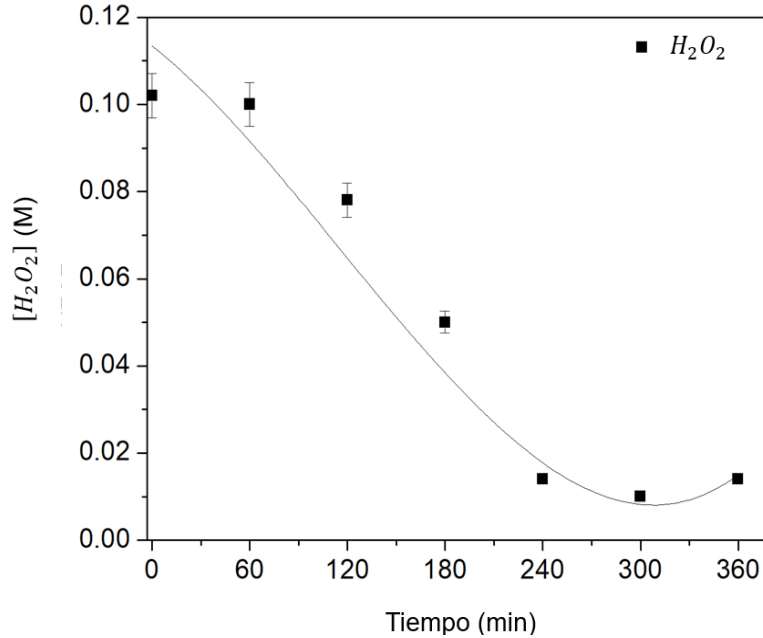
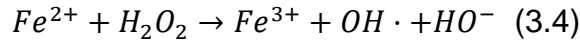
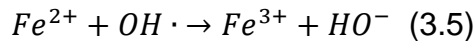


Figura 3.13. Concentración del agente oxidante en función del tiempo.

En la Figura 3.12 se observa que el porcentaje de extracción de hierro se favorece significativamente comparado con Cu y Pb. Esto sucede porque el H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> oxida al ión Fe<sup>2+</sup> (presente en la solución), y dando lugar a la generación de radicales hidroxilo (OH•):

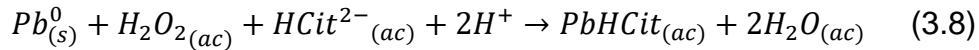
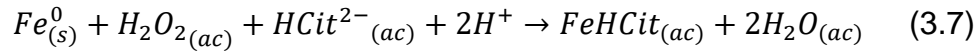
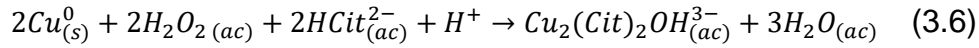


Además, los radicales OH• pueden reaccionar por la oxidación del Fe<sup>2+</sup> de acuerdo con la reacción:



Es probable que estas reacciones químicas, denominadas reacciones tipo Fenton, se favorezcan si se supone que el agente oxidante se encuentra en exceso al menos en la primera hora del proceso de lixiviación. Por este motivo, se obtuvo el elevado porcentaje de disolución del hierro. No sucedió lo mismo para el caso del cobre, que, por el contrario, la extracción se desfavorece. Sin embargo, la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> es fundamental, porque éste juega un papel importante para oxidar al Cu<sup>0</sup>.

Por otro lado, en la Figura 3.13 se muestra la concentración de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> en función del tiempo, la cual se determinó mediante la valoración de óxido-reducción, como se describió en el Capítulo II. Con base en la Figura 3.13, es notable que la concentración disminuye de 0.1 M a 0.01 M. Esta disminución del agente oxidante se debe al consumo en las reacciones químicas:



Con la finalidad de mantener la concentración relativamente constante de  $\text{H}_2\text{O}_2$ , compensando por el oxidante consumido en las reacciones químicas descritas anteriormente, se realizó la adición (0.1 M) cada 60 minutos. En la Figura 3.14 se observa la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en función del tiempo, durante 6 h de lixiviación.

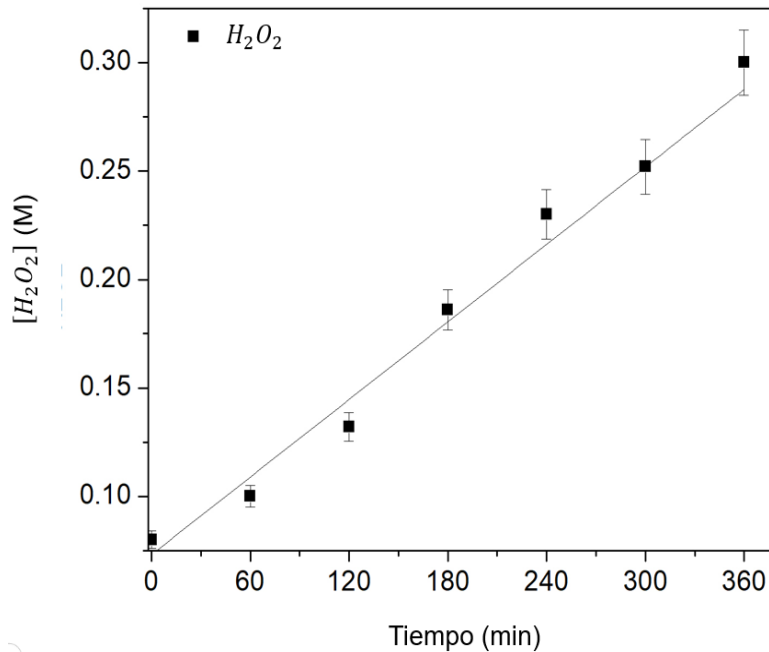


Figura 3.14. Concentración del agente oxidante en función del tiempo.

Con base en la Figura 3.14, resultó conveniente adicionar el agente oxidante en intervalos de 1 hora, para mantener la concentración relativamente constante en el tiempo. Como se muestra en la Figura 3.14 existió un aumento en la concentración en función del tiempo, finalizando a las 6 h de lixiviación con 0.3 M. El efecto en el cambio de la concentración del agente oxidante, se llevó cabo variando la concentración de 0.2 M a 0.6 M, concentraciones que fueron dosificadas a lo largo de la lixiviación en los mismos intervalos de tiempo (60 minutos). En la Figura 3.15 se muestran los porcentajes de extracción de cobre, obtenidos con dichos cambios en el agente oxidante.



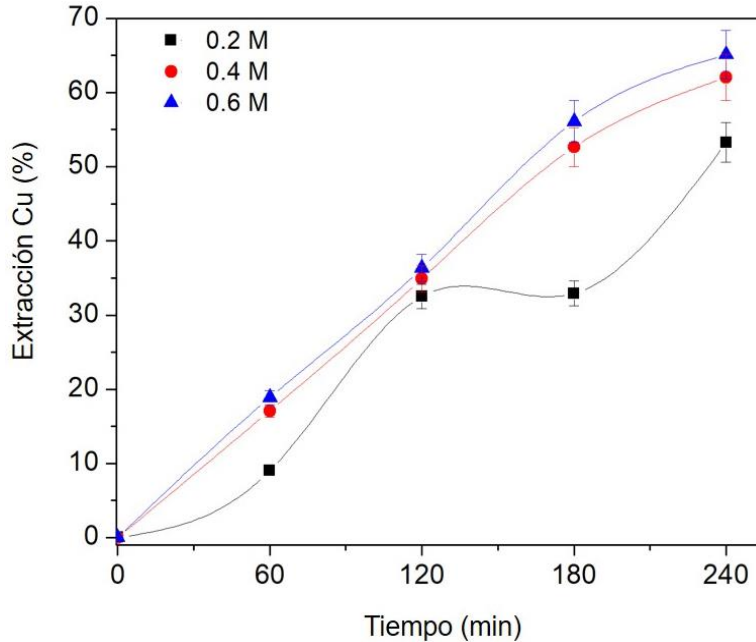


Figura 3.15. Porcentaje de extracción de Cu en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (Cit), 0.1 M  $\text{NH}_4\text{PO}_4$ , 20 g EWPCB/L (3360  $\mu\text{m}$ ),  $\text{H}_2\text{O}_2$ , con variación en la concentración (0.2 M, 0.4 M y 0.6 M), T ambiente y pH=4.5.

En la Figura 3.15 se observa que con una concentración de 0.4 M y 0.6 M se favorece la recuperación del metal. La diferencia no es significativa en 4 h de proceso. Además, la adición de mayor cantidad de  $\text{H}_2\text{O}_2$  en la solución también repercute en la extracción de hierro. Por ejemplo, para el sistema con la concentración de  $\text{H}_2\text{O}_2$  correspondiente a 0.6 M, se extrajo 32 % de Fe, porcentaje que respecto al reportado en la sección 3.1 (Figura 3.9) es superior. El comportamiento anterior se debe justamente al  $\text{H}_2\text{O}_2$  en exceso en la solución. Consecuentemente, el aumento en la concentración de agente oxidante no es un factor que beneficie la selectividad para la lixiviación de cobre.

Otro aspecto que considerar es que el ligando presente en el medio no logró precipitar del todo al ion férrico. Por tanto, resultó importante analizar el efecto de la concentración del fosfato de amonio y, también se varió la concentración del citrato de sodio. Resultados que se muestran en el siguiente apartado.

### 3.3 Lixiviación en un medio de $\text{Cit} + \text{PO}_4^{3-}$ : efecto de la concentración del ligando y el agente lixivante

Una vez establecido que el fosfato de amonio fue la sal que, en conjunto con el citrato de sodio, permitieron llevar a cabo una extracción selectiva de cobre, se analizó el efecto de la concentración del anión en la solución. Para ello, se consideró un tiempo de lixiviación de 6 h y una variación en la concentración de 0.2 M a 1.0 M de fosfato de amonio ( $\text{NH}_6\text{PO}_4$ ). En las Figuras 3.16 a 3.18 se muestran los porcentajes de recuperación para cada metal, de acuerdo con el cambio en la concentración del ligando.

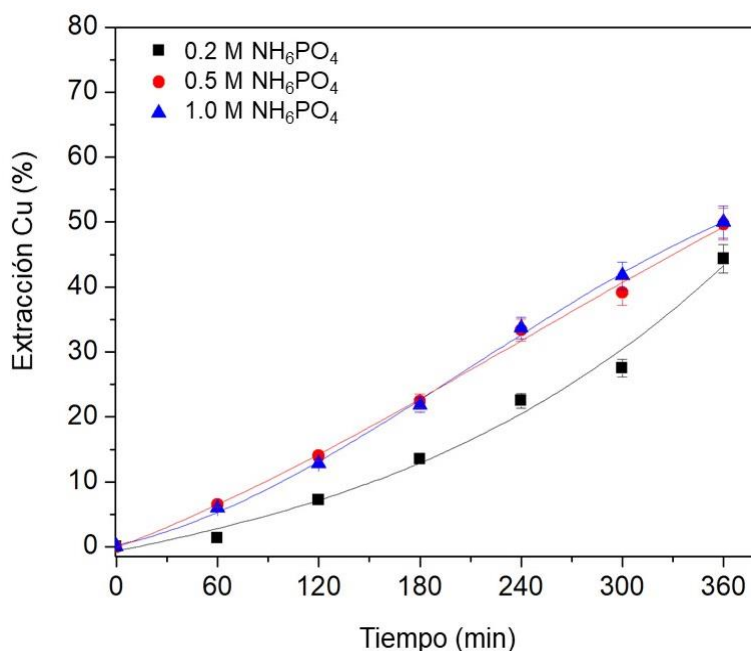


Figura 3.16. Porcentaje de extracción de Cu en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (Cit), 20 g EWPCB/L (3360  $\mu\text{m}$ ), 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ ,  $\text{NH}_6\text{PO}_4$  con variación en la concentración (0.2 M, 0.5 M y 1.0 M), T ambiente y pH=4.5.

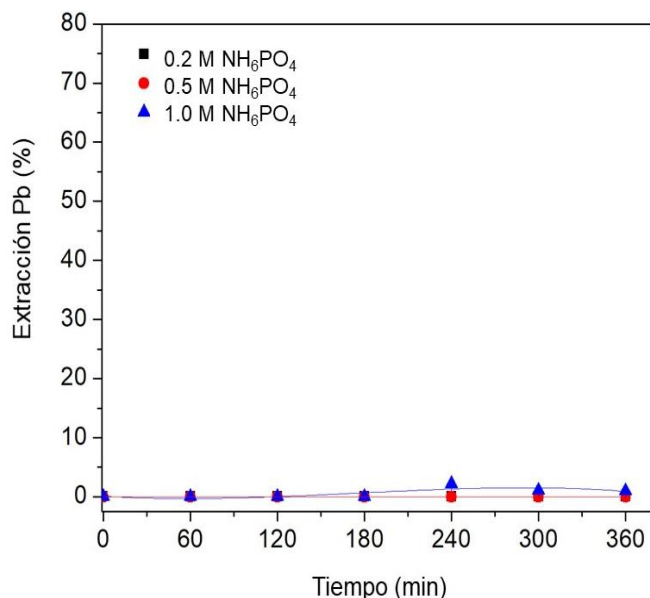


Figura 3.17. Porcentaje de extracción de Pb en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (Cit), 20 g EWPCB/L (3360 μm), 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.1 M NH<sub>6</sub>PO<sub>4</sub> con variación en la concentración (0.2 M, 0.5 M y 1.0 M), T ambiente y pH=4.5.

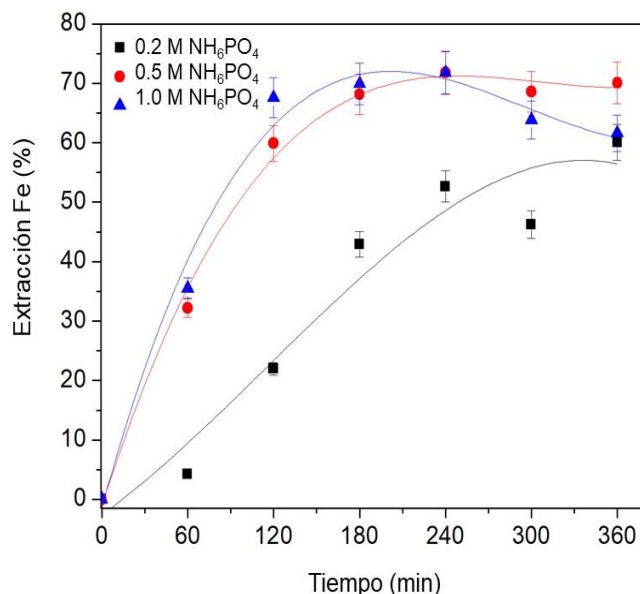


Figura 3.18. Porcentaje de extracción de Fe en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M Na<sub>3</sub>C<sub>6</sub>H<sub>5</sub>O<sub>7</sub> (Cit), 20 g EWPCB/L (3360 μm), 0.1 M H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, 0.1 M NH<sub>6</sub>PO<sub>4</sub> con variación en la concentración (0.2 M, 0.5 M y 1.0 M), T ambiente y pH=4.5.

En la Figura 3.16 se observa que las diferentes concentraciones de NH<sub>6</sub>PO<sub>4</sub> no mostraron un efecto significativo en la solubilidad del metal; en los tres casos se obtuvo aproximadamente 50 % de extracción de cobre, que comparado con los resultados mostrados en la Figura 3.1, el porcentaje es similar. Por tanto, para el caso de este metal, la concentración del ligando no afectó la recuperación. Lo mismo sucede en el caso del plomo (Figura 3.17), que con la concentración mínima (0.2 M) fue suficiente para inhibirlo. Sin embargo, para el hierro (Figura 3.18) las diferentes concentraciones de NH<sub>6</sub>PO<sub>4</sub> no contribuyeron a su precipitación. Por el contrario, favorecieron la extracción. Un factor que fue determinante para que esto ocurriera fue el pH, ya que los valores cambiaron de 4.5 (tiempo inicial de la lixiviación) a 5.0 (tiempo final de la lixiviación). Los valores de ORP no variaron significativamente. Ya que cuando la concentración fue 0.2 M de NH<sub>6</sub>PO<sub>4</sub>, el potencial osciló entre 0.57 V a 0.45 V. en el segundo caso (0.5 M de NH<sub>6</sub>PO<sub>4</sub>), el ORP registrado fue 0.58 V a 0.50 V. Finalmente, para la concentración más alta de la sal de fosfato (1.0 M), el potencial se registró entre 0.53 V a 0.50 V. Sin embargo, existen complejos adicionales de Fe<sup>2+</sup> con el ión fosfato.

Por lo anterior, se consideró realizar una modificación en el pH, a un valor de 4.0. Para asegurar que se generen especies no solubles con base en lo mostrado en la Figura 1.6 B. Por lo tanto, se realizaron las pruebas experimentales con una concentración de 0.2 M de NH<sub>6</sub>PO<sub>4</sub> que, para este caso, fue la concentración más baja (ver Figura 3.19).

En la Figura 3.19, se observa que en 6 h de lixiviación se logró obtener 60 % de Cu, 3.7 % de Pb y 41 % de Fe. Para los primeros metales, las condiciones experimentales resultaron favorables, ya que aumentó la extracción de Cu, y disminuyó en un 8 % la aparición de Pb, comparado con el caso en el que la concentración de  $\text{NH}_6\text{PO}_4$  fue 0.1 M (Figura 3.6). Sin embargo, el Fe no se logró inhibir significativamente. Por esta razón fue importante analizar el efecto del ión  $\text{PO}_4^{3-}$  con el  $\text{Fe}^{2+}$  en este sistema de lixiviación. Para ello, se realizaron los experimentos en dos etapas, tal como se describió en el Capítulo II. Donde la primera, consistió en poner en contacto el lote de residuos electrónicos con la solución de  $\text{NH}_6\text{PO}_4$ , con la finalidad de precipitar a Pb y Fe principalmente, y separar por medio de filtración. En la segunda etapa, se adicionó a la solución filtrada el agente complejante, y los residuos electrónicos recuperados de la primera etapa, con el objetivo de obtener el Cu en solución.

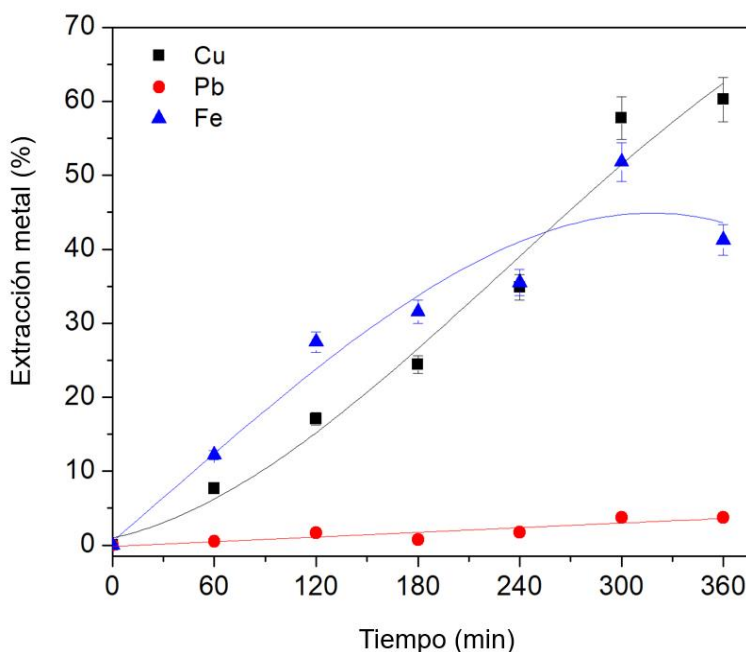


Figura 3.19. Porcentaje de extracción de Cu, Pb y Fe en función del tiempo.  
 Condiciones: 0.5 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (Cit), 20 g EWPCB/L (3360  $\mu\text{m}$ ),  
 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.2 M  $\text{NH}_6\text{PO}_4$ , T ambiente y pH=4.0.

A continuación, se muestran los porcentajes de recuperación para Cu, Pb y Fe, que fueron obtenidos bajo el esquema planteado anteriormente, donde se modificó la concentración de Cit a 0.3 M y la de fosfato a 0.5 M.

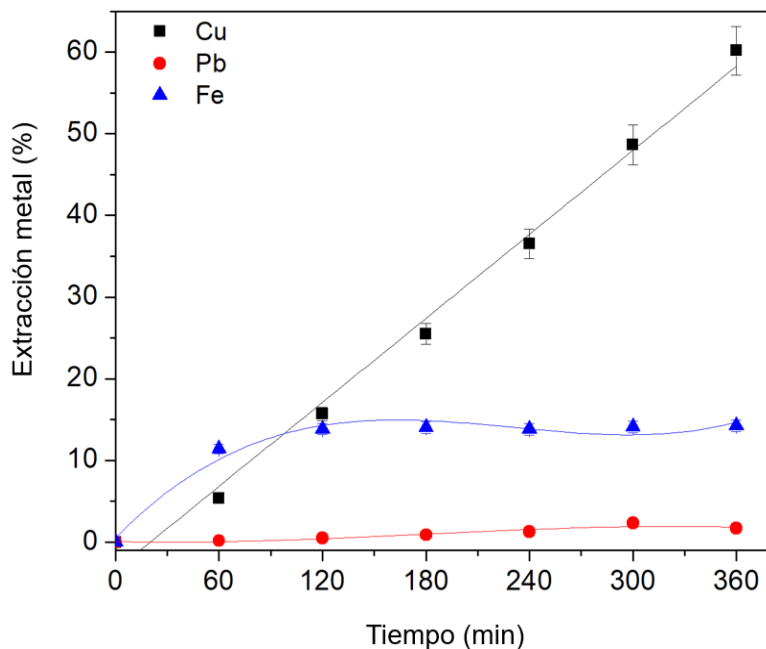


Figura 3.20. Porcentaje de extracción de Cu, Pb y Fe en función del tiempo. Condiciones: 0.3 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (Cit), 20 g EWPCB/L (3360  $\mu\text{m}$ ), 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.5 M  $\text{NH}_6\text{PO}_4$ , T ambiente y pH=4.0.

En la Figura 3.20 se observa que el aumento en la concentración de la sal del fosfato, y manteniéndola en contacto con los residuos electrónicos, contribuyó a que el porcentaje de Fe disminuyera de 41 % obtenido al realizar la lixiviación en una sola etapa a un 14 % para este caso. Lo que respecta a Cu y Pb la recuperación no tuvo cambios considerables, a pesar de que la concentración de Cit se redujo. Se debe tener en cuenta que, el Cit y el Cu forman un quelato soluble, siempre y cuando Cit se encuentre en exceso en la solución. De lo contrario, cuando el sistema contiene Fe, como es el caso, existe disolución de este metal y precipitación del Cu, por eso la importancia de que el Cit permanezca en exceso (Calderón, 1997).

Estudios previos demostraron que la concentración óptima para favorecer la recuperación de Cu fue de 0.5 M de Cit a pH=4.5 (Torres y Lapidus, 2016). En este caso, se demostró que al menos con una concentración menor (0.3 M) y una variación ligera en el pH (pH=4.0), es suficiente para mantener el exceso en la solución, y favorecer la extracción de Cu, al menos para el caso que involucra realizar la lixiviación en dos etapas.

Con base en lo anterior, se realizó una serie de pruebas experimentales, con la finalidad de establecer el límite de solubilidad y analizar la saturación en el licor de lixiviación. En dichas pruebas, la lixiviación se realizó en dos etapas, siguiendo el esquema descrito en este apartado. Se planteó reutilizar el licor lixivante obtenido después de las primeras 6 h de proceso, para efectuar nuevamente la lixiviación con un lote de residuos electrónicos nuevo, durante el mismo tiempo de operación. Es importante señalar que, ya no se adicionó Cit ni la sal de fosfato en las

lixiviaciones siguientes. Solamente, al término de cada una se ajustó el pH y se realizaron las digestiones correspondientes de los sólidos no lixiviados para determinar los balances de materia. En la Figura 3.21 se muestra el porcentaje de recuperación de Cu, cuando se realizaron tres lixiviaciones con el mismo licor.

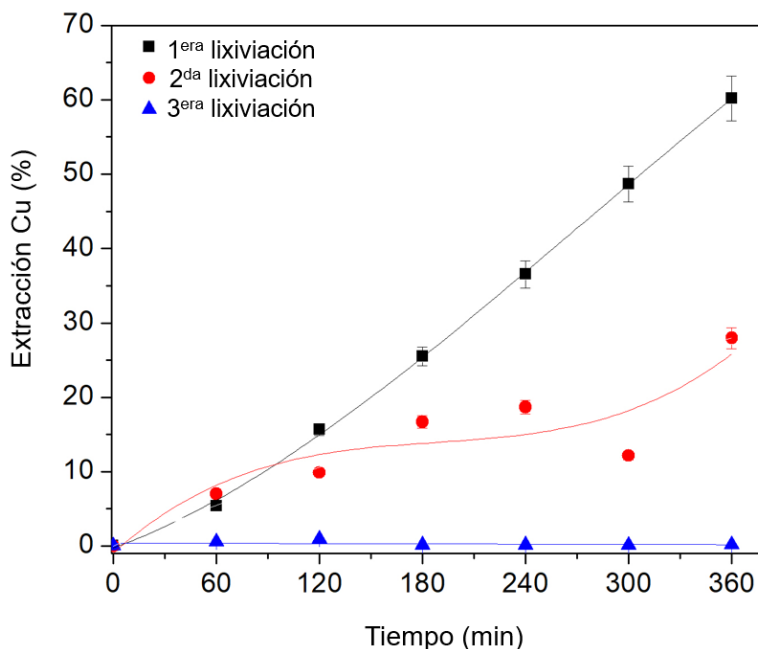


Figura 3.21. Porcentaje de extracción de Cu en función del tiempo. Condiciones: 0.3 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (Cit), 20 g EWPCB/L (3360  $\mu\text{m}$ ), 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.5 M  $\text{NH}_6\text{PO}_4$ , T ambiente y pH=4.0.

Tal como se observa en la Figura 3.21, el mayor porcentaje de recuperación del metal se logró en la primera lixiviación (60 % Cu), es decir, empleando la solución fresca de Cit. Cuando se reutilizó la solución (2da lixiviación), el porcentaje de metal recuperado fue de 26 %, que resultó considerablemente menor con respecto a la primera lixiviación. Finalmente, en el tercer uso de la solución no hubo extracción. Debido a la formación de un precipitado en la solución. Razón por la cual, se analizó la concentración de Cu en función del tiempo (Figura 3.22), para establecer si el precipitado formado podría atribuirse a una sal de cobre o de otro metal presente en la solución.

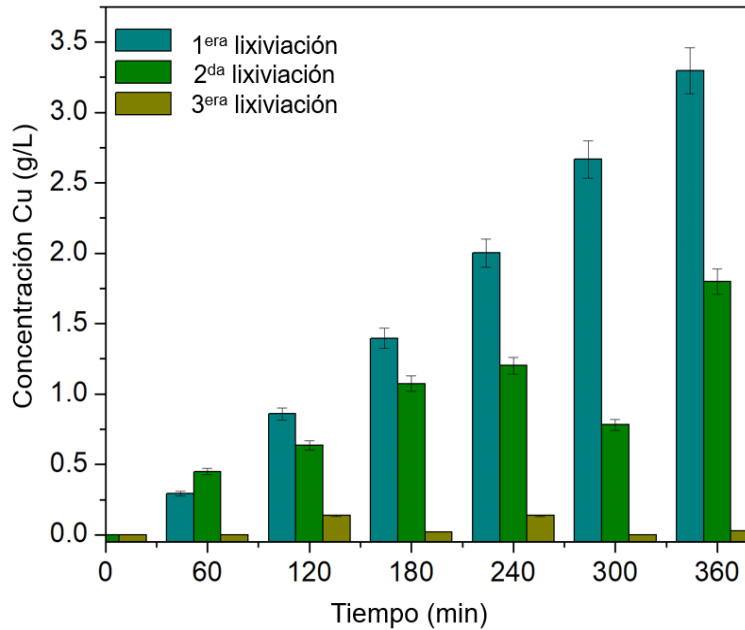


Figura 3.22. Concentración de Cu (g/L) en tres pruebas experimentales utilizando el mismo licor de lixiviación.

En la Figura 3.22 se observa el decremento de la concentración de Cu en cada una de las lixiviaciones hechas con el mismo licor. Esto determinó que, el precipitado formado contenía en su mayoría Cu. Para comprobarlo, el sólido fue analizado mediante la técnica de Difracción de Rayos X (DRX) (Equipo: SIEMENS-D500) tal como se muestra en la Figura 3.23.

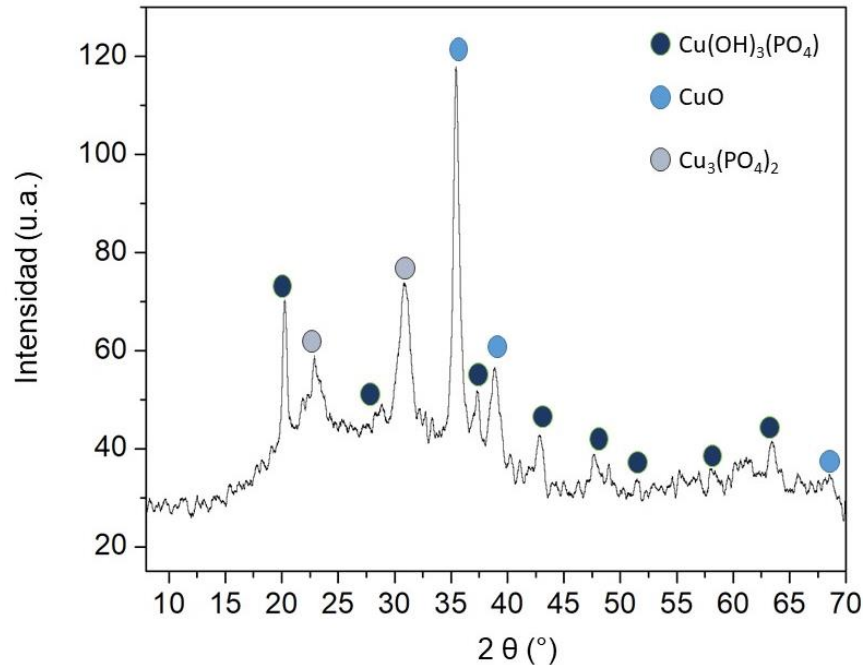


Figura 3.23. Difractograma del sólido obtenido después de tres veces de rehúso de la solución lixiviante.

Con base en la Figura 3.23 se comprobó la formación de las especies sólidas de cobre:  $\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{PO}_4)$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ . De dichas especies, la que existe mayoritariamente (con base en la intensidad de los picos en el Difractograma como se describe en el Apéndice I) es el  $\text{CuO}$  ( $\approx 42.4\%$ ) respecto al  $\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{PO}_4)$  ( $\approx 27.2\%$ ) y  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$  ( $\approx 30.3\%$ ). Esto demuestra que, al no tener la cantidad suficiente de Cit en el medio, no hay formación del quelato (Cit-Cu) para que el metal se mantenga soluble, por lo que es necesario mantener la concentración del agente lixiviante  $\geq 0.3\text{ M}$ .

Hasta este momento, y con las pruebas experimentales hechas a temperatura ambiente, se han logrado fijar las condiciones que permitan no rebasar el límite de solubilidad, así como mantener al Cit en una concentración adecuada para que se mantenga el quelato con el Cu estable en la solución. De esta manera, en la Tabla 3-1 se presentan las mejores condiciones correspondientes a la lixiviación de los residuos electrónicos realizada en una y dos etapas.



Tabla 3-1. Mejores condiciones para llevar a cabo la etapa de lixiviación.

<i>Lixiviación en una etapa</i>						
Residuos electrónicos	Temperatura	Agente oxidante	Ligando	Agente lixivante	Medio ácido	Tiempo
20 g/L	25 °C	0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (adicionado cada hora)	0.2 M NH <sub>6</sub> PO <sub>4</sub>	0.5 M Cit	pH=4.0	6 h
<i>Lixiviación en dos etapas</i>						
20 g/L	25 °C	0.1 M H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (adicionado cada hora)	0.5 M NH <sub>6</sub> PO <sub>4</sub>	0.3 M Cit	pH=4.0	6 h

Con las condiciones establecidas en la Tabla 3-1 es posible mitigar la disolución de Fe y Pb en una o dos etapas de lixiviación. De hecho, al hacer el proceso en dos etapas, se tiene la ventaja de deprimir mejor a Fe y Pb. Sin embargo, el tiempo de lixiviación es más prolongado, y no se mejora significativamente la selectividad del proceso, porque el fosfato no logra precipitar eficientemente al Fe, debido al estado de oxidación en que éste se encuentra en el medio. Por lo que, se planteó analizar el efecto de la temperatura en el proceso, para determinar si ésta es un factor que pueda contribuir a la selectividad en la etapa de lixiviación. Este análisis se describe en el apartado siguiente.

### 3.4 Efecto de la temperatura en la lixiviación del sistema $\text{Cit}+\text{PO}_4^{3-}$

La temperatura es un factor importante en la velocidad de reacción. Es por ello, que en este apartado se muestra el análisis correspondiente a las pruebas experimentales que se llevaron a cabo en un intervalo de temperatura entre 10 °C y 30 °C. En primer lugar, se muestran los porcentajes de extracción de Cu, Pb y Fe obtenidos en las pruebas realizadas a 10, 20 y 30 °C respectivamente.

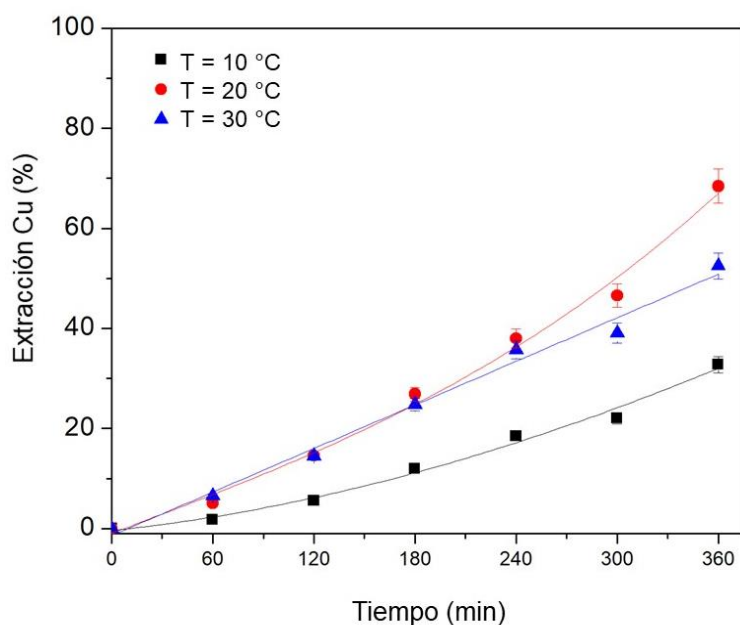


Figura 3.24. Porcentaje de extracción de Cu en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (Cit), 20 g EWPCB/L (3360  $\mu\text{m}$ ), 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.2 M  $\text{NH}_6\text{PO}_4$ , pH=4.0, con variación en la temperatura (10, 20 y 30 °C).

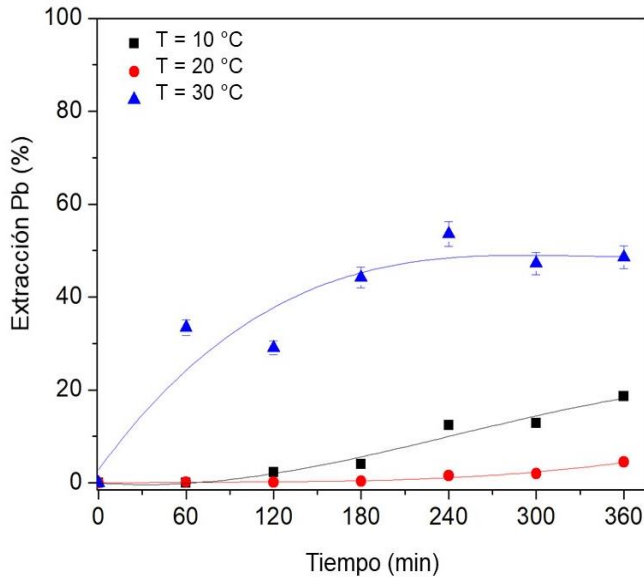


Figura 3.25. Porcentaje de extracción de Pb en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (Cit), 20 g EWPCB/L (3360  $\mu\text{m}$ ), 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.2 M  $\text{NH}_6\text{PO}_4$ , pH=4.0, con variación en la temperatura (10, 20 y 30 °C).

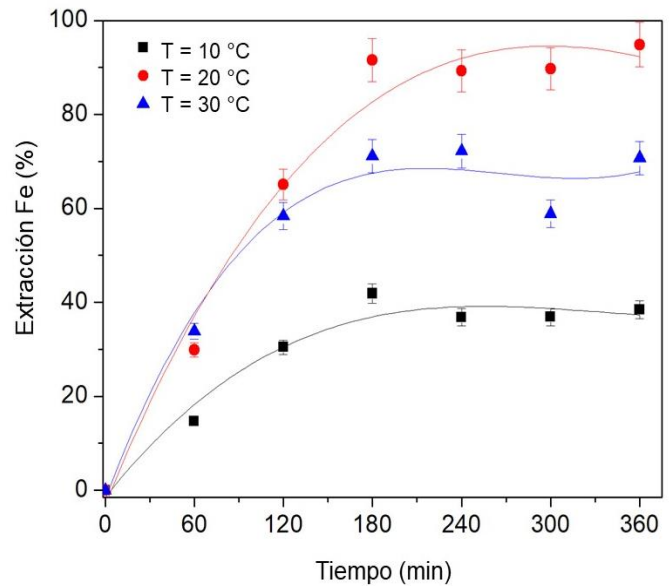


Figura 3.26. Porcentaje de extracción de Fe en función del tiempo. Condiciones: 0.5 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  (Cit), 20 g EWPCB/L (3360  $\mu\text{m}$ ), 0.1 M  $\text{H}_2\text{O}_2$ , 0.2 M  $\text{NH}_6\text{PO}_4$ , pH=4.0, con variación en la temperatura (10, 20 y 30 °C).

Como se observa en la Figura 3.24, al realizar la lixiviación a  $T=10\text{ }^\circ\text{C}$  el porcentaje de recuperación de Cu fue menor (33 %) comparado con el reportado a  $T=20\text{ }^\circ\text{C}$  y  $T=30\text{ }^\circ\text{C}$ ; donde se obtuvo 68 % y 52.5 % respectivamente. En estos dos últimos casos, se puede notar que, el aumento de  $10\text{ }^\circ\text{C}$  en la temperatura no favoreció la extracción. De hecho, la tendencia en la recuperación (ver Figura 3.24) es constante en ambos casos, hasta que en 240 min de iniciado el proceso, se observa un incremento en el porcentaje de Cu recuperado a  $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ . Esto resulta contradictorio a lo establecido al inicio de este apartado, respecto al efecto de la temperatura en la velocidad de reacción. Pero, debido a que el pH y ORP son fundamentales e influyen de manera directa en la lixiviación, demostraron que, en efecto, existió una diferencia significativa en ambos casos. Por ejemplo, para la lixiviación a  $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ , el pH no tuvo ningún cambio durante las 6 h de proceso, se mantuvo en un valor de 4.0, lo mismo sucedió con el ORP que se mantuvo en 0.59 V. Pero para el caso de la prueba a  $T=30\text{ }^\circ\text{C}$ , se tuvo una variación en el pH de 4.0 (al inicio) hasta 5.3 (concluida la prueba experimental). De igual forma el ORP, inicialmente se determinó en 0.53 V y después de 6 h de proceso se reportó un valor de 0.17 V. Este cambio drástico podría explicar el decremento en el porcentaje de extracción a una temperatura mayor.

Por otro lado, en la Figura 3.25 se observa que resultó favorable el aumento de la temperatura para la extracción de Pb. Ya que a  $T=30\text{ }^\circ\text{C}$  se recuperó 48.6 % del metal. En este caso, el anión  $\text{PO}_4^{3-}$  no logró mitigar la aparición de éste. Pero con temperaturas menores ( $T=20\text{ }^\circ\text{C}$ ), el porcentaje de extracción para Pb fue 4.5 %, que comparado con el obtenido a temperatura ambiente (ver Figura 3.19), ambos porcentajes resultan similares. Si se observa en la Figura 3.25 la recuperación a

T=10 °C, el efecto del ligando tampoco resultó del todo satisfactorio, por lo que, al menos para este metal, se puede establecer que el intervalo de temperatura al cual se puede inhibir la aparición es entre 20 y 25 °C.

Respecto a la recuperación de Fe (Figura 3.26), se observa un caso similar al mostrado en la Figura 3.25. Ya que la tendencia del porcentaje de extracción se mantiene en las primeras 2 h del proceso en las pruebas a T= 20 °C y 30 °C. Y a partir de la tercera hora, la recuperación de Fe a T= 20 °C es superior respecto a lo reportado a T= 30 °C. Lo que indica que tampoco hay un efecto significativo del ligando en este metal. Además, se ha reportado (Walling, 1975) que si la temperatura aumenta, la eficiencia del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> disminuye, por ende su descomposición se acelera (O<sub>2</sub> y H<sub>2</sub>O), este hecho podría explicar la variación en la extracción de los metales.

La temperatura para estas pruebas experimentales no se elevó a más de 30 °C, debido a que se ha estudiado la degradación del agente lixivante (Cit) a temperaturas mayores a ésta (Barbooti *et al.*, 1986). Aunado a que, con el análisis descrito anteriormente, indica que el aumento en la temperatura no favorece la recuperación selectiva de Cu. Pero, resultó importante analizar el efecto térmico en el agente lixivante y oxidante para establecer el intervalo de temperatura al cual no exista degradación de alguno de ellos; y así definir las mejores condiciones experimentales para la etapa de lixiviación.

Por lo anterior, se realizó un análisis semicuantitativo a través de Espectroscopía Infrarroja, con la finalidad de determinar la posible destrucción del Cit a temperaturas mayores de 30 °C. En la Figura 3.27 se muestra el espectro IR de las soluciones de Cit (0.5 M), pH=4.0 a temperatura ambiente y durante 6 h de calentamiento a 80 °C.

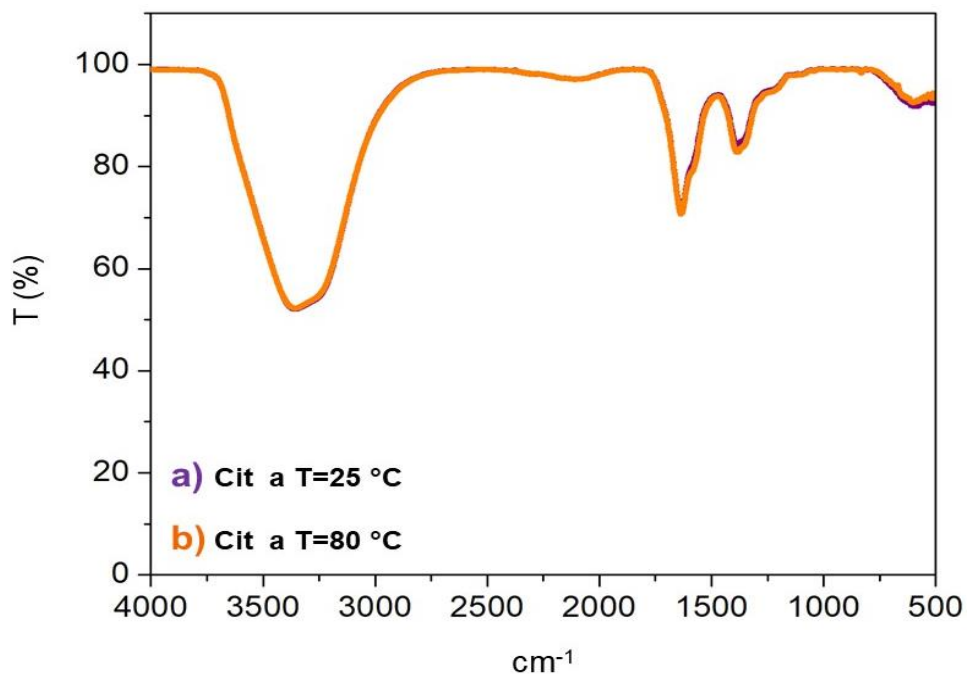


Figura 3.27. Espectro IR soluciones de Cit (0.5 M), pH=4.0, a T=25 °C (a) y a T=80 °C (b).

Como se observa en ambos espectros (Figura 3.27), la temperatura no repercute de manera significativa en las soluciones analizadas a las dos diferentes temperaturas. Ya que solo existe una ligera diferencia en el pico con longitud de onda  $\lambda \approx 1437$ , que corresponde al enlace C-O-H. Este hecho, indica que la temperatura no es un factor determinante que demuestre la degradación del agente lixivante. Razón por la cual, se realizó el análisis IR (ver Figura 3.28) para soluciones de Cit (0.5 M) a T=25 °C y T=80 °C, a las cuales se adicionó el agente oxidante (0.1 M durante intervalos de 60 min durante 6 h).

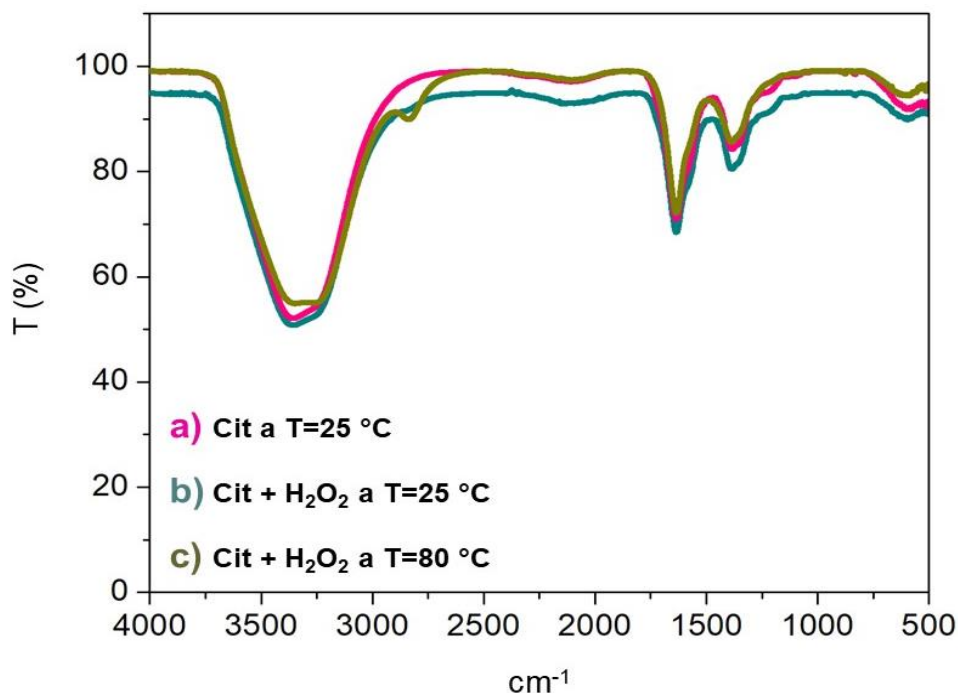


Figura 3.28. Espectro IR soluciones de Cit (0.5 M) a pH=4.0: (a) Cit a T=25 °C, (b) Cit+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a T=25 °C, (c) Cit+H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> a T=80 °C.

En la Figura 3.28, se presentan los espectros IR de tres soluciones de Cit. En el primero de ellos Figura 3.28 (a), se muestra la solución a T=25 °C sin la adición del agente oxidante, que sirvió de referencia para comprar los espectros restantes. Las soluciones siguientes Figura 3.28 (b) y (c), muestran los espectros con la adición de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>. Es evidente que la presencia del oxidante tiene un efecto en la solución de Cit, ya que se observa un corrimiento de los espectros en las bandas correspondientes a los enlaces: -O-H ( $\lambda \approx 3450$ ), -C=O ( $\lambda \approx 1660$ ), -C-H ( $\lambda \approx 1500$ ), y -C-O-H ( $\lambda \approx 1437$ ). Además, para el caso de T=80 °C, se observa un cambio significativo en el enlace -C-H ( $\lambda \approx 2906$ ), el cual, no se observó en las soluciones restantes (Figura 3.28 a y b). Concluyendo que, la degradación del Cit se lleva a cabo gracias a la presencia del oxidante, elevando la temperatura y en intervalos de pH ácido, lo que concuerda con lo establecido por Torres *et al.*, (2018).

Finalmente, un factor más a considerar es que en el sistema lixivante se favorecen las reacciones tipo Fenton, tal como se discutió en el apartado 3.2., esto genera la disociación del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, y los radicales hidroxilo formados son altamente reactivos e inestables y oxidan a los compuestos orgánicos (Wai *et al.*, 2002), si se incrementa la temperatura, la velocidad de reacción (reacciones Fenton) aumenta, por lo que los radicales OH $\cdot$  generarán una mayor descomposición del Cit, por lo que se establece para el sistema propuesto en esta metodología no es conveniente trabajar a temperaturas mayores a 30 °C.

## Conclusiones

La metodología presentada en este trabajo es una vía alternativa para la recuperación de cobre contenido en los residuos electrónicos (EWPCB). Se demostró que con soluciones de citrato de sodio en conjunto con un ligando específico (fosfato de amonio:  $\text{NH}_4\text{PO}_4$ ), es posible obtener una recuperación selectiva de cobre. La función del ligando en la solución radicó esencialmente en inhibir la disolución de Fe y Pb, formando fases sólidas, cuando se trabaja a temperatura ambiente.

Respecto a la utilización del agente oxidante, es fundamental incorporarlo a la solución, y dosificarlo a lo largo del tiempo, adicionando la misma concentración en intervalos de 60 minutos, para compensar por el peróxido consumido en las reacciones químicas. En este caso, donde las pruebas experimentales se realizaron con una proporción de residuos electrónicos de 20 g/L, la concentración idónea de  $\text{H}_2\text{O}_2$  fue 0.1 M, en un sistema donde se varió las concentraciones de citrato de sodio y fosfato de amonio. Las mejores condiciones fueron 0.5 M  $\text{Na}_3\text{C}_6\text{H}_5\text{O}_7$  y 0.2 M  $\text{NH}_4\text{PO}_4$ , a temperatura ambiente (donde se asegura la no degradación del agente lixivante) y  $\text{pH}=4.0$  y realizando la lixiviación en una sola etapa. Aunque con la utilización de una concentración menor del ion fosfato (0.1 M) y  $\text{pH}=4.5$ , se asegura una extracción del 50 % del metal de interés.

La selectividad en la etapa de lixiviación beneficiará la recuperación de cobre metálico en una segunda fase del proceso (electro-obtención), permitiendo la obtención de un producto con un grado de pureza aceptable. Además, este trabajo da pauta para realizar pruebas a nivel planta piloto, no sólo para la extracción de cobre, sino para cualquier otro tipo de metal, lo que abre un campo de oportunidad a estudios futuros en este o en otros grupos de trabajo.

## Perspectivas

Esta investigación demostró que los procesos hidrometalúrgicos aplicados al tratamiento de minerales pueden ser implementados para el procesamiento de basura electrónica. Este hecho, permite indagar aún más en la aplicación de distintas rutas hidrometalúrgicas no solo para la obtención de metales base, sino también, para la recuperación de metales preciosos y metales altamente tóxicos y contaminantes.

Por otro lado, surge la necesidad de continuar con el estudio referente a deprimir el Fe presente en la solución, que si bien, el anión  $\text{PO}_4^{3-}$  lo inhibe, es importante analizar otro tipo de ligando que resulte más afín a este metal; y así garantizar la eficiencia en la primera etapa del proceso. Esto, con la finalidad de establecer una

metodología que incluya tanto la etapa de lixiviación selectiva, como la de electro-recuperación, para analizar el proceso globalmente.

Lo anterior, da pauta a establecer la cinética del proceso, que conlleve al diseño de los reactores de lixiviación y electro-recuperación. Así plantear el posible escalamiento a nivel planta piloto. Esto permitiría no solo el tratamiento de este tipo de basura, sino aplicar la metodología a otra clase de desecho electrónico o incluso escorias.

## Referencias bibliográficas

ANATEL (2014). *Programa verde*. Recuperado el 7 de mayo de 2018, de <http://www.anatel.org.mx/>

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

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

Barría, C. (2018). *Por qué se está disparando el precio del cobre en el mundo y qué efectos puede tener en Chile y Perú*. BBC Mundo.

Barbooti, M. M. y Al-Summerrari, D.A. (1986). *Thermal decomposition of citric acid*. *Thermochim. Acta* 98, 119-126.

Behnamfard, A., Mohammad, M.S. y Veglio, F. (2013). *Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation*. *Waste Management.* 33, 2354-2363.

Bosch, P. y Lara, V.H., (2010). *Difracción y fluorescencia de rayos X*. México: Terracota.

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

Calderón (1997). *Quelatos*. Walco S.A. Colombia. 1: 27-VII-1

Carriazo, J., Bossa, L., Castillo E. (2012). *Actividad catalítica de metales de transición en la descomposición de peróxido de hidrógeno*. *Quim. Nova.* 35 (6), pp. 1101-1106.

Chen, W. (2004). *Titulaciones Redox (Permanganometría)*. Universidad Central de Venezuela. Informe No. 2 C.I. 16-113.714.

Cotton, A. y Wilkinson, G. (1996). *Advanced Inorganic Chemistry*. 4 ed. México: Limusa, pp. 905-925.



CIMSA (2014). *Extracción del cobre*. Recuperado el 10 de junio de 2017, de <http://www.cimsaww.com>

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

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

García, M. (2002). *Manual de Prácticas de Química Orgánica I*. México: Universidad Autónoma Metropolitana-Iztapalapa.

Hamilton, L. (1981). *Cálculos de Química Analítica*. 2 ed. USA: McGraw-Hill.

Herrera, P. y Millones, O. (2012). *Aproximado el costo de la contaminación minera sobre los recursos hídricos: metodologías paramétricas y no paramétricas*. Economía, XXXV, (70) pp.9-59.

Hoffmann, J.E. (1992). *Recovering Precious Metals from Electronic Scrap*. JOM, 44, 43-48.

Industry Newswatch, (2001). *Copper Production Reaches*. 13.2. Mt During 2000, Mining Engineering, 53 (5), 18.

International Union of Pure Applied Chemistry, (2014). *Compendium of Chemical Terminology*. Gold Book.

Kumar, M., Lee, J.-C., Kim, M.-S., Jeong, J., y Yoo, K. (2014). *Leaching of Metals from Waste Printed Circuit Boards (WPCBs)*. Environmental Engineering and Management Journal. 13 (10). 2601-2607.

Long Le, H., Jeong, J., Lee, J.-C., Pandey, B.D., Yoo, J.-M. y Huyunh, T.H., (2011). *Hydrometallurgical process for copper recovery from waste printed circuit boards (PCBs)*. Miner. Process. Extr. Metall. Rev. 32, 90–104.

Magalini, F. (2015). *E-Waste en América Latina. Análisis estadístico y recomendaciones de política pública*. Recuperado 26, 03, 2017. De <http://www.gsma.com/latinamerica/wp-content/uploads/2015/11/gsma-unu-ewaste2015-spa.pdf>

Oh C. J., Lee S. O., Yang H. S., Ha T. J., Kim M. J., (2003). *Selective leaching of valuable metals from waste printed circuit boards*. Journal of the Air and Waste Management Association, 53, 897–902.

OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico), (2010). *Los residuos electrónicos: un desafío para la sociedad del conocimiento en América Latina y el Caribe*. Recuperado el 11 de julio de 2017, de <http://www.oecd.org>.

Pickering. (1980). *Química Analítica Moderna*. España: Reverté.

ProAmbi. (2018). *Recuperación de metales preciosos*. Recuperado el 2 de marzo de 2018. De <http://www.proambi.com.mx>

- Puigdonenech, I. (2004). *Make Equilibrium Diagrams Using Sophisticated Algorithms (MEDUSA)*. Inorganic Chemistry, Royal Institute of Technology.
- Rocha, E. (2000). *Principios Básicos de Espectroscopía*. México: UACH.
- Ruíz, A. y Lapidus, G. (2018). *Improved Process for Leaching Refractory Copper Sulfides with Hydrogen Peroxide in Aqueous Ethylene Glycol Solutions* (Artículo aceptado y por publicar).
- Ruíz, A. y Lapidus G. (2017). *Study of chalcopyrite leaching from a copper concentrate with hydrogen peroxide in aqueous ethylene glycol media*. Hydrometallurgy. 169, 192-200.
- Serrano, J.L. (2017). *Espectroscopía infrarroja: fundamentos*. Colombia: Universidad Politécnica de Cartagena.
- Torres, R. y Lapidus, G. (2016). *Copper leaching from electronic waste for the improvement of gold recycling*. Waste Management. 57, 131-139.
- 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.
- Torres, R., Segura, B., y Lapidus, G. (2018). *Effect of temperature on copper, iron and lead leaching from e-waste using citrate solutions*. Waste Management. 71, 420-425.
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y. y Deveci, H. (2012). *Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling*. Minerals Engineering. 25, 28-37.
- UMICORE (2012). *Recycling Electronic End of Life Materials*. USA. Recuperado el 27 de marzo de 2018, de <http://www.serdc.org/Resources/Documents/Summit%20Presentations/SERDC%20Summit%20Presentation%20-%20Mark%20Caffarey.pdf>
- Wai, P., Bettina, M. (2002). *Decomposition of Hydrogen Peroxide and Organic Compounds in the Presence of Dissolved Iron and Ferrihydrite*. Environ. Sci. Technol. 36, 1467-1476.
- Walling C. (1975). *Fenton's Reagent Revisited*. University of Utah. 8, 125-131.
- Yacizi, E., Devec, H. (2014). *Ferric sulphate leaching of metals from waste printed circuit boards*. International Journal of Mineral Processing. 133, 39–45.
- Zhang, J., Lan, X.Z., Song, Y.H., Wang, B.X., Xing, X.D., (2009). *Study on the extraction of gold with acidic thiourea*. Precious Metals. 2 (30), 75–82.
- Zhang, Y., Liu, S., Xie, H., Zeng, X., Li, J. (2012). *Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards*. Procedia Environmental Sciences 16 (2012), 560 – 568.

## Apéndices

### Apéndice I. Técnicas analíticas y de caracterización

#### I.1 Espectrometría de Absorción Atómica (EAA)

Es un método analítico que permite cuantificar ciertas trazas de un elemento en una muestra. Esta técnica se aplica para análisis de elementos metálicos en minerales, muestras biológicas, farmacéuticas, alimentos y medio ambiente. Para el caso que respecta a esta investigación, se utilizó EAA por llama. Esta técnica se basa en la absorción de energía (radiación) con una longitud de onda característica por átomos de un elemento que se encuentran en estado fundamental, generando así transiciones electrónicas a estados excitados. El espectro de absorción tiene la característica de ser proporcional a la concentración del elemento (Atkins, 2010; Rocha, 2000).

La técnica de EAA consiste en que el analito (muestra) es aspirado a través de un capilar y después se conduce a un nebulizador, en éste la muestra es desintegrada, generando pequeñas gotas del líquido. Estas gotas se conducen a la flama, donde los átomos absorben una radiación electromagnética que emite una lámpara, conocida comúnmente como lámpara de cátodo hueco. Después se lleva a cabo la atomización de flama, donde la solución del analito se mezcla con el combustible en un nebulizador que crea un aerosol. La señal de lámpara una vez que pasa por la flama, llega a un monocromador; donde la finalidad de éste es discriminar señales que se encuentran con las de interés. Finalmente, la señal electromagnética llega a un detector, seguido de un amplificador y por último a un sistema de lectura (Rocha, 2000). En la siguiente Figura se ejemplifica a través de los componentes básicos de un Espectrofotómetro de EAA la técnica descrita en este aparato.

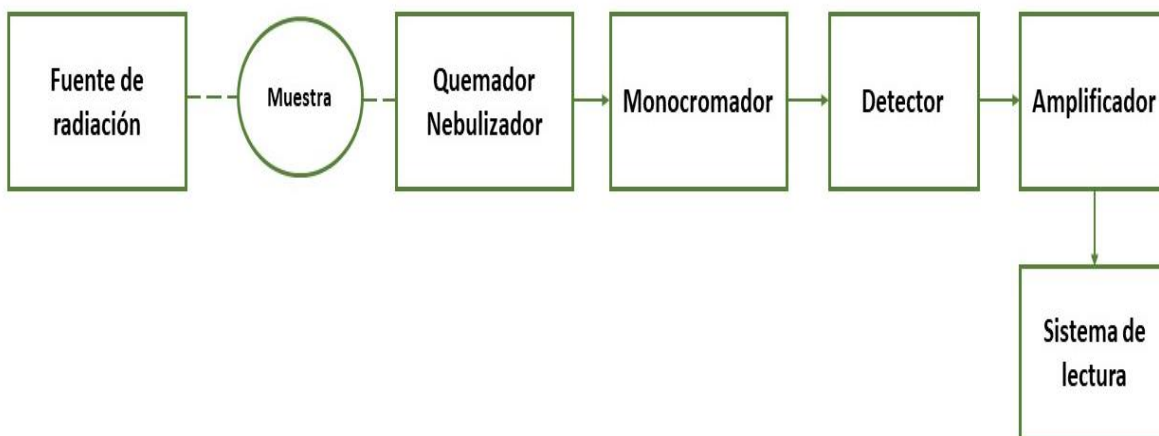


Figura A.1. Componentes básicos de un Espectrofotómetro de Absorción Atómica (Figura tomada y modificada de Rocha, 2000)

Para llevar a cabo la atomización de flama, se utilizan combustibles como aire-acetileno que produce temperaturas de flama de hasta 2,500 K ó acetileno-óxido nitroso, el cual alcanza temperaturas de hasta 3,000 K (Atkins, 2010). En la Tabla A-1, se describen las condiciones a las cuales se llevaron a cabo las lecturas de EAA en este proyecto, para las que se implementó un Espectrofotómetro Varian SpectrAA 220FS (Figura A.2).

Tabla A-1. Condiciones empleadas en el uso del Espectrofotómetro de Absorción Atómica Varian SpectrAA 220FS.

Tipo de método:		Tipo de flama:	
Llama		Aire/Acetileno* (13.5/2.0 L/min)	Acetileno/Óxido nitroso* (6.63/11.0 L/min)
Modo de muestreo:		Longitud de onda ( $\lambda$ ) <sup>£</sup> :	
Manual		$\lambda_{Cu} = 249.2 \text{ nm}$ $\lambda_{Pb} = 217 \text{ nm}$ $\lambda_{Fe} = 386 \text{ nm}$	
Modo del instrumento:		* Para el caso de los tres metales de interés Cu, Pb, Fe se utilizó Aire/Acetileno, pero, varía dependiendo el metal a determinar (se recomienda revisar el manual: Espectrofotómetro Varian SpectrAA 220FS).  £ Se reportan solamente las longitudes de onda correspondientes a los metales de interés.	
Absorbancia			



Figura A.2. Espectrómetro de Absorción Atómica Varian SpectrAA 220FS (UAM-I Laboratorio de Hidrometalurgia).

Para la realización de las curvas de calibración, se utilizaron estándares grado analítico marca HYCEL, correspondientes a cada uno de los elementos analizados mediante esta técnica. La fuente de radiación empleada consistió en una lámpara de cátodo hueco única para cada elemento, con una longitud de onda característica.

## I.II Difracción de Rayos X (DRX)

El método de Difracción de Rayos X (DRX) permite identificar la estructura y el ordenamiento de los átomos que forman un material generalmente cristalino. Con base en ello, se pueden determinar propiedades físicas y químicas de éste. El método se basa en incidir una radiación sobre la muestra. Cuando el haz de rayos X interactúa con ella, es posible que ocurran varios fenómenos: fluorescencia y difracción, dispersión, absorción, refracción, entre otros (Bosch y Lara, 2010), como se muestra en la Figura A.3.

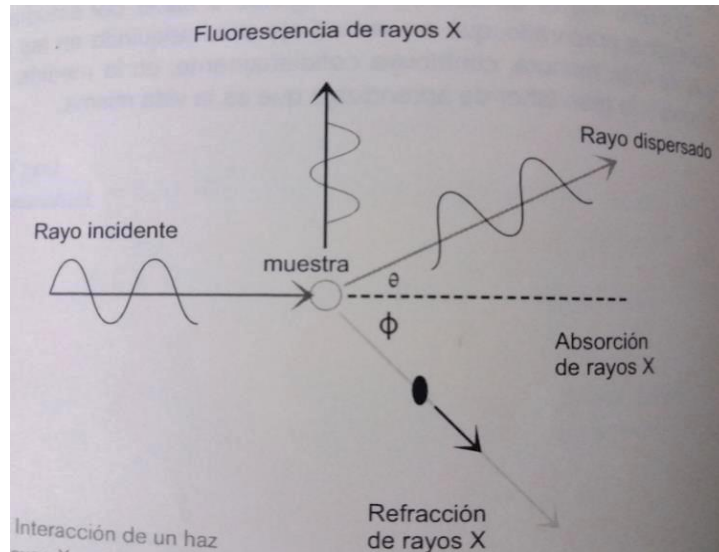


Figura A.3. Interacción de un haz de rayos X con la materia (Figura tomada de Bosch y Lara, 2010).

Lo que respecta a los rayos X, éstos son dispersados por los electrones de los átomos, y la difracción puede presentarse por un arreglo periódico de centros dispersos separados por distancias similares a la longitud de onda de la radiación (aproximadamente de 100 pm). Se ha estudiado a la dispersión como equivalente a la reflexión de dos planos adyacentes paralelos separados por cierta distancia. Para analizar las direcciones de la difracción de rayos X sobre la superficie del material, se recurre a la Ley de Bragg (Atkins, 2010; Bosch y Lara, 2010), que se expresa como sigue:

$$n\lambda = 2d \sin(\theta) \quad (\text{A.I})$$

donde  $n$  es la longitud de onda monocromatizada,  $\lambda$  es la longitud de onda de la radiación,  $d$  es la distancia interplanar de red cristalina y  $\theta$  es el ángulo entre los rayos incidentes y los planos de dispersión. Con esta expresión matemática se puede determinar la distancia interplanar en función del ángulo en el cual aparecen los picos de difracción, debido a que la longitud de onda,  $\lambda$ , es conocida (Bosch y Lara, 2010).

Generalmente, esta técnica se aplica a muestras que se encuentran en forma de polvos. En donde el principal interés es la identificación de fases y determinar los parámetros y tipos de red. En este sentido, existe una base de datos, que sirve para identificar compuestos con base en la comparación de patrones de difracción. La base de datos corresponde al archivo JCPDS (Joint Committee on Powder Diffraction Standards), que contiene alrededor de 50,000 patrones de difracción de rayos X. En ella, a partir de la posición angular de cada pico de difracción, se obtiene la distancia interplanar para cada familia de planos con base en los índices de Miller (Bosch y Lara, 2010). Con base en lo anterior, se realizó la identificación de los compuestos reportados en el Difractograma mostrado en el Capítulo III (Figura 3.23).

Por otro lado, la estimación cuantitativa (reportada en %) de los compuestos correspondientes a la Figura 3.23 se determinó mediante el Factor de Multicidad, teniendo en cuenta las intensidades ( $I$ ) de los picos de cada compuesto ( $\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{PO}_4)$ ,  $\text{CuO}$  y  $\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2$ ), se sumaron las alturas de todos los picos para obtener:

$$I_{\text{Total}} = \sum \text{Todas las intensidades de los picos} \quad (\text{A.II})$$

Después se realizó la suma de las intensidades de cada compuesto:  $I_{\text{Cu}(\text{OH})_3(\text{PO}_4)}$ ,  $I_{\text{CuO}}$ ,  $I_{\text{Cu}_3(\text{PO}_4)_2}$ . Finalmente, se obtuvieron los porcentajes de los tres compuestos mediante la expresión:

$$\% \text{ compuesto } x = \left( \frac{I_{\text{compuesto } x}}{I_{\text{Total}}} \right) * 100 \quad (\text{A.III})$$

### I.III Espectroscopía Infrarroja (FTIR)

También denominada espectroscopía vibracional, permite conocer los principales grupos funcionales de la estructura molecular de un compuesto. Esta técnica analítica recibe su nombre de la región del espectro electromagnético implicada. La región IR del espectro electromagnético se encuentra entre  $12800\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$ . Tanto desde el punto de vista de las aplicaciones como de los aparatos se puede dividir en tres zonas: IR cercano:  $12800\text{-}4000 \text{ cm}^{-1}$  IR medio:  $4000\text{-}400 \text{ cm}^{-1}$ ; IR lejano:  $400\text{-}10 \text{ cm}^{-1}$ , siendo en el IR medio donde se dan la mayoría de las aplicaciones analíticas tradicionales (Serrano, 2017).

Un espectro IR se obtiene al pasar radiación a través de una muestra y determinar que fracción de esta radiación incidente ha sido absorbida. La energía que posee la molécula hace que los átomos oscilen o vibren y que los enlaces sufran un estiramiento (stretching) o una flexión (bendig). Las vibraciones stretching son aquellas donde los átomos oscilan y se alarga o acorta la distancia, es éstas no se modifica en ángulo de enlace. Sin embargo, en las vibraciones bendig, si se modifica

dicho ángulo, como se ejemplifica en la siguiente Figura (García, 2002; Serrano, 2007).

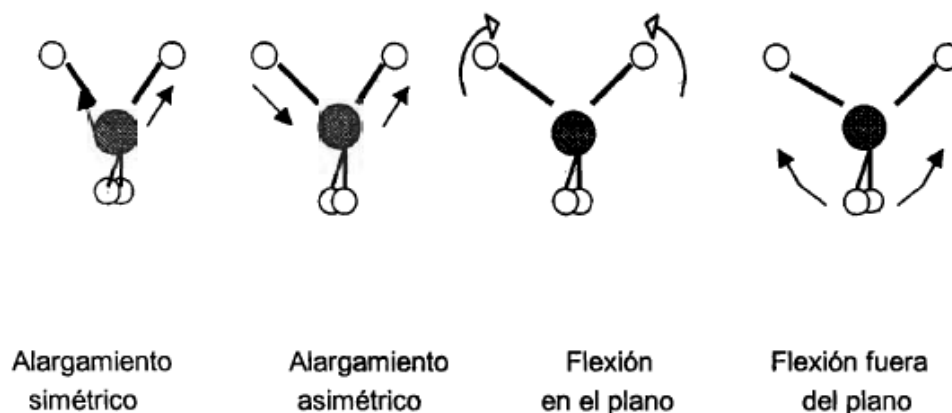


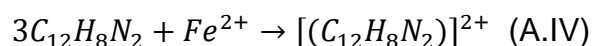
Figura A.3 Tipos de vibraciones de una molécula tetraédrica (Figura tomada de García, 2002).

El aspecto más importante de esta técnica es que los enlaces vibran al absorber la energía adecuada dando lugar a un espectro característico. Debido a la fortaleza de los enlaces y la masa de los átomos, se necesitará mayor o menos energía para que se produzca la absorción de la radiación. También lo que define la absorción, es la simetría de la molécula, por lo que el espectro IR es una propiedad molecular específica del compuesto analizado. Así, lo que se observa en los espectros son bandas en un intervalo de frecuencias, que regularmente se presenta como la transmitancia (% T) en función de la longitud de onda ( $\text{cm}^{-1}$ ) (Serrano, 2017).

## **Apéndice II.** *Análisis colorimétrico para la identificación de $\text{Fe}^{2+}$ en el licor de lixiviación.*

Debido a que la precipitación con el ligando  $\text{PO}_4^{3-}$  del Fe no resultó del todo favorable. Fue necesario identificar el estado de oxidación en el cual se encontraba el metal en solución. Para ello se recurrió a un análisis colorimétrico. Este análisis consiste en la variación en la intensidad de color en una solución que presenta cambios en la concentración (Pickering, 1980).

Para llevar a cabo esta prueba se utilizó 1-10, fenantrolina. Un compuesto orgánico que forma un complejo con el  $\text{Fe}^{2+}$  (ver ecuación A.IV), que se caracteriza por tener un color rojo-naranja.



Se utilizó acetato de sodio ( $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$ ) con la finalidad de favorecer la solubilidad de los compuestos de Fe. Además, se empleó  $\text{H}_2\text{SO}_4$  para disolver las sales de

Mohr (sulfato ferroso amónico o sulfato de hierro (II):  $\text{Fe}(\text{NH}_4)_2(\text{SO}_4)_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ ). Las pruebas experimentales se llevaron a cabo con base en la metodología propuesta por (Ruíz y Lapidus, 2018). Se tomó una alícuota (0.125 mL) de la solución lixivante (la cual correspondió al sistema  $\text{Cit} + \text{PO}_4^{3-}$ ) y se colocó en un matraz aforado de 10 ml. Posteriormente, se adicionó 0.5 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (1.0 M), 1.25 mL de 1-10, fenantrolina (0.25 % p/v) y 2.5 mL de  $\text{C}_2\text{H}_3\text{NaO}_2$  (2 M). Finalmente, se aforó con agua desionizada (Millipore Milli-Q) hasta completar el volumen del matraz. Este procedimiento realizó durante las 4 primeras horas de la etapa de lixiviación. De esta manera se identificó cualitativamente el cambio de coloración en las muestras, tal como se observa en la Figura A.4.



Figura A.4. Análisis colorimétrico. Seguimiento durante las primeras 4 h de lixiviación.

Es importante resaltar que en este análisis fue meramente cualitativo, ya que no se determinó la concentración del ión presente en la solución. El objetivo de esta prueba radicó en entender qué tipo de ión de Fe contenía la solución lixivante. Y Con base en lo observado en la Figura A.4, se demostró que el Fe contenido en la solución se encontraba como  $\text{Fe}^{2+}$ . Por lo que resulta lógico el hecho de que el ligando no lo inhiba totalmente, ya que éste es más afín a  $\text{Fe}^{3+}$  (Cotton y Wilkinson, 1996).





Casa abierta al tiempo

UNIVERSIDAD AUTÓNOMA METROPOLITANA

### ACTA DE EXAMEN DE GRADO

No. 00128

Matricula: 2163802688

LIXIVIACIÓN Y RECUPERACIÓN  
SELECTIVAS DE COBRE A PARTIR  
DE BASURA ELECTRÓNICA

En la Ciudad de México, se presentaron a las 15:00 horas del día 3 del mes de septiembre del año 2018 en la Unidad Iztapalapa de la Universidad Autónoma Metropolitana, los suscritos miembros del jurado:

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE  
DR. ALEJANDRO RAFAEL ALONSO GOMEZ  
DRA. VICTORIA BUSTOS TERRONES



BRENDA ANAHI SEGURA BAILON  
ALUMNA

Bajo la Presidencia de la primera y con carácter de Secretaria la última, se reunieron para proceder al Examen de Grado cuya denominación aparece al margen, para la obtención del grado de:

MAESTRA EN CIENCIAS (INGENIERIA QUIMICA)

DE: BRENDA ANAHI SEGURA BAILON

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

**APROBAR**

REVISÓ

LIC. JULIO CESAR DE LANA ISASSI  
DIRECTOR DE SISTEMAS ESCOLARES

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

DIRECTOR DE LA DIVISIÓN DE CBI

DR. JESUS ALBERTO OCHOA TAPIA

PRESIDENTA

DRA. GRETCHEN TERRI LAPIDUS LAVINE

VOCAL

DR. ALEJANDRO RAFAEL ALONSO GOMEZ

SECRETARIA

DRA. VICTORIA BUSTOS TERRONES