



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO**

---

---

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
ÁREA ACADÉMICA DE MATERIALES Y METALURGIA**

**“RECUPERACIÓN DE ORO A PARTIR DE CHATARRA  
ELECTRÓNICA”**

**T E S I S**

**QUE PARA OBTENER EL TITULO DE:  
INGENIERO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES  
P R E S E N T A:  
JUAN MANUEL RAMÍREZ PELCASTRE**

**DIRECTOR DE TESIS: DR. ISAURO RIVERA LANDERO**



**ENERO 2008**

## RESUMEN

Los países desarrollados se mueven rápidamente a incrementar considerablemente el reciclaje. El oro y plata son un ejemplo de materiales industriales que pueden ser reciclados. De hecho, la industria del reciclaje de oro y plata, ha existido desde hace unas 2 décadas. No obstante esto, grandes cantidades de dichos metales no son recicladas óptimamente y algunas otras, no son aún tratadas, creando consecuencias importantes tanto económicas, ecológicas y de control ambiental estratégico. En aplicaciones donde el oro y la plata se usan y/o terminan en forma sólida, sus desperdicios (“basura”) consisten básicamente en lo que se conoce como chatarra electrónica y donde, si bien, una parte del oro y plata son recuperados, lo cierto es que una importante cantidad de dichos metales preciosos no son recuperados óptimamente.

La chatarra electrónica consiste básicamente de componentes de computadoras, tarjetas electrónicas, electrodomésticos, celulares, equipos de audio, etc. Específicamente la chatarra electrónica de oro lo constituye las placas o circuitos impresos de las computadoras; en donde, en amplias zonas, una capa de oro es depositada sobre un substrato de un metal menos noble como níquel y/o cobre insertados a su vez a una base polimérica. El oro presente en dichas placas impresas de computadora es de alto interés comercial, estando presente desde 0.1 a 0.5 gramos de oro por cada circuito impreso.

Por lo tanto, es evidente la necesidad en nuestro país por abordar investigaciones referentes a la recuperación de metales preciosos contenidos en la chatarra electrónica, específicamente en la recuperación de oro contenido en los circuitos impresos; pues la cantidad de oro presente en la chatarra electrónica puede llegar a ser incluso mayor a la cantidad de oro presente en un mineral que como es bien conocido actualmente es de 1 a 5 gramos de oro por tonelada de mineral, es decir las fuentes secundarias de metales son cada vez mas atractivas. Sin embargo, como se ha mencionado, pocos son los procesos actualmente desarrollados encaminados a recuperar el oro contenido en los circuitos impresos y los procesos existentes; en

general, presentan serias dificultades, ya sea técnicas (bajo % de recuperación y metal precioso contaminado), económicas (procesos demasiado caros, incosteables para pequeños y medianos generadores) y ecológicas (generación de residuos peligrosos y altamente contaminantes).

Se ha realizado un exhaustivo estudio cinético determinándose la energía de activación del sistema en estudio y el orden de la reacción de lixiviación frente a la concentración de  $O_2$  y  $H_2SO_4$ .

En el presente estudio se ha desarrollado una exhaustiva caracterización de ciertos circuitos impresos de computadora, encontrando que esta constituida por una base polimérica y una base metálica, que y sobre la misma un sustrato de oro. Se ha realizado un estudio fundamental sobre la recuperación del metal precioso contenido en los circuitos impresos. La lixiviación de cobre y zinc (base metálica) permite la separación física del sustrato de oro, respecto a la base polimérica, lo que permite recupera el oro contenido en los circuitos impresos, se ha realizado un exhaustivo estudio cinético, determinándose la energía de activación del sistema y el orden de reacción de la lixiviación presente a la concentración de  $O_2$  y  $H_2SO_4$ .

## ÍNDICE

	<b>Página</b>
<b>Resumen</b> .....	<b>i</b>
<b>Índice</b> .....	<b>iii</b>
<b>Índice de figuras</b> .....	<b>v</b>
<b>Índice de tablas</b> .....	<b>ix</b>
<b>CAPÍTULO I. INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>1</b>
1.1. Antecedentes .....	1
1.2. Propiedades físico-químicas del oxígeno.....	4
1.3. Sistema O <sub>2</sub> -H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	8
1.4. Fuentes secundarias de metales.....	10
1.4.1. Tecnología del reciclado de metales.....	11
1.4.2. Reciclado de metales preciosos .....	12
1.5. Chatarra electrónica .....	13
1.6. Técnicas de recuperación de metales contenidos en la chatarra electrónica .....	15
1.7. Consideraciones cinéticas .....	17
1.7.1. Reacciones heterogéneas.....	17
1.7.2. Velocidad de reacción en sistemas heterogéneos.....	19
1.7.2.1. Efecto de la temperatura.....	20
1.7.2.2. Efecto del área superficial .....	21
1.7.2.1. Efecto de la concentración .....	22
1.8. Objetivos del trabajo .....	22
<b>CAPÍTULO II. MATERIAL Y DESARROLLO EXPERIMENTAL</b> .....	<b>24</b>
2.1. Metodología .....	24
2.1.1. Proceso Pirometalúrgico .....	24
2.1.2. Proceso con Solventes.....	25
2.1.3. Proceso Hidrometalúrgico.....	26
2.2. Estudio de la lixiviación dinámica ácida.....	27
2.2.1. Reactor .....	27
2.3. Experimentos con chatarra electrónica .....	28

2.3.1. Oxígeno .....	30
2.4. Técnicas experimentales de caracterización .....	31
2.4.1. Técnicas de caracterización química .....	31
2.4.2. Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microanálisis por Dispersión de Energías (EDS) .....	32
<b>CAPÍTULO III. RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN .....</b>	<b>33</b>
3.1. Resultados del tratamiento de la chatarra electrónica por vía Pirometalúrgica .....	33
3.2. Resultados del tratamiento de la chatarra electrónica usando Solventes .....	34
3.3. Resultados del tratamiento de la chatarra electrónica por vía Hidrometalúrgica .....	36
3.3.1. Efecto de la presión parcial de oxígeno .....	41
3.3.2. Efecto de la concentración de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> .....	48
3.3.3. Efecto de la temperatura .....	58
3.3.4. Efecto de la velocidad de agitación .....	69
3.3.5. Lixiviación de chatarra electrónica a un tiempo de ataque de 10 Hrs. en condiciones optimas. ....	80
<b>CAPÍTULO IV. CONCLUSIONES .....</b>	<b>84</b>
BIBLIOGRAFÍA .....	85

## Índice de Figuras

Num.	Descripción	Página
<b>Figura 2.1.</b>	Esquema del equipo utilizado en las pruebas de lixiviación dinámica ácida. ....	28
<b>Figura 2.2.</b>	Imagen de un circuito impreso de computadora .....	29
<b>Figura 2.3.</b>	Espectrofotómetro de Absorción Atómica, PERKIN- ELMER 2380 .....	31
<b>Figura 2.4.</b>	Microscopio Electrónico de Barrido, JEOL-JSM 6300 .....	32
<b>Figura 3.1.</b>	Placa sin tratamiento .....	33
<b>Figura 3.2.</b>	Placa tratada .....	33
<b>Figura 3.3.</b>	Recortes sometidos a diversos solventes.....	33
<b>Figura 3.4.</b>	Imagen de los recortes de las placas de circuitos impresos: a) Antes del tratamiento, b) Después del tratamiento. ....	36
<b>Figura 3.5.</b>	Representación gráfica de la evolución de la concentración de Cu, Fe y Zn en condiciones experimentales. 25° C, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, masa de la muestra 11.58 g, 500 mL, 25° C, P <sub>O<sub>2</sub></sub> 1 atm, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> , tiempo total 240 min.....	38
<b>Figura 3.6.</b>	Sólidos obtenidos después de la lixiviación en condiciones de pruebas experimentales a) oro metálico.....	39
<b>Figura 3.6b.</b>	Espectro realizado a los sólidos obtenidos.....	40
<b>Figura 3.7.</b>	Representación gráfica de la concentración de metales lixiviados. presión parcial de oxígeno 0.2 atm y 1 atm. ....	42
<b>Figura 3.8.</b>	Representación gráfica de las K <sub>exp</sub> para cobre: a) 0.2 atm y b) 1 atm. ....	45
<b>Figura 3.9.</b>	Representación gráfica de K <sub>exp</sub> para zinc: a) 0.2 atm y b) 1 atm. ....	45
<b>Figura 3.10.</b>	Dependencia de la K <sub>exp</sub> frente a la P <sub>O<sub>2</sub></sub> para el cobre. orden de reacción 3.58363.....	46
<b>Figura 3.11.</b>	Dependencia de la K <sub>exp</sub> frente a la P <sub>O<sub>2</sub></sub> para el zinc. orden de reacción 3.49214.....	47

Num.	Descripción	Página
<b>Figura 3.12.</b>	Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la concentración de ácido sulfúrico. <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.125 M</b> , 25° C, 500 mL, P o <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> .	50
<b>Figura. 3.13.</b>	Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la concentración de ácido sulfúrico. <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25 M</b> , 25° C, 500 mL, P o <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> .	51
<b>Figura 3.14.</b>	Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la concentración de ácido sulfúrico. <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M</b> , 25° C, 500 mL, P o <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> .	52
<b>Figura 3.15.</b>	Representación grafica de las partes por millón lixiviadas en función de la concentración de ácido sulfúrico. <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1.0 M</b> , 25° C, 500 mL, P o <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> .	53
<b>Figura 3.16.</b>	Representación gráfica de las K <sub>exp</sub> para el cobre a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico: a) 0.125 M, b) 0.25 M, c) 0.5 M y d) 1 M.	54
<b>Figura 3.17.</b>	Dependencia de K <sub>exp</sub> frente a la concentración de ácido sulfúrico. Para el cobre.	55
<b>Figura 3.18.</b>	Representación gráfica de las K <sub>exp</sub> para el zinc a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico: a) 0.125 M b) 0.25 M c) 0.5 M y d) 1 M.	56
<b>Figura 3.19.</b>	Dependencia de K <sub>exp</sub> frente a la concentración de ácido sulfúrico. Para el cobre.	57
<b>Figura 3.20.</b>	Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la temperatura. <b>15° C</b> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, P o <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58g, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> .	60
<b>Figura 3.21.</b>	Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la temperatura. <b>25° C</b> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, P o <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> .	61

Num.	Descripción	Página
<b>Figura 3.22.</b>	Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la temperatura. <b>40° C</b> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, P <sub>O<sub>2</sub></sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> .	62
<b>Figura 3.23.</b>	Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la temperatura. <b>50° C</b> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, P <sub>O<sub>2</sub></sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> .	63
<b>Figura 3.24.</b>	Gráficas de las K <sub>exp</sub> para cobre: a) 15° C, b) 25° C, c) 40° C y d) 50° C.	64
<b>Figura 3.25.</b>	Representación gráfica de la dependencia de la K <sub>exp</sub> frente a la temperatura. Para el cobre, E <sub>a</sub> = 104.2 KJ.	65
<b>Figura 3.26.</b>	Representación gráfica de las K <sub>exp</sub> para el zinc: a) 15° C, b) 25° C, c) 50° C.	67
<b>Figura 3.27.</b>	Representación gráfica de la dependencia de K <sub>exp</sub> frente a la temperatura. Para el zinc E <sub>a</sub> = 21.36.	68
<b>Figura 3.28.</b>	Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la velocidad de agitación. <b>250 min<sup>-1</sup></b> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, 25° C, 500 mL, P <sub>O<sub>2</sub></sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g.	72
<b>Figura 3.29.</b>	Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la velocidad de agitación. <b>500 min<sup>-1</sup></b> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, 25° C, 500 mL, P <sub>O<sub>2</sub></sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g.	73
<b>Figura 3.30.</b>	Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de velocidad agitación. <b>750 min<sup>-1</sup></b> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, 25° C, 500 mL, P <sub>O<sub>2</sub></sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g.	74
<b>Figura 3.31.</b>	Representación grafica de las partes por millón lixiviadas en función de la velocidad de agitación. <b>900 min<sup>-1</sup></b> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, 25° C, 00 mL, P <sub>O<sub>2</sub></sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g.	75
<b>Figura 3.32.</b>	Representación gráfica de las K <sub>exp</sub> para cobre: a) 250 min <sup>-1</sup> b) 500 min <sup>-1</sup> c) 750 min <sup>-1</sup> y d) 900 min <sup>-1</sup> .	76
<b>Figura 3.33.</b>	Representación gráfica de K <sub>exp</sub> frente a la velocidad de agitación para el cobre.	77

Num.	Descripción	Página
<b>Figura 3.34.</b>	Representación gráfica para de las $K_{exp}$ para zinc: a) $250\text{min}^{-1}$ , b) $500\text{min}^{-1}$ , c) $750\text{min}^{-1}$ y d) $900\text{min}^{-1}$ .....	78
<b>Figura 3.35.</b>	Representación gráfica de $K_{exp}$ frente a la velocidad de agitación, para zinc.....	79
<b>Figura 3.36.</b>	Representación gráfica de las condiciones finales. $50^\circ\text{C}$ , $500\text{ mL}$ , $P_{O_2}$ $1\text{ atm}$ , $\text{H}_2\text{SO}_4$ $0.5\text{ M}$ , velocidad de agitación $900\text{ min}^{-1}$ , tiempo total de ataque $600\text{ min}$ . .....	81
<b>Figura 3.37.</b>	Productos de la lixiviación de componentes dorados con $\text{O}_2/\text{H}_2\text{SO}_4$ . Tiempo de ataque $600\text{ min}$ .....	83
<b>Figura 3.38.</b>	Imagen obtenida por SEM-EDS del producto dorado, confirmando que se trata de oro metálico.....	83

## Índice de tablas

Num.	Descripción	Página
<b>Tabla 1.1.</b>	Propiedades físicas del oxígeno .....	5
<b>Tabla 1.2.</b>	La composición del aire atmosférico .....	7
<b>Tabla 1.3.</b>	Densidad de las soluciones de ácido sulfúrico.....	8
<b>Tabla 1.4.</b>	Consumo estimado de metales preciosos y metales del grupo del platino por la industria fabricante de aparatos electrónicos.....	14
<b>Tabla 1.5.</b>	Consumo de oro en 2001 .....	14
<b>Tabla 3.1.</b>	Solventes usados para la disolución de la placa polimérica. ....	35
<b>Tabla 3.2.</b>	Concentración de metales lixiviados en condiciones de prueba. 25° C, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, masa de la muestra 11.58 g, 500 mL, P O <sub>2</sub> 1 atm, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> , tiempo total 240 min. ....	38
<b>Tabla 3.3.</b>	Concentración de metales lixiviados. Efecto presión parcial de oxígeno P O <sub>2</sub> = 0.2 y 1 atm. ....	42
<b>Tabla 3.4.</b>	Constantes experimentales, en función de la presión parcial de oxígeno.....	44
<b>Tabla 3.5.</b>	Dependencia de K <sub>exp</sub> frente a la P O <sub>2</sub> , para el cobre .....	46
<b>Tabla 3.6.</b>	Dependencia de K <sub>exp</sub> frente a la P O <sub>2</sub> , para el zinc .....	47
<b>Tabla 3.7.</b>	Partes por millón lixiviadas en función de la concentración de ácido sulfúrico. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.125 M, 25° C, 500 mL, P O <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> .....	50
<b>Tabla 3.8.</b>	Partes por millón lixiviadas en función de la concentración de ácido sulfúrico. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.25 M, 25° C, 500 mL, P O <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> .....	51
<b>Tabla 3.9.</b>	Partes por millón lixiviadas en función de la concentración de ácido sulfúrico. H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, 25 °C, 500 mL, P O <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> . ....	52

Num.	Descripción	Página
<b>Tabla 3.10.</b>	Partes por millón lixiviadas en función de la concentración de ácido sulfúrico. <b>H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 1 M</b> , 25° C, 500 mL, P O <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> .	53
<b>Tabla 3.11.</b>	Dependencia de K <sub>exp</sub> frente a la concentración de ácido sulfúrico para el cobre.	55
<b>Tabla 3.12.</b>	Dependencia de K <sub>exp</sub> frente a la concentración de ácido sulfúrico para el zinc.	57
<b>Tabla 3.13.</b>	Partes por millón lixiviadas en función de la temperatura. <b>15° C</b> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, P O <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> .	60
<b>Tabla 3.14.</b>	Partes por millón lixiviadas en función de la temperatura. <b>25° C</b> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M., 500 mL, P O <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> .	61
<b>Tabla 3.15.</b>	Partes por millón lixiviadas en función de la temperatura. <b>40° C</b> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, P O <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> .	62
<b>Tabla 3.16.</b>	Partes por millón lixiviadas en función de la temperatura. <b>50° C</b> , H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.25 M, 500 mL, P O <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min <sup>-1</sup> .	63
<b>Tabla 3.17.</b>	Dependencia de la K <sub>exp</sub> frente a la temperatura, para el cobre.	65
<b>Tabla 3.18.</b>	Dependencia de la K <sub>exp</sub> frente a la temperatura, para el zinc.	68
<b>Tabla 3.19.</b>	Partes por millón lixiviadas en función de la velocidad de agitación. <b>250 min<sup>-1</sup></b> , 25° C H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, P O <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g.	72
<b>Tabla 3.20.</b>	Partes por millón lixiviadas en función de la velocidad de agitación. <b>500 min<sup>-1</sup></b> , 25° C, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, P O <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g.	73
<b>Tabla 3.21.</b>	Partes por millón lixiviadas en función de la velocidad de agitación. <b>750 min<sup>-1</sup></b> , 25° C, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, P O <sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58g.	74
<b>Tabla 3.22.</b>	Partes por millón lixiviadas en función de la velocidad de agitación. <b>900 min<sup>-1</sup></b> , 25° C, H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, masa de la muestra 11.58 g.	75

---

<b>Num.</b>	<b>Descripción</b>	<b>Página</b>
<b>Tabla 3.23.</b>	Dependencia de $K_{exp}$ frente a la velocidad de agitación. Para el cobre.....	77
<b>Tabla 3.24.</b>	Dependencia de $K_{exp}$ frente a la velocidad de agitación. Para el zinc.....	79
<b>Tabla 3.25.</b>	Partes por millón lixiviadas en condiciones finales. 50° C, 500 mL, P $O_2$ 1atm, $H_2SO_4$ 0.5 M, velocidad de agitación $900 \text{ min}^{-1}$ , tiempo total de ataque 600 min.....	8

# CAPÍTULO I

## INTRODUCCIÓN

### 1.1 ANTECEDENTES

Los países desarrollados se mueven rápidamente a incrementar considerablemente el reciclaje. Durante cierto período de tiempo, su principal foco de atención, fue en el reciclaje sobre productos post-consumidos. El reciclaje del desperdicio industrial tiende también al crecimiento. En algunos materiales un efectivo sistema de reciclaje no puede implantarse espontáneamente, es decir, es un tema que concierne a una tecnología, planificación, economía y regulación ambiental<sup>(1)</sup>.

Los metales preciosos son un ejemplo de materiales industriales que pueden ser reciclados<sup>(2,3,4)</sup>. De hecho, la industria del reciclaje de oro y plata, ha existido desde hace unas 2 décadas. No obstante esto, grandes cantidades de oro, no son recicladas óptimamente y algunas otras, no son aún tratadas, creando consecuencias tanto económicas, ecológicas y de control estratégico<sup>(1)</sup>.

Tan sólo en 2004, en el ámbito mundial el consumo de plata fue de 879.2 millones de onzas, de las cuales 634 millones de onzas fueron aportadas por la minería, 95 millones de onzas por la industria del reciclaje y 150.2 millones de onzas por otras fuentes; 367 millones de onzas se emplearon para fines de la industria electrónica, 181 millones de onzas se usaron en materiales de fotografía y radiografía, el resto de plata fue usado en joyería, cuchillería, acuñado de monedas, platería y ornamental<sup>(5)</sup>. Para usos donde no se involucran procesos fotográficos, radiográficos y baños de plateado (aplicaciones acuosas), la plata se utiliza en forma metálica. Sus desperdicios sólidos (“basura”) consisten en chips trabajados, limaduras y otras piezas pequeñas de plata; en cualquier caso sólo una cantidad menor termina reciclándose.

Con respecto al oro, en 2004, en el ámbito mundial el consumo de dicho metal precioso fue de 3360 toneladas, de las cuales 2478 fueron aportadas por la minería, 829 toneladas por la industria del reciclaje y 53 toneladas por otras fuentes; 1016 toneladas fueron usadas en la joyería y acuñado de monedas y 2176 toneladas se emplearon en la industria electrónica y de telecomunicaciones; el resto de oro fue usado en diferentes sectores industriales. Al igual que la plata; el oro, se utiliza en forma metálica y acuosa. Sus desperdicios sólidos consisten en chips trabajados, piezas de oro, limaduras<sup>(6)</sup>. La chatarra electrónica consiste básicamente de componentes de computadoras, tarjetas electrónicas, electrodomésticos, celulares, equipos de audio, etc. Específicamente la chatarra electrónica de oro lo constituye las placas o circuitos impresos de las computadoras; en donde, en amplias zonas, una capa de oro es depositada sobre un sustrato de un metal menos noble como níquel y/o cobre insertados a su vez a una base polimérica. El oro presente en dichas placas impresas de computadora es de alto interés comercial, estando presente desde 0.1 a 0.5 gramos de oro por cada circuito impreso. Tan sólo, en nuestro país, cada año se desechan alrededor de 2 millones de computadoras, es evidente la enorme fuente potencial de oro, que actualmente se está desechando o recuperando solo parcialmente por, muy escasos, procesos importados y caros. Tales procesos incluyen operaciones mecánicas y pirometalúrgicas las cuales en general generan importantes cantidades de gases contaminantes.

El manejo de residuos, basado en un alto nivel de protección del medio ambiente, constituye un objetivo prioritario, en todo el mundo y debe ser atendido especialmente en México, que va adaptando su normativa en función de las experiencias adquiridas y del progreso científico y técnico alcanzado. Esta gestión no ha logrado aún la totalidad de los objetivos propios de una política ambiental dirigida a la protección del medio y a la mejora de la calidad de vida. Pues si bien hace algunos lustros, se pensaba que al igual que en el caso de la promesa del uso pacífico del átomo, la esperanza inicial era que la revolución de las computadoras desterrara una de las plagas de la primera revolución industrial al eliminar el problema de los ríos y paisajes contaminados por los desechos de las fábricas; la realidad demostró que esta revolución informática, respaldada por una industria silenciosa y “limpia”

impulsada por chips, tiene su lado oscuro. Fuera de la vista y de la repercusión pública, están los vertederos de basura para cientos de millones de computadoras, televisores, teléfonos celulares, equipos estereofónicos, refrigeradores y otros aparatos electrónicos que son desechados con una velocidad cada vez mayor<sup>(7,8)</sup>. El usuario medio de computadoras en el mundo actualmente reemplaza sus equipos cada 24 - 48 meses; estando nuestro país precisamente dentro de dicho promedio; pero además en México anualmente se reciben “donaciones” (de países desarrollados) de computadoras que prácticamente terminan a corto plazo en la basura. Es decir, es evidente la necesidad de nuestro país por abordar investigaciones referentes a la recuperación de metales preciosos contenidos en la chatarra electrónica, específicamente en la recuperación de oro contenido en los circuitos impresos; pues la cantidad de oro presente en la chatarra electrónica puede llegar a ser incluso mayor a la cantidad de oro presente en un mineral que como es bien conocido actualmente es de 1 a 5 gramos de oro por tonelada de mineral, es decir las fuentes secundarias de metales son cada vez mas atractivas.

Sin embargo, como se ha mencionado, pocos son los procesos actualmente desarrollados encaminados a recuperar el oro contenidos en los circuitos impresos y los propuestos<sup>(9,10)</sup>; pero que en general, presentan serias dificultades, ya sea técnicas (bajo % de recuperación y metal precioso contaminado), económicas (procesos demasiado caros e incosteables para pequeños y medianos generadores) y ecológicas (generación de residuos peligrosos y altamente contaminantes).

Referente a las investigaciones realizadas para recuperar metales preciosos contenidos en la chatarra electrónica, las mismas son francamente escasas; al respecto E. Morera<sup>(11)</sup>, estudia la lixiviación de metales con ozono, encontrando que en un medio  $Cl - O_3$  es posible disolver cobre, níquel, estaño, oro y plata presentes; sin embargo, su uso a nivel industrial es poco claro pues los costos de inversión para la generación de ozono son una fuerte limitante, además de la necesidad de lixiviar a los metales por etapas.

En el presente trabajo se propone recuperar el oro mediante lixiviación dinámica ácida utilizando oxígeno y ácido sulfúrico para disolver al substrato de cobre y níquel, lo cual permitirá la separación física del oro y del componente polimérico; posteriormente y por filtración, las partículas de oro serán separadas por tamizado del polímero, lavadas y listas para ser sometidas a fusión para la obtención de lingotes de oro. Además de recuperar el oro de los circuitos impresos es necesario realizar un estudio cinético para abordar la influencia de las principales variables que afecten a dicha velocidad de lixiviación de los metales no nobles y en consecuencia de la recuperación del oro. Dichas variables incluyen estudiar la influencia de: concentración de ácido sulfúrico, presión de oxígeno, velocidad de agitación y temperatura; y de esta manera, calcular el orden de la reacción y la energía de activación del sistema; parámetros cinéticos de suma importancia para una aplicación industrial del proceso de recuperación de oro propuesto.

## **1.2 PROPIEDADES FISICO-QUIMICAS DEL OXÍGENO.**

Oxígeno, O, número atómico 8, peso atómico 16, es el elemento más abundante. Es el más ligero de los que integran el grupo VI de la tabla periódica situado horizontalmente entre el nitrógeno y el flúor. Es un gas transparente, incoloro, inodoro e insípido, uno de los elementos más activos, vital para la respiración. Además de formar parte integrante de la atmósfera y constituir casi 89% del peso del agua, está ampliamente distribuido en los reinos animal, vegetal y mineral. El oxígeno en el aire es de importancia extraordinaria para la industria, especialmente para la combustión, Se obtiene oxígeno en gran escala por licuación y destilación fraccionada del aire.

**Propiedades físicas.** El oxígeno es normalmente un gas diatómico, O<sub>2</sub>, y puede licuarse o congelarse hasta formar un líquido o un sólido de color azul. Puede prepararse oxígeno atómico O, y ozono, O<sub>3</sub>. El gas es moderadamente soluble en

agua: se disuelven 30 ml en un litro de agua a 20° C. El potencial de ionización de gas es de 13.55 voltios.

Muchos metales, particularmente la plata y el paladio, adsorben grandes cantidades de oxígeno. Esta adsorción es importante en algunas reacciones catalíticas; la solución de oxígeno de la atmósfera del horno en el acero fundido es causa de que se formen huecos o sopladuras al solidificarse el metal y desprenderse el oxígeno. Otras propiedades físicas importantes del oxígeno se muestran en la tabla 1.1.

**Tabla 1.1.** Propiedades físicas del oxígeno.

Propiedades	Oxígeno
P.f. a 1 atm., °C	-218.4
P. eb. A 1 atm., °C	-182.9
Densidad a 20° C. y 1 atm., g/litro	1.4290
Viscosidad a 0° C., micropoises	189
Temperatura crítica, °C.	-118.8
Presión crítica atm.	49.7
Capacidad calórica a vol. constante a 0° C., cal./(mol)(°C)	4.98
Capacidad calórica a presión constante a 0° C., cal./ (mol)(°C.)	6.99
$C_p/C_v$	1.403
Calor de fusión, cal./g	3.30
Calor de vaporización, cal./g	51.0
Conductividad térmica a 0° C., cal. / (seg.)(cm <sup>2</sup> )(°C./cm),x10 <sup>-6</sup>	57.0

**Propiedades químicas.** La estructura de la molécula de oxígeno es peculiar, aunque tiene un número par de electrones, es paramagnética. En lugar de estar compartidos los cuatro electrones como un doble enlace, hay dos no apareados. Eso indica una forma de insaturación que explica la gran actividad química del oxígeno molecular: éste se disocia a temperaturas elevadas, disociación que es casi completa a 5000° C.

El oxígeno atómico es extremadamente inestable y debe, por consiguiente, prepararse a muy baja temperatura, es muy activo y puede a través del mismo formar el ozono.

El oxígeno completamente seco es inactivo. En una atmósfera de oxígeno absolutamente seco, se pueden destilar el azufre y el fósforo y el carbono puede calentarse al rojo sin combustión. Un chorro de monóxido de carbono ardiendo se extingue al introducirlo en oxígeno puro completamente seco.

El oxígeno se combina directamente con la mayor parte de los elementos, exceptuados los gases inertes, forma óxidos, directa o indirectamente con todos los demás elementos. La facilidad de oxidación directa varía grandemente. El sodio y el potasio arden espontáneamente en la atmósfera, los metales alcalinotérreos arden fácilmente. La mayor parte de los metales, como el hierro, el cobre y el plomo se oxidan lentamente en las temperaturas ordinarias pero rápidamente si se les calienta. Hacen falta temperaturas muy elevadas para oxidar algunos metales. El platino tiene que ser calentado en oxígeno a 420-440° C, y con presión de ocho atmósferas para formar el óxido PtO. Algunos óxidos metálicos que se preparan calentando el metal son inestables si se prolonga el calentamiento. Así se descompone el óxido de mercurio y el óxido de plata es aún más inestable al calor.

Muchos metales forman una serie de óxidos. De ello, son ejemplos el hierro, el plomo y el cromo. Además del óxido ferroso, FeO, y del óxido férrico, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, (hematita) se forma un óxido ferroso férrico Fe<sub>3</sub>O<sub>4</sub> (magnetita). La determinación del oxígeno libre en las mezclas gaseosas se hace por absorción del oxígeno y la medición del descenso del volumen de la mezcla. Como absorbentes se usan el cloruro cuproso amoniacal, el ácido pirogálico y el fósforo. La determinación del oxígeno combinado es difícil y por eso suele hallarse la cantidad de oxígeno por diferencia. En los agentes oxidantes como los peróxidos y las soluciones de hipocloritos, suele determinarse lo que se llama oxígeno activo.

**Estado natural.** El oxígeno es el elemento más abundante. Se encuentra en la naturaleza en estado elemental y en combinación. Abarca aproximadamente 89% del agua. 60 % del cuerpo humano, 50% de las rocas comunes y 20.99% del volumen del aire.

**Tabla 1.2.** La composición del aire atmosférico es la que se muestra a continuación.

componentes	Vol. %	componentes	Vol.- %	componentes	Vol.%
N <sub>2</sub>	78.03	CO <sub>2</sub>	$3 \times 10^{-2}$	He	$5 \times 10^{-4}$
O <sub>2</sub>	20.99	H <sub>2</sub>	$1 \times 10^{-2}$	Kr	$1.1 \times 10^{-4}$
Ar	0.933	Ne	$1.5 \times 10^{-3}$	Xe	$0.8 \times 10^{-5}$

**Usos.** El uso del oxígeno en gran escala en la industria química esta en un periodo de rápida expansión. El oxígeno se usa en la producción de síntesis (monóxido de carbono e hidrogeno), el cual se emplea en el proceso Fisher-Tropsch, en la síntesis del metanol y después de la conversión por la reacción de desplazamiento del gas de agua, en la síntesis del amoniaco. La combustión parcial del metano con el oxígeno se emplea para la producción del acetileno. El oxígeno se usa también en ciertos procesos para la producción del ácido nítrico. Aparte de su utilización química, la mayor aplicación del oxígeno es la soldadura de metales por el acetileno o por otras llamas de oxi-gas.

En la metalurgia secundaria, el oxígeno se puede usar en los hornos de acero de hogar abierto para la combustión y descarbonización y en los hornos eléctricos de acero para la descarbonización y para la fusión de la chatarra. El aire enriquecido en oxígeno se usa en los altos hornos para fundir minerales de grado relativamente bajo<sup>(13)</sup>.

### 1.3. SISTEMA O<sub>2</sub>- H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

El ácido sulfúrico, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, peso molecular 98.082, es un líquido oleoso, corrosivo, incoloro, punto de ebullición, 270° C. Siempre ha sido considerado como el fundamento de la industria química inorgánica. Aunque algunos de sus usos históricos, como la primera etapa del procedimiento Leblanc estudia el proceso para la fabricación de carbonato sódico, han sido sustituidos en todo o en parte por nuevos procedimientos, sigue consumiéndose en volumen creciente en muchos nuevos usos, tales como la industria del rayón, la industria de los pigmentos de titanio, la del petróleo y la industria metalúrgica.

**Propiedades.** La densidad del ácido sulfúrico expresada en grados Baumé, que se relacionan con la densidad decimal por fórmula  $^{\circ}\text{Be.} = 145 - (145/\text{densidad})$ . Los valores Baumé y de la densidad se dan en la tabla 1.3.

**Tabla 1.3.** Densidad de las soluciones de ácido sulfúrico.

H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> % en peso	$d_4^{15}$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> % en peso	$d_4^{15}$	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> % en peso	$d_4^{15}$
5.0	1.0332	40.0	1.3065	75.0	1.6740
10.0	1.0681	45.0	1.3515	80.0	1.7323
15.0	1.1045	50.0	1.3990	85.0	1.7841
20.0	1.1424	55.0	1.4494	90.0	1.8198
25.0	1.1860	60.0	1.5024	95.0	1.8388
30.0	1.2220	65.0	1.5578	100.0	1.8357
35.0	1.2636	70.0	1.6151		

**Usos.** La industria de los fertilizantes es el mayor consumidor de ácido sulfúrico. La producción de superfosfatos emplea aproximadamente 26% del consumo total del ácido. A esto se debe añadir 8% consumido en la producción de sulfato amónico. La industria química es el segundo gran consumidor: aproximadamente 20% del consumo total del ácido. Entre los usos más importantes están la producción de ácido fosfórico por el procedimiento húmedo, de sulfato de aluminio empleado extensamente en la purificación del agua y en la manufactura del papel, y en la industria petroquímica en rápido desarrollo.

La industria del petróleo es el tercer consumidor: 12% aproximadamente de la producción total del ácido; 60% de aquel porcentaje se emplea en el procedimiento relativamente nuevo de alquilación para la producción de alquilato empleado en las gasolinas de alto octano. También se emplea el ácido sulfúrico en la refinación de destilados de petróleo para separar el azufre y los compuestos que forman gomas. El ácido empleado con este fin es recuperable de los lodos ácidos, de los que por hidrólisis se obtiene un ácido impuro, o bien se descomponen y convierten en ácido nuevo limpio.

El  $H_2SO_4$  se usa también en algunas operaciones de la metalurgia extractiva (Hidrometalurgia) como agente lixivante de ciertos metales, como el cobre.

Otras industrias importantes que consumen grandes cantidades del ácido sulfúrico están los pigmentos de titanio, la limpieza del acero, el rayón, los colorantes e intermedios de los detergentes<sup>(13)</sup>.

#### 1.4. FUENTES SECUNDARIAS DE METALES

Las fuentes secundarias de residuos de metales son muy diversas, tanto por su naturaleza como por su distribución geográfica, entre ellas pueden citarse limaduras, escorias, polvos, cenizas, escombreras (jales) minerales, gases y efluentes cianurados o complejados con tiosulfatos u otros agentes químicos. En la actualidad algunos de estos residuos ya son tratados para conseguir un beneficio secundario y evitar la pérdida de materiales valiosos, a la vez que se disminuye el costo de almacenamiento y colocación de estos residuos, así como el impacto ambiental que provocan <sup>(14)</sup>.

Entre los productores de metales secundarios, se pueden diferenciar:

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

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

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

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

	Chatarra de productos electrónicos
	Minerales de baja ley
Metales secundarios en sólidos:	Escombreras (jales) de minerales
	Lodos industriales
	Polvos industriales
	Efluentes fotográficos y radiográficos
	Efluentes de galvanoplastia
Metales secundarios en disolución:	Aguas residuales en industrias
	Salmueras
	Aguas de lavado

#### **1.4.1. TECNOLOGÍA DEL RECICLADO DE METALES**

Los procesos de separación y concentración potencialmente aplicables al reciclado de metales y residuos son numerosos, si bien, se puede diferenciar aquellos que son más apropiados para la separación de los metales que se encuentran en disoluciones acuosas de los que son más indicados para aquellos que se encuentran en estado sólido, y que se basan en las propiedades físicas de los metales:

Así, en el caso de las disoluciones acuosas se tienen los procesos de:

- Precipitación química
- Extracción con disolventes orgánicos
- Intercambio iónico
- Deposición electroquímica

Por otra parte, cuando el metal se encuentra en estado sólido los procesos más usados son:

- Separación magnética
- Separación por medios densos
- Separación eléctrica
- Lixiviación
- Flotación
- Filtración

#### **1.4.2. RECICLADO DE METALES PRECIOSOS**

El grupo de metales preciosos comprende oro, plata y los metales del grupo del platino, y las fuentes secundarias de estos metales son numerosas y muy diversas: componentes eléctricos y electrónicos, chatarra electrónica, desechos de películas y soluciones fotográficas y radiográficas, soluciones agotadas de procesos de recubrimiento con oro y plata, catalizadores, joyería, escombreras de minerales, lodos anódicos<sup>(14)</sup>.

## 1.5. CHATARRA ELECTRONICA

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

Específicamente la chatarra electrónica de oro lo constituyen las placas o circuitos impresos de las computadoras; en donde, en amplias zonas, una capa de oro es depositada sobre un substrato de un metal menos noble como níquel y/o cobre insertados a su vez a una base polimérica. El oro presente en dichas placas impresas de computadora es de alto interés comercial, estando presente desde 0.1 a 0.5 gramos de oro por cada circuito impreso. Si tan sólo, en nuestro país, cada año se desechan alrededor de 2 millones de computadoras, es evidente la enorme fuente potencial de oro, que actualmente se está desechando o recuperando solo parcialmente por, muy escasos, procesos importados y caros. Tales procesos incluyen operaciones mecánicas y pirometalúrgicas las cuales en general generan importantes cantidades de gases contaminantes<sup>(16)</sup>.

Aunado a esto el reciclaje de los metales preciosos (Au y Ag) y los metales del grupo del platino, (Pt, Pd, Rh, Ir, Os, y Ru) juegan un papel clave en las industrias eléctricas y electrónicas ya que estos materiales tienen un impacto significativo en las cantidades que deben ser importadas cada año y a su alto valor en el mercado. Es por este motivo por el que se han desarrollado algunos procesos para su recuperación a partir de la chatarra electrónica.

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

La composición en peso aproximada de la chatarra electrónica procesados a mediados de los años 80 era del 30% de polímeros, el 30% de óxidos refractarios, el 39.695%

de metales no preciosos incluyendo cobre, hierro, níquel, estaño, plomo aluminio y zinc y el 0.305% de metales preciosos. La tabla 1.5 muestra las cantidades consumidas de metales preciosos en los años 1986 y 2000 por las industrias fabricantes de aparatos electrónicos<sup>(17)</sup>.

**Tabla 1.5.** Consumo estimado de metales preciosos en Kg. y metales del grupo del platino por la industria fabricante de aparatos electrónicos.

Metal	Año 1986 (Kg)	Año 2000 (estimado)(Kg.)
Oro	33277	77750
Plata	804152.7	964100
Platino	2332.5	4665
Paladio	7775	13995
Rodio	248.8	373.2
Iridio	31.1	93.3
Rutenio	2208.1	3110
Osmio	31.1	31.1

Otra fuente de información, “Gold Survey” menciona la demanda y aplicación de oro en 2001.

Oro usado en 2001 (toneladas)	
Demanda por aplicación	
Fabricación:	
Joyería	3006
Electrónica	203
Odontología	68
Monedas oficiales (venta)	56
Medallas y otras monedas	55
Otras aplicaciones	102
Fabricación total	3490
Lingotes acumulados	232
Producción neta de cobertura	147
<b>Demanda total</b>	<b>3868</b>

Teniendo en cuenta que hoy en día prácticamente el 90 % de la chatarra electrónica de desecho se deposita en vertederos<sup>(17)</sup>, se incineran o bien se recuperan sin ningún tipo de pretratamiento, se considera como una necesidad la promoción de prácticas de reciclado de estos desechos. Ello evitaría el desperdicio innecesario de gran parte de sus componentes, los cuales todavía poseen un valor, bien para ser reutilizados, recuperados o bien para ser reciclados, además se evitarían las emisiones incontroladas de sustancias peligrosas al medio ambiente y las importaciones anuales de metales preciosos que se requieren para las aplicaciones eléctricas y electrónicas. Actualmente se tienen pocos procesos industriales de recuperación de metales preciosos dentro de los que se encuentran los químicos y mecánicos.

## **1.6 TÉCNICAS DE RECUPERACIÓN DE METALES CONTENIDOS EN LA CHATARRA ELECTRÓNICA**

Actualmente son pocos los procesos propuestos para recuperar metales preciosos contenidos en la chatarra electrónica. Al respecto en la mayoría de los casos, el desmantelamiento inicial consiste en cortar conectores. Las otras partes que no contienen metales preciosos son separadas durante el desmontaje manual inicial. Las fracciones típicamente separadas por el desmontaje son hierro, aluminio, hilo de cobre y sólidos, mezcla de partes rotas, materiales que contienen metales preciosos y piezas reutilizables.

En general las industrias dedicadas al proceso de reciclaje de la chatarra electrónica utilizan los métodos mecánicos para desarrollar la trituración y la clasificación de las diferentes fracciones de metales. El proceso es complejo, iniciando por una trituración de la chatarra electrónica, posterior separación magnética, los productos no magnéticos son sometidos a una molienda mas fina, mediante un pulverizador, criba del producto, separación por densidad de los materiales metálicos del polímero y el material metálico pasa posteriormente a un sistema de separación electroestático, finalmente la parte metálica se recupera en forma de pequeños gránulos, los cuales se comprimen. El producto final puede contener 600 g Au/ton y de 2400 g Ag/ton. Sin

embargo el proceso es complejo y actualmente la lixiviación y refinación de oro y plata, a partir de tales sólidos es una incógnita.

Es importante señalar que otro proceso propuesto consiste en la disolución electroquímica<sup>(18)</sup>. Sin embargo, estas propuestas están a nivel experimental y se centran básicamente en encontrar el tipo de electrodo ideal para llevar a cabo la disolución de oro y plata contenidos en la chatarra electrónica.

Finalmente E. Morera<sup>(11)</sup>, estudia la lixiviación de metales con ozono, encontrando que en un medio  $CT - O_3$  es posible disolver cobre, níquel, estaño, oro y plata presentes; sin embargo, su uso a nivel industrial es poco claro, pues los costos de inversión para la generación de ozono son una fuerte limitante, además de la necesidad de lixiviar a los metales por etapas a su posterior precipitación o refinación.

En el presente estudio se propone recuperar el oro mediante lixiviación dinámica ácida utilizando el oxígeno y ácido sulfúrico para disolver al sustrato de cobre y níquel, (materiales base del sustrato metálico) lo cual permitirá la separación física del oro y del componente polimérico; posteriormente y por filtración, las partículas de oro serán separadas por tamizado del polímero. El estudio se fundamenta en que como es bien sabido, ciertos metales como el cobre y níquel se lixivian (disuelven) en medios ácidos a bajas temperaturas; según las siguientes reacciones:



Las reacciones (1) y (2) se caracterizan por efectuarse con relativa facilidad a pH entre 2 y 3, en medio oxígeno y a temperaturas desde 25° C a 60° C. Una vez disueltos el cobre y níquel, que son los metales que conforman el sustrato metálico del oro a nivel físico existirá una separación entre la capa de oro y del componente polimérico. De tal manera que se podría recuperar fácilmente las partículas de oro, por simple filtrado de las mismas del componente polimérico. Además el cobre y

níquel lixiviados se podrían recuperar fácilmente, ya sea por electrolisis o bien por precipitación química; y el polímero también podría ser reciclado <sup>(16)</sup>.

## 1.7 CONSIDERACIONES CINÉTICAS

### 1.7.1. REACCIONES HETEROGÉNEAS

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

En cinética, se distingue entre reacciones homogéneas y reacciones heterogéneas. El primer término se refiere a las reacciones que suceden dentro de una sola fase, por ejemplo, entre moléculas de un gas o de una disolución. Una reacción se denomina heterogénea si hay más de una fase. Muchas reacciones que aparentemente son homogéneas, en realidad, son heterogéneas puesto que éstas ocurren en las paredes del reactor o en la superficie de alguna otra fase <sup>(19)</sup>.

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

La reacción química ocurre en una interfase sólido-líquido y en términos generales puede ser representada por la reacción (1.1):



Las etapas generales que conforman este sistema son:

- 1 Transporte de A a la superficie del sólido B.

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

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

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

### 1.7.2 VELOCIDAD DE REACCIÓN EN SISTEMAS HETEROGÉNEOS

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

$$\text{Velocidad de reacción} : \frac{\text{Cantidad de sustancia transformada}}{\text{Tiempo de observación}} \quad (1.2)$$

De esta manera, la velocidad de reacción respecto a la ecuación general (1.1) puede ser descrita de la siguiente forma.

Velocidad de reacción:

$$\text{Velocidad de reacción de } A = -\frac{1}{S} \left[ \frac{dN_A}{dt} \right] \quad (1.3)$$

$$\text{Velocidad de reacción de } B = -\frac{1}{S} \left[ \frac{dN_B}{dt} \right] = -b \frac{1}{S} \left( \left[ \frac{dN_A}{dt} \right] \right) \quad (1.4)$$

En donde:  $S$  = área de la superficie del sólido

$N_A$  = número de moles de A

$N_B$  = número de moles de B

$t$  = tiempo

$b$  = coeficiente estequiométrico

Las unidades más usuales de la velocidad de reacción son:  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{min}^{-1}$ ,  $\text{mol} \cdot \text{cm}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ , etc., aunque la unidad del SI es  $\text{mol} \cdot \text{m}^{-2} \cdot \text{s}^{-1}$ .

Una ecuación cinética experimental es una expresión cuantitativa de las dependencias observadas. Al menos, en ciertos intervalos de condiciones, estas expresiones toman una forma general como la representada en la ecuación (1.5) (expresión a temperatura constante):

$$v = -\frac{1}{S} \left[ \frac{dN_A}{dt} \right] = k \prod c^{n_i} \quad (1.5)$$

En donde:  $k$  = constante experimental de velocidad

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

$n_i$  = órdenes de reacción

En cinética heterogénea una constante de velocidad puede ser: Una constante química, y por ello cuantificará el efecto de la naturaleza de las sustancias así como la naturaleza de la interfase. Una constante de transporte, y en este caso cuantifica el régimen de transporte y depende por tanto de las variables hidrodinámicas. En cualquier caso, la constante de velocidad suele estar afectada por factores como: temperatura, área superficial y concentración.

### 1.7.2.1 EFECTO DE LA TEMPERATURA

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

$$k = k_0 \exp\left[-\frac{E_a}{RT}\right] \quad (1.6)$$

Donde:  $k_0$  es el factor de frecuencia,  $E_a$  es la energía de activación de la reacción,  $R$  la constante de los gases,  $T$  la temperatura. En forma logarítmica la ecuación (1.6), resulta:

$$\ln k = \ln k_0 \left[ -\frac{E_a}{R} \right] \left[ \frac{1}{T} \right] \quad (1.7)$$

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

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

#### **1.7.2.2. EFECTO DEL ÁREA SUPERFICIAL**

El área de la interfase, en igualdad de otros factores, afecta proporcionalmente a la velocidad de reacción ya que un aumento de dicha área conlleva a un aumento proporcional del número de puntos activos. Por ello, en las reacciones que intervienen sólidos, una disminución del tamaño de partícula aumenta la velocidad de reacción. Asimismo, la geometría de la interfase es también muy importante en tales reacciones, ya que condicionará la evolución del área durante la reacción. A igualdad de otros factores, las partículas con geometría laminar reaccionarán rápidamente en contraste con las formas isométricas.

#### **1.7.2.3. EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN**

El efecto de la concentración en las reacciones heterogéneas se ve acentuado en condiciones extremas; es decir, a concentraciones muy bajas, se tiene una difusión

lenta y se dice que el proceso está controlado por la difusión. En el otro extremo, a concentraciones muy elevadas, la difusión se verifica más rápidamente y la reacción química es la etapa controlante del proceso.

## **1.8 OBJETIVOS**

### **1.8.1 OBJETIVO GENERAL**

Recuperación de oro contenido en ciertas partes usadas de los circuitos impresos de computadoras, mediante un proceso de lixiviación dinámica ácida.

### **1.8.2 OBJETIVOS PARTICULARES**

- Este proyecto tiene como primer objetivo particular lograr la caracterización exhaustiva de los circuitos impresos de las computadoras y estudiar la naturaleza de la reacción de lixiviación de los metales no nobles (níquel y cobre) que forman el sustrato metálico del oro.
- Estudiar la cinética de lixiviación de los metales no nobles (níquel y cobre) que forman el sustrato metálico del oro. Ello implica determinar los factores que afectan a la velocidad de lixiviación de dichos metales. Los efectos a evaluar son:
  - Concentración de ácido sulfúrico, presión de oxígeno, velocidad de agitación y temperatura; y de esta manera, calcular el orden de la reacción y la energía de activación del sistema; parámetros cinéticos de suma importancia para una aplicación industrial del proceso de recuperación de oro. Este objetivo incluye la caracterización de los productos obtenidos tanto acuosos como sólidos.

- Proponer, basándose en los resultados experimentales de la cinética de lixiviación, un proceso novedoso y óptimo de recuperación total de oro contenido en circuitos impresos de computadoras.
- Obtener oro metálico, listo para ser fundido y lingoteado; soluciones ricas de cobre y níquel listas para ser recuperadas y un sustrato polimérico limpio de metales, que potencialmente pueda ser reciclado.

## **CAPÍTULO II**

### **MATERIALES Y DESARROLLO EXPERIMENTAL**

#### **2.1. METODOLOGÍA**

##### **2.1.1 PROCESO PIROMETALÚRGICO**

En el presente trabajo se propone recuperar el oro contenido en la chatarra electrónica específicamente de circuitos impresos de computadoras. En primer lugar se realizó mediante un proceso pirometalúrgico, donde se utilizó un horno/mufla de la marca LINDBERG; la metodología comprendió realizar las siguientes etapas:

1. Recolección de los circuitos impresos (tarjetas de red) de computadora que sean representativas de diferentes generaciones de computadoras.
2. Caracterización por SEM-EDS de todas las partes que conforman los circuitos impresos.
3. Pre calentamiento del horno a 100° C.
4. Se colocó una malla dentro del horno/mufla, sobre la cual se va a colocar la tarjeta.
5. Permanencia en el horno por un periodo de tiempo total de 4 horas, a 450° C.

### 2.1.2 PROCESO CON SOLVENTES

Un segundo método propuesto para recuperar el oro contenido en los circuitos impresos fue empleando un procedimiento por solventes, en el cual se realizó la siguiente metodología:

1. Recolección de los circuitos impresos (tarjetas de red) de computadora que sean representativas de diferentes generaciones de computadoras.
2. Caracterización por SEM-EDS
3. Selección de las partes que contengan oro.
4. Corte de la tarjeta en pedazos de aproximadamente 1cm X 1cm. de largo y ancho respectivamente.
5. Las piezas cortadas fueron tratadas por un periodo de tiempo de 24 horas en distintos solventes, mencionados a continuación:

Benceno	Ácido Acético Glacial	Metanol Absoluto
Hexano	Dicloroetano	Ácido Sulfúrico
Tetracloruro	Agua Regia	Acetona
Cloroformo	Éter Dietílico	Fenil Sulfoxido
Alcohol Etílico	Tolueno	

5. Análisis por Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA).

### 2.1.3 PROCESO HIDROMETALÚRGICO (lixiviación dinámica ácida)

Finalmente se propuso un tercer método para recuperar el oro contenido en los circuitos impresos de computadora, empleando un proceso hidrometalúrgico, en un sistema  $O_2$ - $H_2SO_4^{2-}$ , mediante lixiviación dinámica. La metodología de trabajo de esta investigación comprendió realizar una serie de experimentos desarrollados en la siguiente secuencia:

1. Recolección de los circuitos impresos (tarjetas de red) de computadora que sean representativas de diferentes generaciones de computadoras.
2. Caracterización por SEM-EDS de todas las partes que conforman los circuitos impresos.
3. Selección de las partes que contengan oro.
4. Corte de las piezas seleccionadas conteniendo oro, de aproximadamente de 1cm X 1cm.
5. Estudio de la naturaleza de la reacción de lixiviación de metales en el sistema  $O_2$ - $H_2SO_4^{2-}$ .
6. Estudio de la cinética de lixiviación en el sistema  $O_2$ - $H_2SO_4^{2-}$ . Los efectos evaluados experimentalmente son los que se mencionan a continuación:
  - Velocidad de agitación
  - Temperatura
  - Concentración de  $H_2SO_4$
  - Presión  $O_2$
7. Análisis de resultados y propuesta del proceso óptimo de lixiviación de la chatarra electrónica.

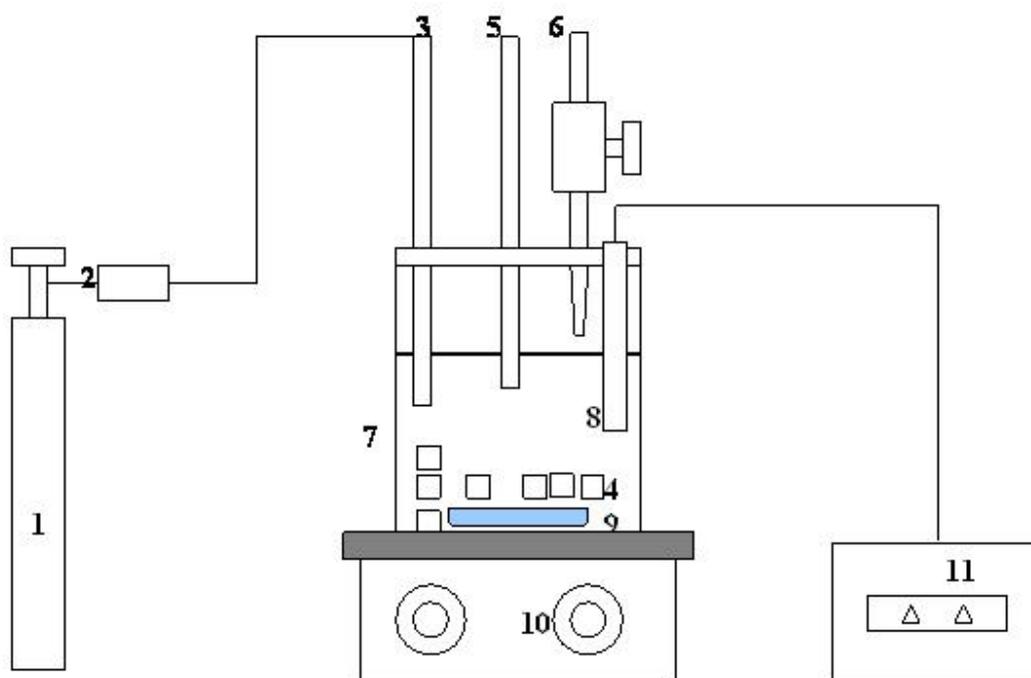
8. Obtención de oro metálico, listo para ser fundido y lingoteado; soluciones ricas de cobre y níquel, listas para ser recuperadas y un sustrato polimérico limpio de metales, que potencialmente puede ser también reciclado.

## **2.2. ESTUDIO DE LA LIXIVIACIÓN**

### **2.2.1. REACTOR**

Todos los experimentos de lixiviación se realizaron a presión atmosférica en un reactor de vidrio convencional de 500 mL de capacidad. El reactor se encuentra montado sobre un modular con plato de calentamiento y agitación magnética equipado con medidor de la velocidad de agitación y controlador de temperatura. El agitador es de acero recubierto con teflón de 3 cm de largo. Se implementó un sistema de medición continua de pH basado en un pH-metro, equipado con un electrodo de pH apto para operar en condiciones extremas de acidez y alcalinidad (rango de pH de 0-14).

La temperatura del sistema se controlaba por un termómetro sumergido en la solución, para las pruebas realizadas a temperatura ambiente. Para las pruebas realizadas a temperaturas elevadas el control se efectuaba mediante un termostato que controlaba y mantenía constante la temperatura del baño con tolerancias de  $\pm 0.5^\circ \text{C}$ . En la figura 2.1 se muestra el esquema del equipo utilizado.

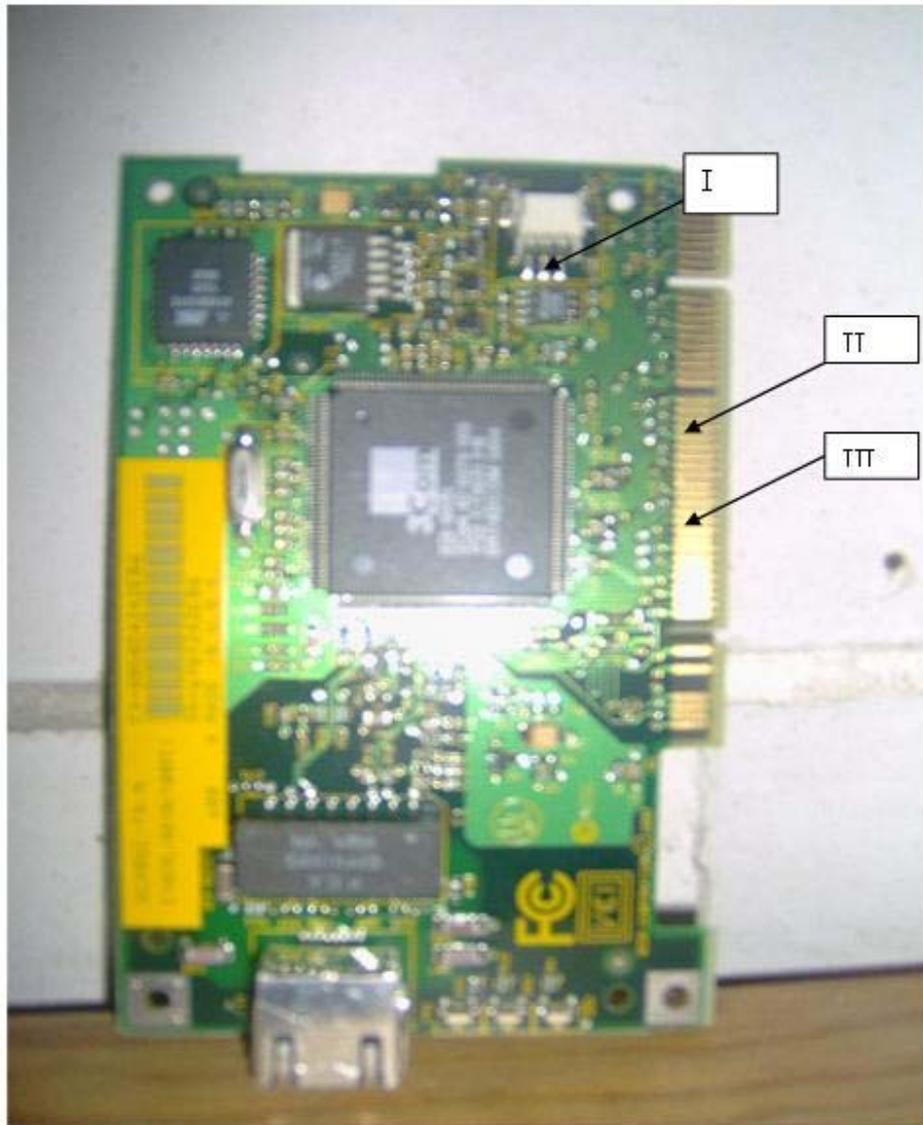


**Figura 2.1 Esquema del equipo utilizado en las pruebas de lixiviación dinámica ácida:** 1. Cilindro de oxígeno, 2. Manorreductor, 3. Difusor, 4. Chatarra electrónica, 5. Pipeta graduada para toma de muestras, 6. Bureta graduada, 7. Reactor de vidrio, 8. Electrodo de pH, 9. Agitador, 10. Modular con plato de calentamiento y agitación magnética, 11. pH-metro.

### 2.3 EXPERIMENTOS CON CHATARRA ELECTRÓNICA

Como ejemplo ilustrativo en la figura 2.2 se muestra una imagen general de un circuito impreso (placa de computadora) empleado en los estudios de lixiviación dinámica mediante el uso del sistema  $O_2 - H_2SO_4^{2-}$ . La placa fue exhaustivamente caracterizada por SEM-EDS.

Para el estudio se cortaron las partes doradas, zonas que según estudios por SEM-EDS contenían un mayor recubrimiento de oro. Estos recortes contenían mayoritariamente níquel, cobre y oro.

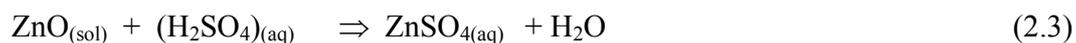
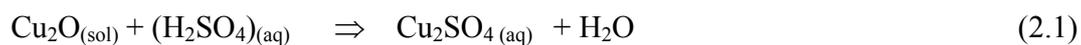


**Figura 2.2.** Imagen de un circuito impreso de computadora

En las zonas indicadas en la figura como I, II y III sobre la base polimérica, estudios realizados por Microscopía Electrónica de Barrido en conjunción con Microanálisis por Dispersión de Energías, revelan precisamente la presencia de níquel y cobre como sustrato del oro, metal que se encuentra como capa de los mismos metales.

### 2.3.1. OXÍGENO

El Oxígeno fue usado en los experimentos en presencia del ácido sulfúrico para la lixiviación del cobre, hierro y zinc, de acuerdo a las ecuaciones (2.1), (2.2) y (2.3) :



El oxígeno inyectado fue gas comprimido grado industrial de alta pureza, 99.995 % O<sub>2</sub> y el ácido sulfúrico fue de la marca J.T. BAKER con una pureza de 98.2 %.

## 2.4. TÉCNICAS EXPERIMENTALES DE CARACTERIZACIÓN

### 2.4.1. CARACTERIZACIÓN QUÍMICA

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



**Figura 2.3** Espectrofotómetro de Absorción Atómica, PERKIN- ELMER 2380

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

El circuito impreso de computadora (tarjeta electrónica) fue debidamente caracterizado, así como todos los sólidos obtenidos durante el estudio de la lixiviación dinámica ácida, por Microscopia Electrónica de Barrido y Microanálisis por Dispersión de Energía (SEM-EDS). Para llevar a efecto esto, se utilizó un Microscopio Electrónico de Barrido marca JEOL modelo JSM-6300, con una corriente de sonda de  $10^{-2}$  a  $10^{-5}$  Amperes y un voltaje de 2 a 30 kv para un alcance de 300000 ampliificaciones. El equipo esta provisto de un detector de estado sólido, lo que permite realizar microanálisis semicuantitativos por dispersión de energías (EDS).



**Figura 2.4.** Microscopio Electrónico de Barrido, JEOL-JSM 6300

La preparación de las probetas consistió en montar sobre cinta adhesiva de doble cara de grafito una pequeña cantidad de muestra y posteriormente ser recubiertas con una fina capa de carbono de aproximadamente 600 Å de espesor. De esta manera, se pudo realizar un examen exhaustivo de las muestras, destacándose su morfología, estructura y microanálisis químico de cada muestra.

## CAPÍTULO III

### RESULTADOS EXPERIMENTALES Y DISCUSIÓN

#### 3.1 RESULTADOS DEL TRATAMIENTO DE LA CHATARRA ELECTRÓNICA POR VÍA PIROMETALÚRGICA.

En la figura 3.1 se muestra la chatarra electrónica utilizada, la placa fue caracterizada por SEM-EDS, presentando resultados idénticos a la figura 2.2. La placa fue sometida a un tratamiento por vía pirometalúrgica, empleando para tal efecto un horno/mufla. La temperatura de trabajo fue de 450° C durante 4 horas. En la figura 3.2 se muestra la placa después del tratamiento pirometalúrgico. Puede observarse que la base polimérica y la parte metálica no se separan físicamente, al contrario el polímero al fundirse, se derrite sobre la parte metálica, por lo que los metales (Cu, Fe, Zn, Au) quedan prácticamente atrapados en el polímero.

De lo anterior puede deducirse que en tales condiciones el método pirometalúrgico no es un método viable para la recuperación de oro contenido en la chatarra electrónica, pues además de los pobres resultados obtenidos durante el proceso, se genera una gran cantidad de gases producidos por la quema del polímero.



**Figura 3.1.** Placa sin tratamiento.



**Figura 3.2.** Placa tratada.

### 3.2 RESULTADOS DEL TRATAMIENTO DE LA CHATARRA ELECTRÓNICA USANDO SOLVENTES.

Otra alternativa para recuperar el oro contenido en la chatarra electrónica (placas) fue usando diferentes tipos de solventes, los solventes usados fueron: benceno, ácido acético glacial, metanol absoluto, hexano, dicloroetano, tetracloruro, acetona, cloroformo, éter dietílico, dimetil sulfóxido, tolueno, piridina, alcohol etílico, ácido sulfúrico, agua regia. El tiempo de reacción fue de 24 horas para cada uno de los solventes usados individualmente, los solventes se usaron puros.

La finalidad de usar tales solventes fue intentar disolver la base polimérica de la placa conteniendo oro y otros metales. En la figura 3.3 se muestran los recortes de las placas, los cuales fueron sometidos a reacción con los diversos solventes, los recortes no muestran cambio alguno finalizado el tiempo de reacción, quedando en idénticas condiciones.



**Figura 3.3.** Recortes sometidos a diversos solventes.

Los resultados del tratamiento con solventes se muestra en la tabla 3.1 donde se destaca que tales solventes son incapaces de disolver la base polimérica, lo cual se confirma con la imagen 3.4 en donde puede observarse que la base polimérica no es afectada por ningún solvente, quedando en idénticas condiciones a las que aún no han sido tratadas, por tal vía.

**Tabla 3.1.** Solventes usados para la disolución de la placa polimérica.

Solvente	Ataque a la base polimérica	
	si	no
Benceno		x
Ácido acético glacial		x
Metanol absoluto		x
Hexano		x
Dicloroetano		x
Tetracloruro		x
Acetona		x
Cloroformo		x
Eter dietílico		x
Dimetil sulfóxido		x
Tolueno		x
Piridina		x
Alcohol etílico		x
Ácido sulfúrico		x
Agua regia		x



**Figura 3.4.** Imagen de los recortes de las placas de circuitos impresos: a) Antes del tratamiento, b) Después del tratamiento.

Por otra parte después del tratamiento por solventes únicamente el agua regia y el ácido sulfúrico fue capaz de disolver una mínima parte de la base metálica, específicamente se tuvieron en ambos casos, concentraciones de  $\text{Cu} = 1.99 \text{ ppm}$  y  $0.22 \text{ ppm}$  de  $\text{Fe}$ . Valores insignificantes, lo que nos permite concluir que el método de recuperación de oro contenido en la chatarra electrónica en las condiciones estudiadas no es una alternativa para tal efecto.

### **3.3 RESULTADOS DEL TRATAMIENTO DE LA CHATARRA ELECTRÓNICA POR VÍA HIDROMETALÚRGICA.**

Una tercera opción para recuperar el oro contenido en la chatarra electrónica (placas de circuitos impresos) fue la vía hidrometalúrgica. Usando para tal efecto un medio ácido oxidante, específicamente usando  $\text{H}_2\text{SO}_4$ . Teóricamente esperábamos una separación física entre los componentes dorados (oro) y la base polimérica, en el entendido de que podíamos disolver al  $\text{Cu}$ ,  $\text{Fe}$ ,  $\text{Zn}$  (metales que conforman la base metálica de la placa) pasarlos a una solución y posteriormente recuperar el oro en

forma sólida y la base polimérica también en forma sólida. Para comprobar nuestra teoría realizamos múltiples experimentos bajo ciertas condiciones experimentales.

A continuación se presentan las condiciones de uno de ellos.

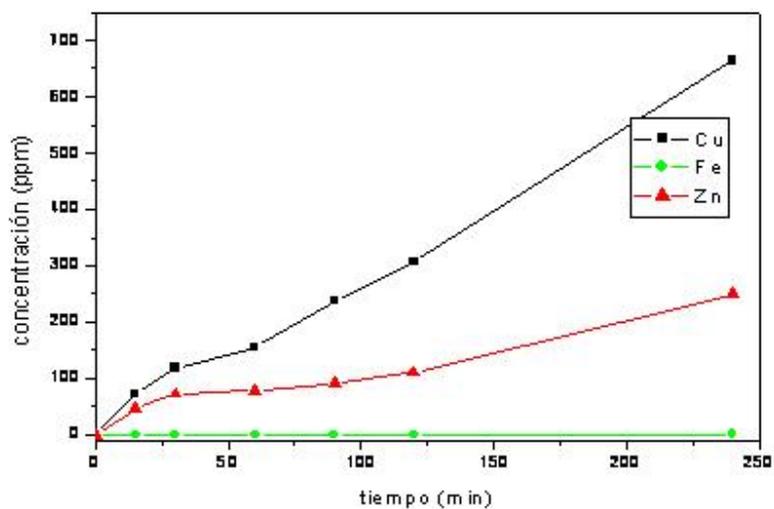
Masa de la muestra	11.58 g.
Volumen de solución	500 mL.
Temperatura	25° C
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	0.5 M.
Presión O <sub>2</sub>	1 atm.
Velocidad de agitación	750 <sup>-1</sup> min.
Tiempo de ataque total	240 min.

Los resultados obtenidos del experimento se muestran en la tabla 3.2, donde se presentan las concentraciones de cobre, hierro y zinc expresadas en ppm frente al tiempo, expresado en minutos.

La representación grafica de tales resultados se presenta en la figura 3.5, donde se muestra la evolución de la concentración de Cu, Fe y Zn, en función del tiempo de lixiviación

**Tabla 3.2.** Concentración de metales lixiviados en condiciones experimentales. 25° C, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, masa de la muestra 11.58 g, 500 mL, P o<sub>2</sub> 1 atm, velocidad de agitación 750 min<sup>-1</sup>, tiempo total de ataque de 240 min.

Tiempo (min)	[Cu] ppm	[Fe] ppm	[Zn] ppm
0	0	0	0
15	91	0.56	41
30	132	0.19	57
60	195	0.50	64
90	272	0.56	88
120	352	0.56	119
240	744	0.90	255



**Figura 3.5.** Representación gráfica de la evolución de la concentración de Cu, Fe y Zn en condiciones experimentales. 25° C, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, masa de la muestra 11.58 g, 500 mL, 25° C, P o<sub>2</sub> 1 atm, velocidad de agitación 750 min<sup>-1</sup>, tiempo total de ataque de 240 min.

Como puede observarse en la figura 3.5 tiene lugar un ataque preferente de Cu y Zn, permitiendo de esta manera comprobar nuestra teoría, referente a la separación física de la base polimérica respecto al recubrimiento de oro. Como puede observarse en la misma figura existe claramente una tendencia lineal de lixiviación para Cu y Zn siendo la lixiviación de hierro en menor grado lo cual se debe a la mínima existencia del metal en el circuito impreso. En cualquier caso, para los tres metales con tendencia ascendente por lo que es previsible que para mayores tiempos de ataque la concentración de tales metales en el líquido se incrementan permitiendo la total separación física entre la base polimérica y el sustrato de oro. El producto fue caracterizado por SEM-EDS, los resultados se muestran en la figura 3.6b confirmando que se trata de oro metálico.

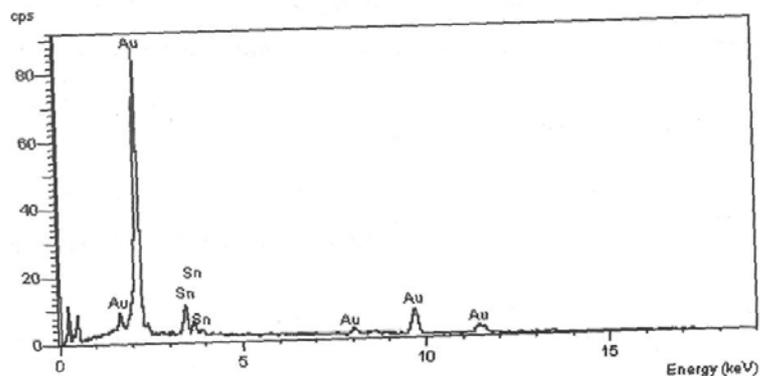
En la figura 3.6a se muestra una imagen general de los sólidos obtenidos después de la lixiviación en medio  $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-O}_2$ . Donde puede observarse que el sustrato de oro queda separado de la base polimérica; sin embargo, esta claro que para la separación completa, es necesario un mayor tiempo de ataque y un estudio cinético para determinar las condiciones óptimas de lixiviación y calcular los ordenes de reacción y la energía de activación del sistema. Estudio cinético que se presenta a continuación:



a)

**Figura 3.6.** Sólidos obtenidos después de la lixiviación en condiciones experimentales.

a) Oro metálico



b)

**Figura 3.6b.** Espectro realizado a los sólidos obtenidos.

## ESTUDIO CINÉTICO DE LIXIVIACIÓN

A fin de determinar los principales parámetros cinéticos (tales como orden de reacción y energía de activación) que intervienen en la reacción de lixiviación de Cu, Fe, Zn, se realizaron una serie de experimentos modificando una variable y manteniendo los demás parámetros constantes.

Los parámetros estudiados fueron:

Presión parcial de oxígeno

Concentración de  $H_2SO_4$

Temperatura

Velocidad de agitación

### 3.3.1 EFECTO DE LA PRESIÓN PARCIAL DE OXÍGENO

El primer efecto evaluado fue la presión parcial de oxígeno, parámetro variable y manteniendo los demás parámetros constantes. Las condiciones experimentales se muestran a continuación:

Parámetro variable:

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

Parámetros constantes:

Masa de la muestra	11.58 g.
Volumen de solución	500 mL
Temperatura	25° C
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	0.5 M
Velocidad de agitación	750 min <sup>-1</sup>

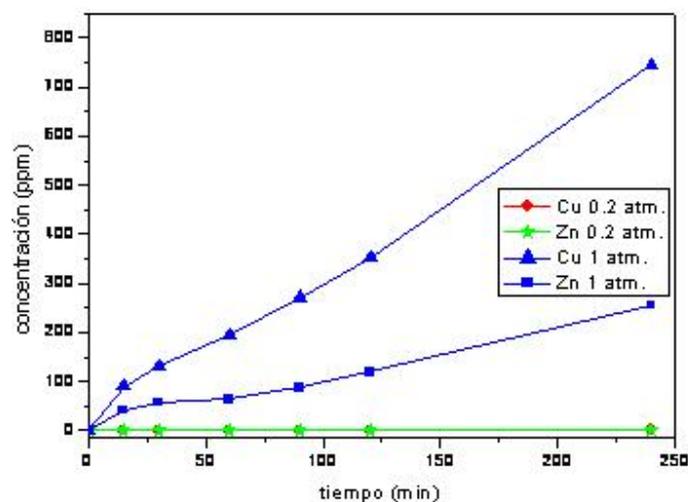
Para obtener la presión de 0.2 atmósferas, se inyectó aire y para obtener la presión de 1 atmósfera se inyectó oxígeno grado industrial de alta pureza.

Durante toda la reacción de lixiviación, se mantuvo constante la concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, mediante el control estricto del valor de pH, adicionando el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> necesario. La inyección de O<sub>2</sub> fue realizada mediante un difusor, al seno de la solución lixivante usando en el presente caso aire (0.2 atm.) y oxígeno puro (1 atm).

Los resultados obtenidos, para las presiones estudiadas se muestran en la tabla 3.3 donde se representa el tiempo expresado en minutos, la concentración de Cu, la concentración de Fe y la concentración de Zn, expresados en ppm. La representación gráfica de tales resultados se muestra en la figura 3.7, graficando el tiempo (min) versus la concentración de cada elemento (ppm). No se representa la concentración de Fe, dadas las bajas concentraciones del metal, consecuencia de su mínima existencia en el circuito impreso.

**Tabla 3.3.** Concentración de metales lixiviados. Efecto presión parcial de oxígeno  $P_{O_2} = 0.2$  y  $1$  atm.  $25^\circ C$ ,  $H_2SO_4$   $0.5$  M, masa de la muestra  $11.58$  g,  $500$  mL,  $25^\circ C$ ,  $P_{O_2}$   $1$  atm, velocidad de agitación  $750$   $min^{-1}$ , tiempo total de ataque de  $240$  min.

Tiempo (min)	[Cu] ppm		[Fe] ppm		[Zn] ppm	
	0.2 atm	1 atm.	0.2 atm	1 atm.	0.2 atm	1 atm.
0	0	0	0	0	0	0
15	0.49	91	2	0.56	0.57	41
30	0.57	132	2.51	0.19	0.58	57
60	0.82	195	3.35	0.50	0.64	64
90	1.21	272	3.49	0.56	0.73	88
120	1.33	352	3.74	0.56	0.82	119
240	2.40	744	4.12	0.90	1.31	255



**Figura 3.7.** Representación gráfica de la concentración de metales lixiviados. Presión parcial de oxígeno  $0.2$  atm y  $1$  atm.  $25^\circ C$ ,  $H_2SO_4$   $0.5$  M, masa de la muestra  $11.58$  g,  $500$  mL,  $25^\circ C$ ,  $P_{O_2}$   $1$  atm, velocidad de agitación  $750$   $min^{-1}$ , tiempo total de ataque de  $240$  min.

Como puede observarse en el caso de la presión de aire de 0.2 atm, durante los primeros 30 minutos, la concentración de los metales en la solución es muy baja, siendo el hierro el metal que presenta una mayor velocidad de reacción; de tal manera, que al máximo tiempo de ataque, (240 min) la concentración de Fe alcanza un valor de 4.12 ppm, la concentración de Cu un valor de 2.4 y de 1.31 ppm para el Zn, valores francamente muy bajos. La chatarra electrónica tratada fue analizada, al final de tiempo de ataque, por SEM-EDS y no presenta ninguna, aparente, alteración importante, por lo que puede decirse que en tales condiciones experimentales la lixiviación de Fe, Cu y Zn es baja, lo que no permite, la separación física de oro con respecto a la base polimérica.

Por otra parte en el caso del estudio empleando una presión parcial de 1 atm, los resultados son bastante distintos tal como puede observarse en la tabla 3.3 y en la figura 3.7 donde se demuestra que la lixiviación de Cu y Zn es muy importante, teniendo en 60 minutos de reacción una concentración de [Cu] en la solución lixivante de 195 ppm y de 64 ppm para la concentración de [Zn], la concentración de hierro es muy baja y se atribuye a que en las partes seleccionadas en la chatarra electrónica prácticamente no hay hierro, tal como se ha mostrado en el apartado la caracterización de la chatarra. La velocidad de lixiviación de Cu y Zn continúa linealmente, hasta alcanzar el máximo tiempo de reacción, en el presente estudio, que es de 240 min; donde la concentración de cobre en la solución es de 744 ppm y de 255 ppm para el Zinc. Es importante señalar que en las presentes condiciones ( $P = 1$  atm) se observa el desprendimiento de las partes doradas de la base polimérica. Tales partículas fueron analizadas por SEM-EDS como se muestra en la figura 3.6c, los resultados de tales estudios nos demuestran que tales partes doradas, en realidad se trata de oro metálico, como única especie presente. Se ha calculado una constante experimental de velocidad ( $K_{exp}$ ) para cada metal y para cada elemento, la constante fue calculada por regresión lineal, tomando en cuenta la concentración de cada metal lixiviado en función del tiempo de reacción. Las constantes experimentales son las que se muestran en la tabla 3.4.

**Tabla 3.4.** Constantes experimentales, en función de la presión parcial de oxígeno.

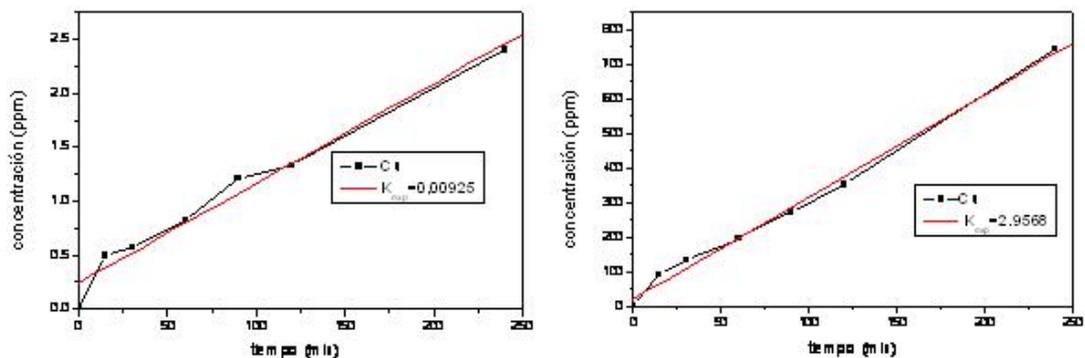
	Presión 0.2 atm		Presión 1 atm	
	Cu	Zn	Cu	Zn
$K_{exp} (\text{min}^{-1})$	0.00925	0.00337	2.9568	0.9821

En la figura 3.8 se representa el tiempo expresado en minutos frente a la concentración de cobre, para 0.2 atm y 1 atm.

Por regresión lineal de los valores graficados, se ha encontrado la  $K_{exp}$ , siendo de  $K_{exp} = 0.00925 \text{ min}^{-1}$  y de  $K_{exp} = 2.9568 \text{ min}^{-1}$  para 0.2 atm. y 1 atm. respectivamente, puede notarse claramente la influencia de la concentración de oxígeno sobre la velocidad de la reacción de lixiviación del Cu.

Por otra parte, en la figura 3.9 se representa el tiempo expresado en minutos frente a la concentración de zinc para 0.2 atm y 1 atm. Así mismo, por regresión lineal de los valores graficados, se ha encontrado la  $K_{exp}$ , siendo de  $K_{exp} = 0.00337 \text{ min}^{-1}$  y de  $K_{exp} = 0.9821 \text{ min}^{-1}$  para 0.2 atm y 1 atm, respectivamente, como en el caso del cobre, puede notarse la influencia de la presión de oxígeno sobre la velocidad de la reacción de lixiviación del Zn.

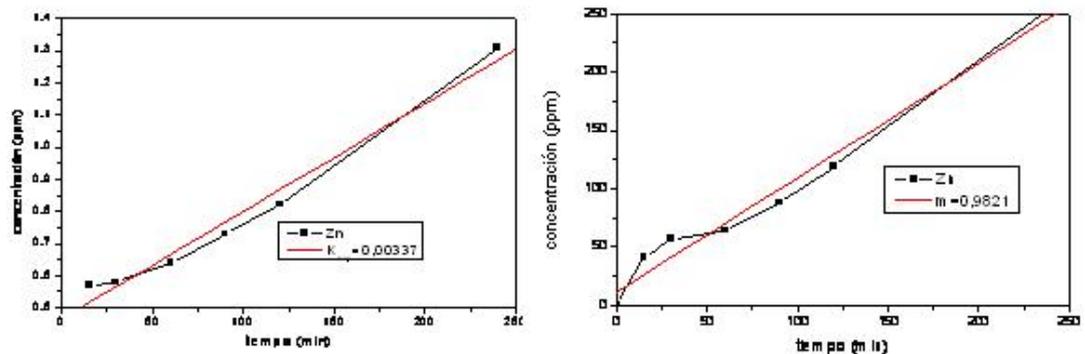
Para calcular el orden cinético de la reacción de lixiviación de Cu y Zn, en las condiciones de trabajo preestablecidas, es necesario encontrar la dependencia lineal del logaritmo de  $K_{exp}$  respecto al logaritmo de las concentraciones de oxígeno. En las tablas 3.5, 3.6 y figuras 3.10 y 3.11 se representa en forma logarítmica la dependencia de  $K_{exp}$  frente a la  $P_{O_2}$ ; el orden de reacción es de  $n = 3.58$  y de  $n = 3.49$  para el cobre y zinc respectivamente. Puede notarse que cuando se obtiene una mayor concentración, al máximo tiempo de lixiviación estudiado (240 min), en realidad ambos metales son afectados de manera similar por la concentración de oxígeno, tal como lo demuestran los órdenes de reacción calculados.



a)  $K_{exp} = 0.00925 \text{ min}^{-1}$

b)  $K_{exp} = 2.9568 \text{ min}^{-1}$

Figura 3.8. Representación gráfica de las  $K_{exp}$  para cobre: a) 0.2 atm y b) 1 atm.



a)  $K_{exp} = 0.00337 \text{ min}^{-1}$

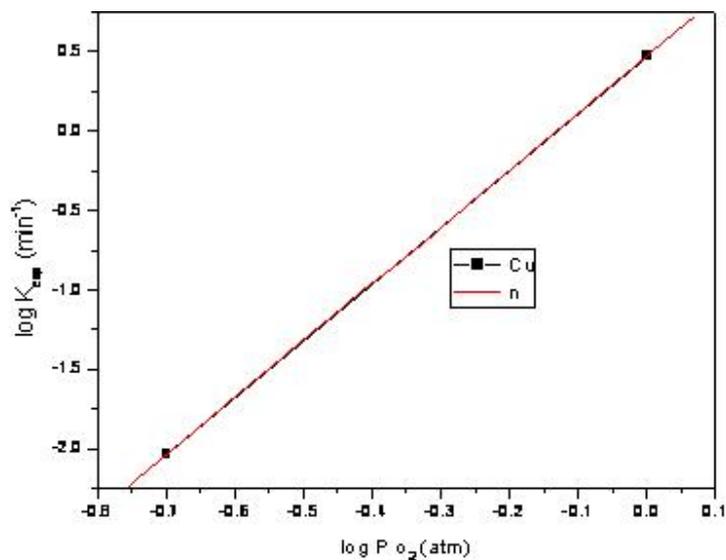
b)  $K_{exp} = 0.9821 \text{ min}^{-1}$

Figura 3.9. Representación gráfica de  $K_{exp}$  para zinc: a) 0.2 atm y b) 1 atm.

Al graficar el logaritmo de la constante experimental de velocidad ( $K_{\text{exp}}$ ) versus el logaritmo de la concentración de oxígeno, obtenemos una línea recta que representa el orden de reacción para cada metal.

**Tabla 3.5.** Dependencia de  $K_{\text{exp}}$  frente a la  $P_{\text{O}_2}$ , para el cobre

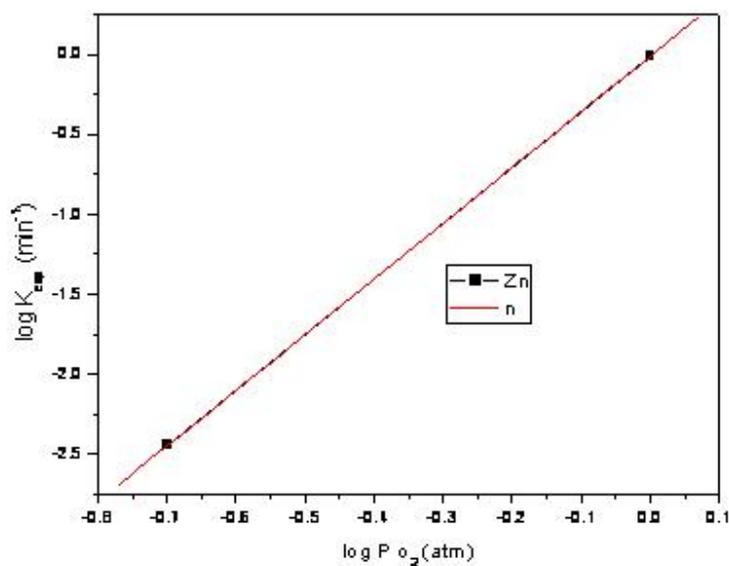
$[P_{\text{O}_2}]$ (atm)	$\log [P_{\text{O}_2}]$ (atm)	$K_{\text{exp}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\log K_{\text{exp}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
0.2	-0.6989	0.00925	-2.0338
1	0	2.9568	0.4708



**Figura 3.10.** Representación gráfica de la dependencia de la  $K_{\text{exp}}$  frente a la  $P_{\text{O}_2}$  para el cobre. Orden de reacción,  $n = 3.58363$

**Tabla 3.6.** Dependencia de  $K_{exp}$  frente a la  $P_{O_2}$ , para el zinc.

$[P_{O_2}]$ (atm)	$\log [P_{O_2}]$ (atm)	$K_{exp}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\log K_{exp}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
0.2	-0.6989	0.00356	-2.4485
1	0	0.9821	-0.00784



**Figura 3.11.** Representación gráfica de la dependencia de la  $K_{exp}$  frente a la  $P_{O_2}$  para el zinc. Orden de reacción,  $n = 3.49214$

### 3.3.1 EFECTO DE LA CONCENTRACIÓN DE H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>

El siguiente efecto en ser evaluado fue la concentración de ácido sulfúrico, parámetro variable y manteniendo los demás parámetros constantes. Las condiciones experimentales del estudio fueron:

Parámetro variable:

[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]                                    **0.125 M, 0.25 M, 0.5 M, 1.0 M**

Parámetros constantes:

Masa de la muestra:                    11.58 g

Volumen de solución:                500 mL

Temperatura:                            25° C

Velocidad de agitación:            750 min<sup>-1</sup>

Presión parcial de oxígeno:      1 atm.

Las concentraciones de ácido a las distintas molaridades estudiadas se mantuvieron estables mediante el monitoreo constante y la medición del pH de la solución de lixiviación y mediante la adición de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> necesario para mantener la concentración inicial constante de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>.

Los resultados obtenidos se muestran en las tablas 3.7 a 3.10 donde se representa el tiempo expresado en minutos y las concentraciones para los distintos metales Cu, Fe, Zn expresadas en ppm. La representación gráfica de tales resultados se muestra en las figuras 3.12 a 3.15, mostrando el tiempo (min) versus la concentración de cada elemento (ppm). Como puede observarse a la más baja concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (0.125 M), la velocidad de lixiviación de Cu, Fe y Zn es muy baja, alcanzando valores de 62 ppm, 0.42 ppm y de 2.90 ppm para cobre, hierro y zinc respectivamente a un tiempo de reacción de 240 min. Los recortes del circuito impreso no muestran un

cambio significativo bajo tales condiciones lo cual no permite una separación física del metal respecto a la base polimérica.

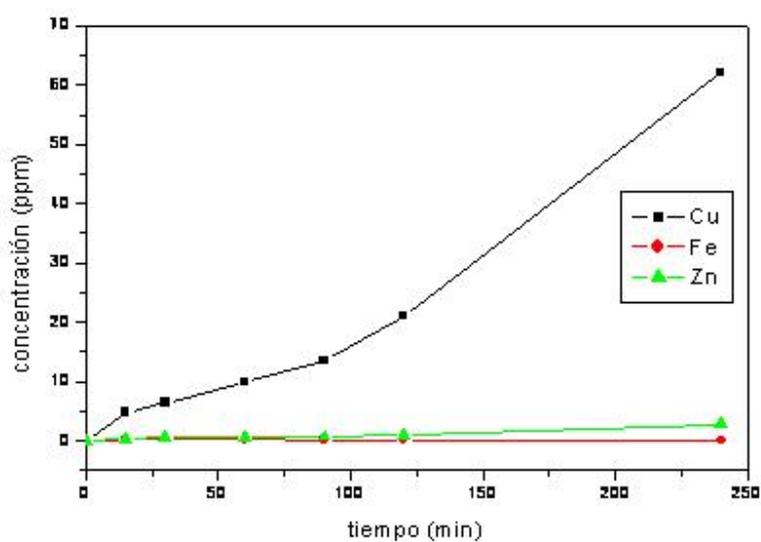
Por otra parte para concentraciones iguales o superiores a 0.25 M de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se obtienen excelentes resultados, alcanzando valores de 980 ppm para el cobre, 0.56 ppm para el hierro (dado el mínimo % del elemento en las partes seleccionadas) y de 200 ppm para el zinc, a un tiempo de ataque de 240 min. Valores similares se obtienen al incrementar la concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$ .

En la figura 3.16 se muestra la representación gráfica de las ppm lixiviadas de cobre en función del tiempo para cada  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$  ensayada, de tal representación se ha calculado por regresión lineal de dichos valores la constante experimental de velocidad ( $K_{\text{exp}}$ ) para cada concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  estudiada. En la tabla 3.11 y figura 3.17 se representa el logaritmo de la  $K_{\text{exp}}$  frente al logaritmo de las distintas concentraciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  estudiadas, de tales valores se ha calculado el orden de reacción, dando un valor de  $n \approx 0$ . No se ha considerado, para el cálculo en el valor mas bajo de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  (0.125 M) pues en tales condiciones de lixiviación, es francamente muy baja.

Por otra parte en la figura 3.18 se muestra la representación gráfica de las ppm lixiviadas de zinc, en función del tiempo, para cada concentración de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  ensayada, de tal representación se ha calculado por regresión lineal de dichos valores la constante experimental de velocidad ( $K_{\text{exp}}$ ) para las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico estudiadas. En la tabla 3.12 y figura 3.19, se representa el logaritmo de las distintas  $[\text{H}_2\text{SO}_4]$ , de tales valores se ha calculado un orden de reacción, dando un valor de  $n \approx 0$ . Igual que en el caso del cobre, no se ha considerado el valor de 0.125 M  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , pues prácticamente, a tal valor, no existe una considerable disolución de los metales.

**Tabla 3.7.** Partes por millón lixiviadas en función de la concentración de ácido sulfúrico.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.125 M, 25° C, 500 mL,  $\text{P O}_2$  1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750  $\text{min}^{-1}$ .

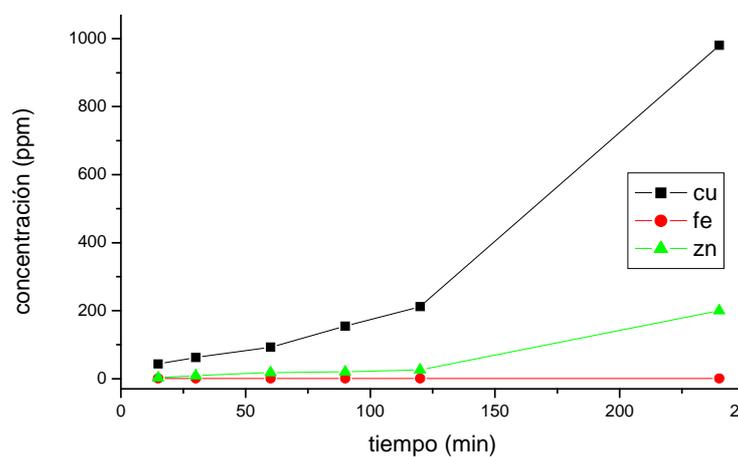
Tiempo (min)	[Cu] Ppm	[Fe] ppm	[Zn] ppm
0	0	0	0
15	4.8	0.10	0.30
30	6.5	0.15	0.64
60	10	0.20	0.70
90	13.5	0.20	0.78
120	21	0.30	0.95
240	62	0.42	2.90



**Figura 3.12.** Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la concentración de ácido sulfúrico.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.125 M, 25° C, 500 mL,  $\text{P O}_2$  1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750  $\text{min}^{-1}$ .

**Tabla 3.8.** Partes por millón lixiviadas en función de la concentración de ácido sulfúrico.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M, 25° C, 500 mL,  $\text{P O}_2$  1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750  $\text{min}^{-1}$ .

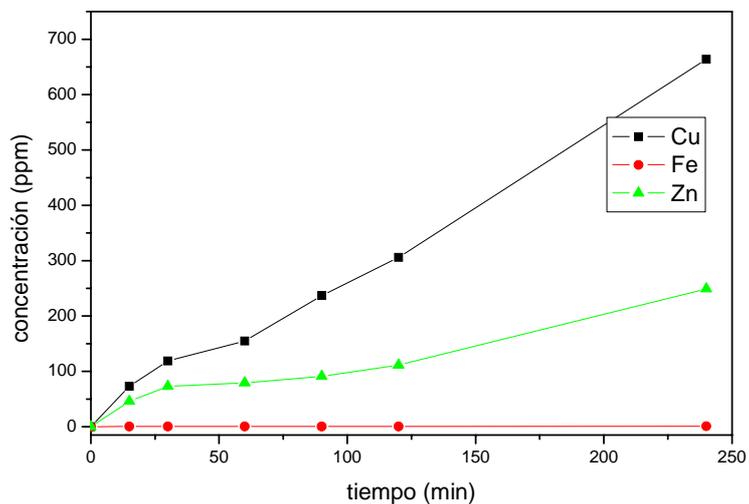
Tiempo (min)	[Cu] Ppm	[Fe] ppm	[Zn] ppm
0	0	0	0
15	43	0.22	3
30	62	0.28	9
60	93	0.32	18
90	154	0.40	20
120	212	0.47	26
240	980	0.56	200



**Figura. 3.13.** Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la concentración de ácido sulfúrico.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.25 M, 25° C, 500 mL,  $\text{P O}_2$  1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750  $\text{min}^{-1}$ .

**Tabla 3.9.** Partes por millón lixiviadas en función de la concentración de ácido sulfúrico.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, 25 °C, 500 mL,  $\text{P}_{\text{O}_2}$  1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750  $\text{min}^{-1}$ .

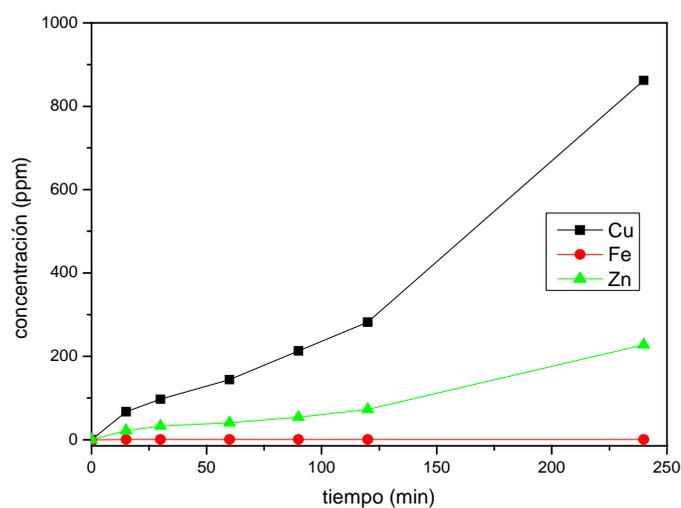
Tiempo (min)	[Cu] Ppm	[Fe] ppm	[Zn] ppm
0	0	0	0
15	91	0.16	41
30	132	0.19	57
60	195	0.50	64
90	272	0.56	88
120	352	0.56	119
240	744	0.90	255



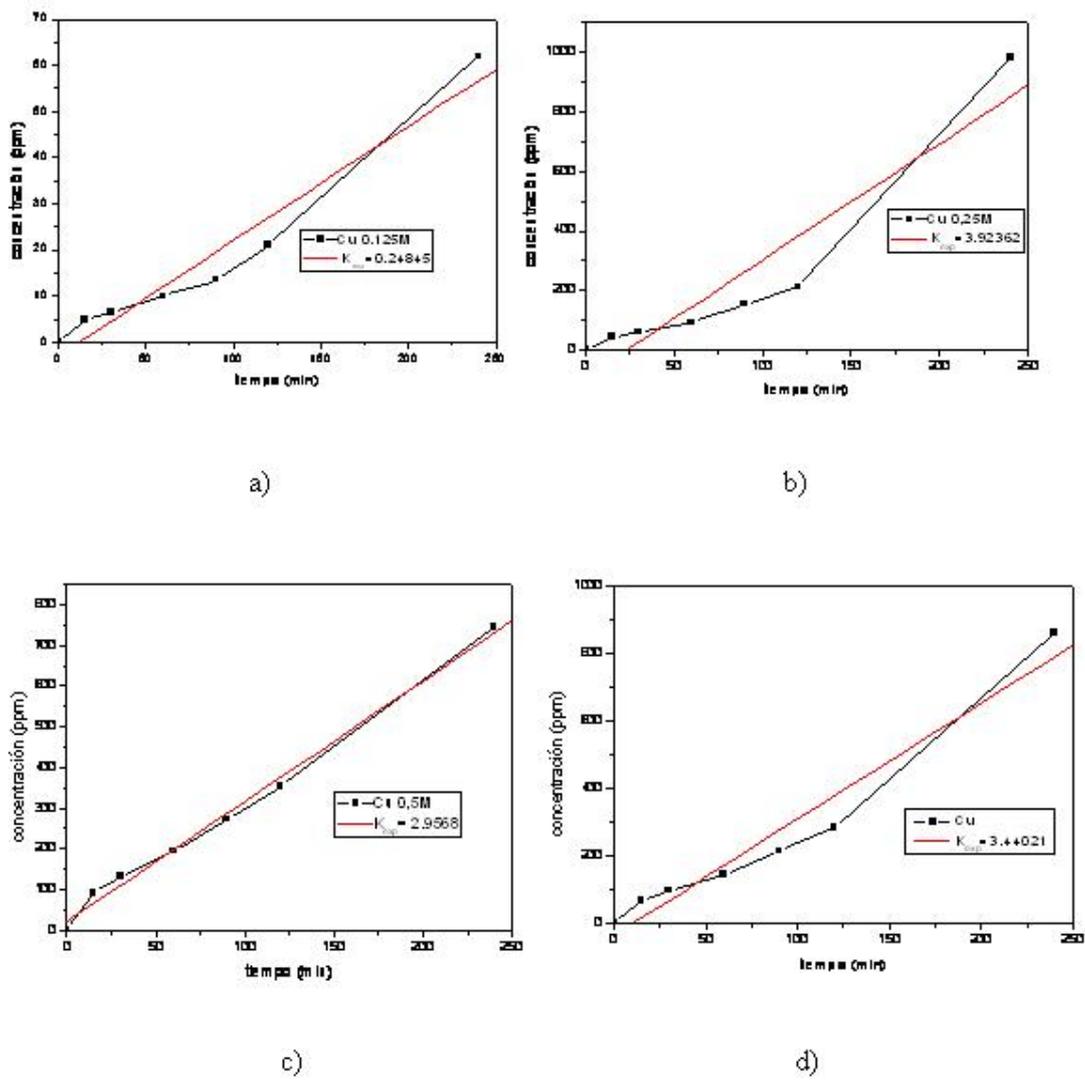
**Figura 3.14.** Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la concentración de ácido sulfúrico.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, 25° C, 500 mL,  $\text{P}_{\text{O}_2}$  1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750  $\text{min}^{-1}$ .

**Tabla 3.10.** Partes por millón lixiviadas en función de la concentración de ácido sulfúrico.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, 25° C, 500 mL, P  $\text{o}_2$  1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750  $\text{min}^{-1}$ .

Tiempo (min)	[Cu] Ppm	[Fe] ppm	[Zn] ppm
0	0	0	0
15	67	0.38	22
30	97	0.40	33
60	144	0.48	41
90	213	0.49	54
120	282	0.52	72.5
240	862	0.55	227.5



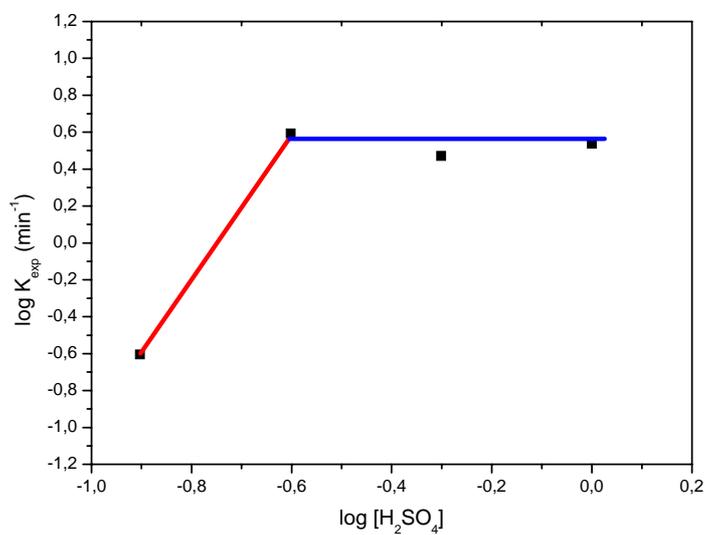
**Figura 3.15.** Representación gráfica de las Partes por millón lixiviadas en función de la concentración de ácido sulfúrico.  $\text{H}_2\text{SO}_4$  1 M, 25° C, 500 mL, P  $\text{o}_2$  1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750  $\text{min}^{-1}$ .



**Figura 3.16.** Representación gráfica de las  $K_{exp}$  para el cobre a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico: a) 0.125 M, b) 0.25 M, c) 0.5 M y d) 1.0 M.

**Tabla 3.11.** Dependencia de  $K_{\text{exp}}$  frente a la concentración de ácido sulfúrico. Para el cobre.

$K_{\text{exp}}$ Cu ( $\text{min}^{-1}$ )	$\log K_{\text{exp}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	$\log [\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)
0.24845	-0.60476	0.125	-0.90308
3.9236	0.59368	0.25	-0.60205
2.9568	0.47082	0.5	-0.30102
3.44021	0.53658	1	0



**Figura 3.17.** Dependencia de  $K_{\text{exp}}$  frente a la concentración de ácido sulfúrico, para el cobre.

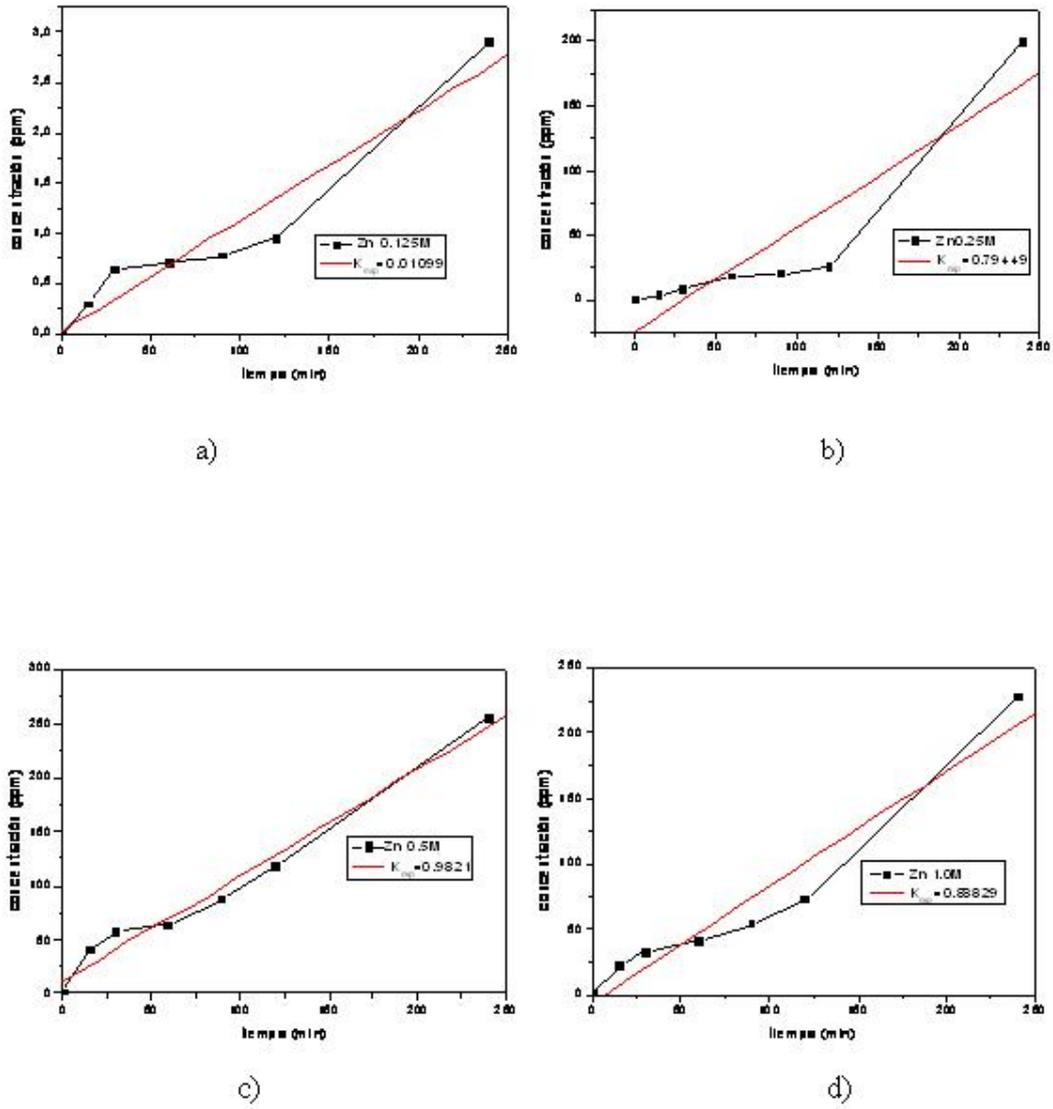
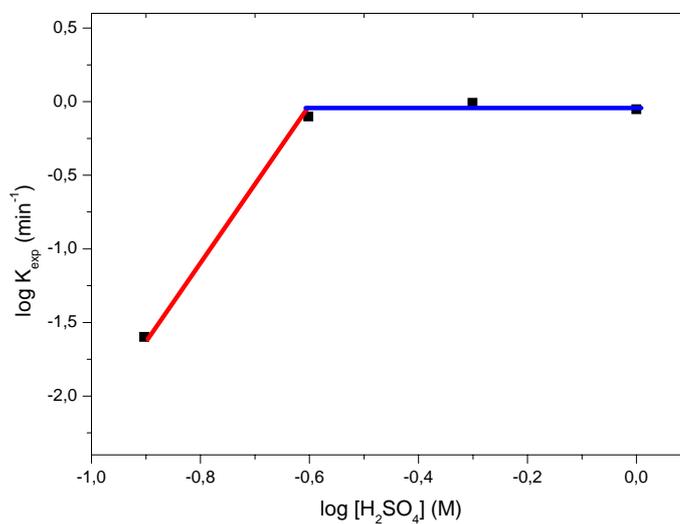


Figura 3.18. Representación gráfica de las  $K_{exp}$  para el zinc a diferentes concentraciones de ácido sulfúrico: a) 0.125 M b) 0.25 M c) 0.5 M y d) 1 M.

**Tabla 3.12.** Dependencia de  $K_{\text{exp}}$  frente a la concentración de ácido sulfúrico, para el zinc.

$K_{\text{exp}}$ Cu ( $\text{min}^{-1}$ )	$\log K_{\text{exp}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$[\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)	$\log [\text{H}_2\text{SO}_4]$ (M)
0.01099	-1.9590	0.125	-0.90308
0.79449	-0.0999	0.25	-0.60205
0.9821	-0.0078	0.5	-0.30102
0.88829	-0.0514	1	0



**Figura 3.19.** Dependencia de  $K_{\text{exp}}$  frente a la concentración de ácido sulfúrico, para el cobre.



Puede observarse como al incrementar la temperatura, la velocidad de lixiviación para el Cu, Fe y Zn se incrementan notoriamente. Así, para la mínima temperatura de trabajo, 15° C, y para el máximo tiempo de lixiviación ( $t = 240$  min) del presente estudio, la concentración de cobre es de 8.81 ppm, incrementándose hasta 1840 ppm para la máxima temperatura estudiada, 50° C a igual tiempo de lixiviación. Por otra parte la lixiviación del Zn también es favorecida por la temperatura, pues para 15° C y  $t = 240$  min, la concentración de dicho metal es de 132.5 ppm incrementándose hasta 220 ppm, para 50° C y  $t = 240$  min. La concentración del Fe es de 1.40 ppm para la temperatura de 15° C. Puede observarse que el efecto de la temperatura sobre la velocidad de lixiviación del cobre es mayor respecto al zinc y probablemente se deba a que la lixiviación sea selectiva y se ataque primero al cobre y enseguida al zinc.

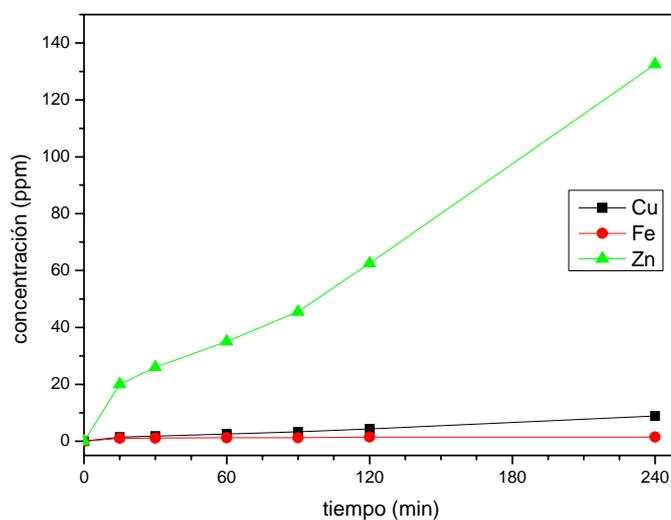
En la figura 3.24 se representa el tiempo expresado en minutos frente a la concentración de cobre, para las 4 temperaturas estudiadas. Por regresión lineal de los valores graficados, se ha calculado la  $K_{exp}$ , siendo de:  $K_{exp} = 0.03425, 2.9568, 5.54026$  y  $7.98005 \text{ min}^{-1}$  para 15, 25, 40 y 50° C respectivamente.

La energía de activación del sistema para el cobre, fue calculada de acuerdo a la ecuación de Arrhenius, mostrada en el capítulo anterior.

En la tabla 3.17 se presentan los valores de las  $K_{exp}$  de velocidad en función de la temperatura. La representación gráfica de los valores de  $\ln K_{exp}$  frente a  $1/T$ , mostrada en la figura 3.25 da una línea recta de pendiente negativa cuyo valor es  $-E_a/R$ , obteniéndose finalmente el valor de la energía de activación del sistema, para cobre, de  $E_a = 104.2 \text{ KJ/mol}$  desde  $T = 15^\circ \text{ C}$  a  $T = 50^\circ \text{ C}$ . Este valor confirma el marcado efecto de la temperatura sobre la velocidad de lixiviación del cobre, lo que se traduce en un elevado valor de la energía de activación de dicha reacción. El obtener un valor superior a 40 KJ/mol permite confirmar que la etapa controlante de la velocidad de lixiviación del cobre es la reacción química.

**Tabla 3.13.** Partes por millón lixiviadas en función de la temperatura. 15° C, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, P o<sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min<sup>-1</sup>.

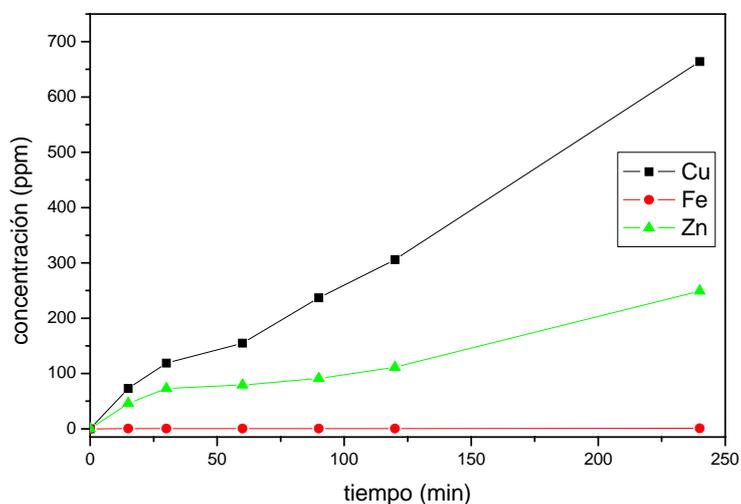
Tiempo (min)	[Cu] Ppm	[Fe] ppm	[Zn] ppm
0	0	0	0
15	1.45	1.04	20
30	1.76	1.05	26
60	2.45	1.20	35
90	3.30	1.20	45.5
120	4.28	1.40	62.5
240	8.81	1.40	132.5



**Figura 3.20.** Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la temperatura. 15° C, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, P o<sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.179 g, velocidad de agitación 750 min<sup>-1</sup>.

**Tabla 3.14.** Partes por millón lixiviadas en función de la temperatura. 25° C, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, P<sub>o2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min<sup>-1</sup>.

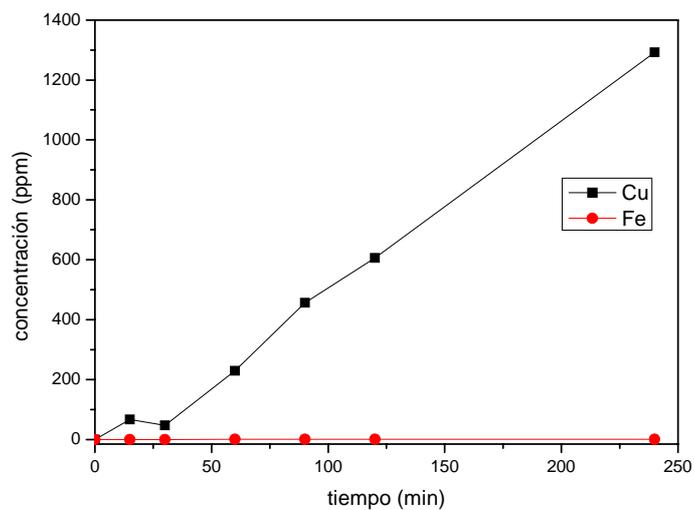
Tiempo min	[Cu] Ppm	[Fe] ppm	[Zn] ppm
0	0	0	0
15	91	0.36	41
30	132	0.49	57
60	195	0.50	64
90	272	0.56	88
120	352	0.56	119
240	744	0.90	255



**Figura 3.21.** Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la temperatura. 25° C, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, P<sub>o2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min<sup>-1</sup>.

**Tabla 3.15.** Partes por millón lixiviadas en función de la temperatura. 40° C, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, P<sub>o2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min<sup>-1</sup>.

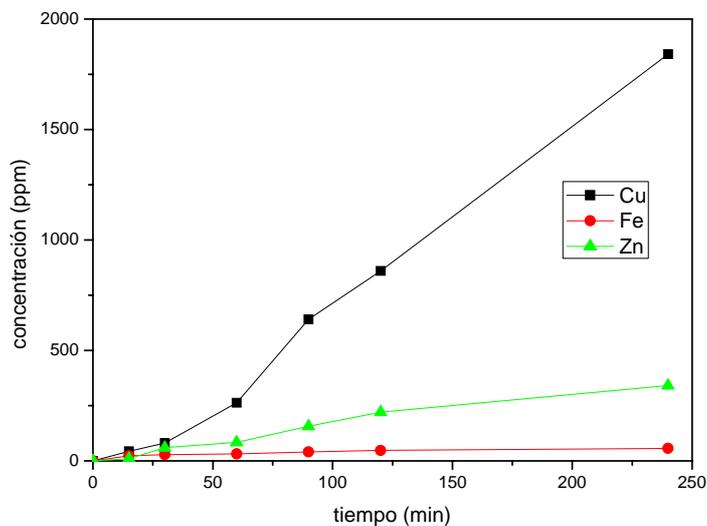
Tiempo min	[Cu] Ppm	[Fe] ppm	[Zn] ppm
0	0	0	-
15	67	0.24	-
30	47	0.31	-
60	229	0.37	-
90	456	0.49	-
120	606	0.63	-
240	1292	1.05	-



**Figura 3.22.** Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la temperatura. 40° C, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, P<sub>o2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min<sup>-1</sup>.

**Tabla 3.16.** Partes por millón lixiviadas en función de la temperatura. **50° C**, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.25 M, 500 mL, P o<sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min<sup>-1</sup>.

Tiempo (min)	[Cu] Ppm	[Fe] ppm	[Zn] ppm
0	0	0	0
15	43	0.22	10
30	81	0.28	60
60	263	0.32	83
90	640	0.40	156
120	860	0.47	220
240	1840	0.56	340



**Figura 3.23.** Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la temperatura. **50° C**, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, 500 mL, P o<sub>2</sub> 1 atm, masa de la muestra 11.58 g, velocidad de agitación 750 min<sup>-1</sup>.

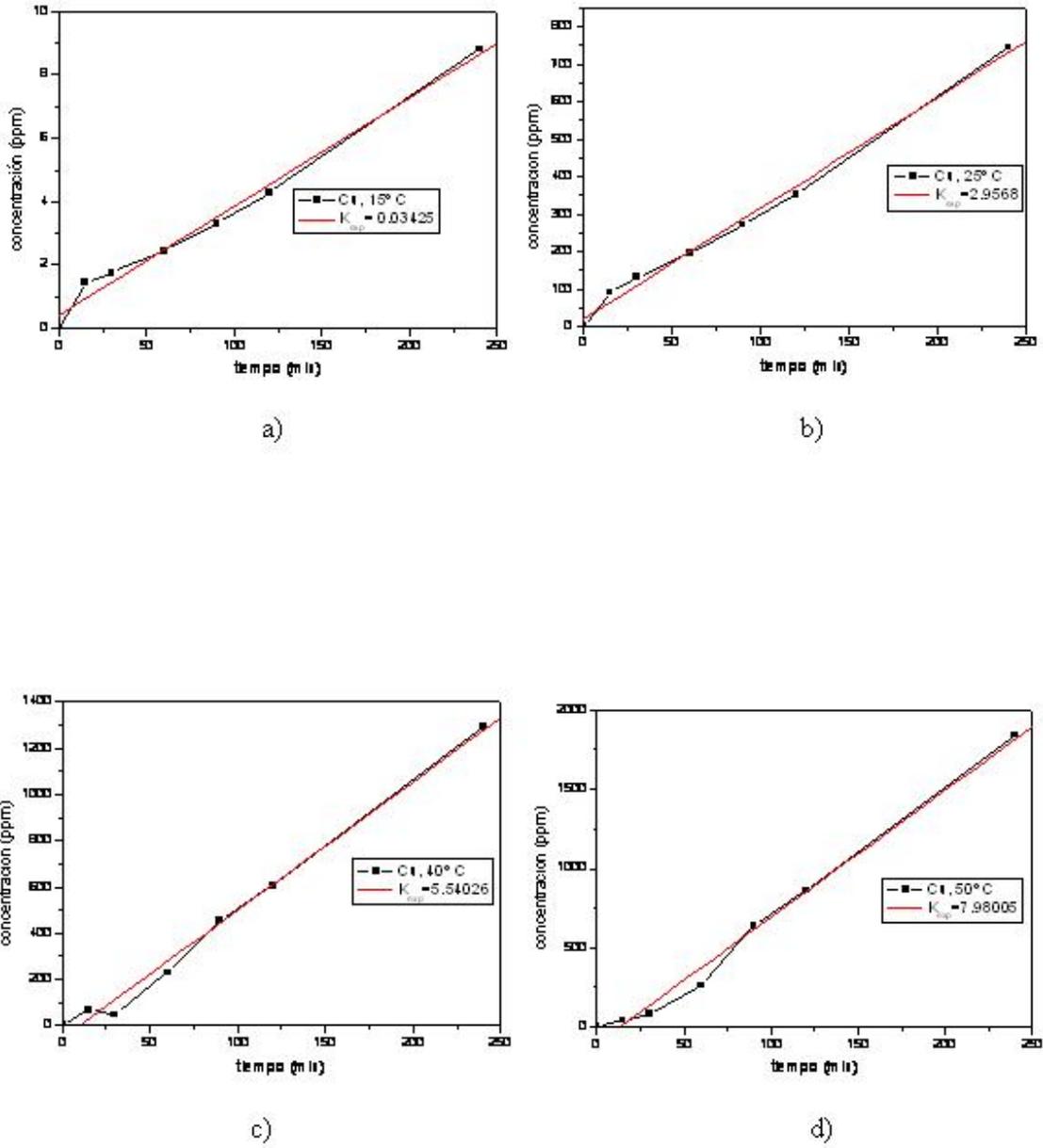
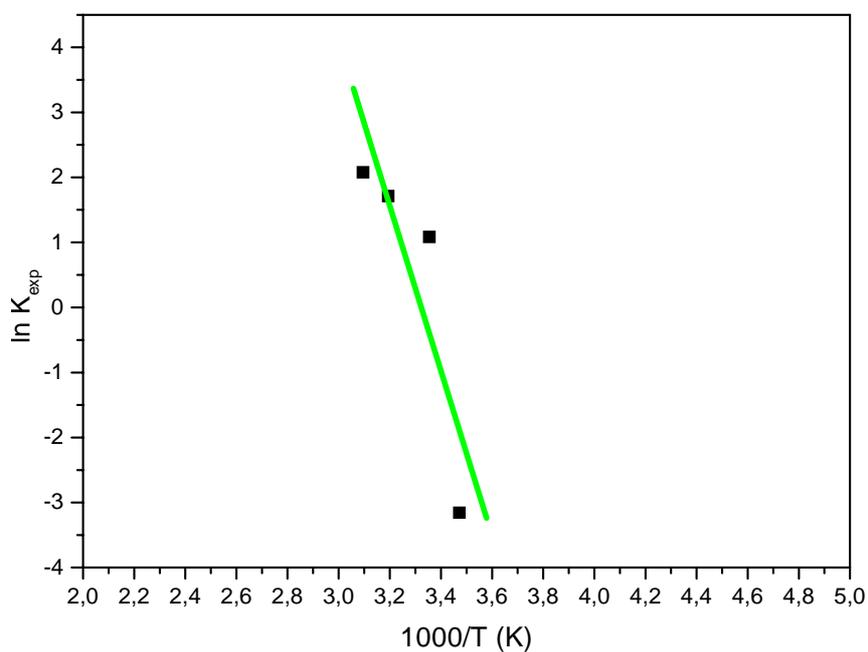


Figura 3.24. Gráficas de las  $K_{exp}$  para cobre: a) 15° C, b) 25° C, c) 40° C y d) 50° C.

**Tabla 3.17.** Dependencia de la  $K_{exp}$  frente a la temperatura. Para el cobre.

$K_{exp}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\ln K_{exp}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	T (K)	1000/T (K)
0.03425	-3.1582	288	3.472
2.9568	1.0841	298	3.355
5.54026	1.7120	313	3.194
7.98005	2.0769	323	3.095



**Figura 3.25.** Representación gráfica de la dependencia de la  $K_{exp}$  frente a la temperatura. Para el cobre,  $E_a = 104.2$  KJ

En la figura 3.26 se representa el tiempo expresado en minutos frente a la concentración de zinc, para 3 temperaturas estudiadas, para la temperatura de 40° C no se pudieron obtener los datos, por problemas técnicos. Por regresión lineal de los valores graficados, se ha encontrado la  $K_{exp}$ , siendo de  $K_{exp}=0.5165$ , 0.9821 y 1.47155 para 15, 25 y 50° C, respectivamente.

La energía de activación del sistema, para el zinc, fue calculada de acuerdo a la ecuación de Arrhenius S. en la tabla 3.18 se presentan los valores de las constantes experimentales de velocidad para el Zn en función de la temperatura. La representación gráfica de  $\ln K_{exp}$  frente a  $1/T$ , mostrada en la figura 3.27 da una línea recta de pendiente negativa cuyo valor es  $-E_a/R$ , permitiendo calcular fácilmente la energía de activación, en tal caso para el zinc, la  $E_a = 21.36$  KJ/mol desde  $T = 15^\circ$  C a  $T = 50^\circ$  C.

Este valor indica una cierta influencia de la temperatura sobre la lixiviación del zinc, en las condiciones estudiadas y que es probable que en tales condiciones se lleve a cabo una lixiviación preferencial en primer lugar para el cobre y enseguida para el Zn. En cualquier caso el valor de la energía de activación para el zinc indica que la reacción de lixiviación del zinc, se lleva a cabo probablemente mediante un control mixto.

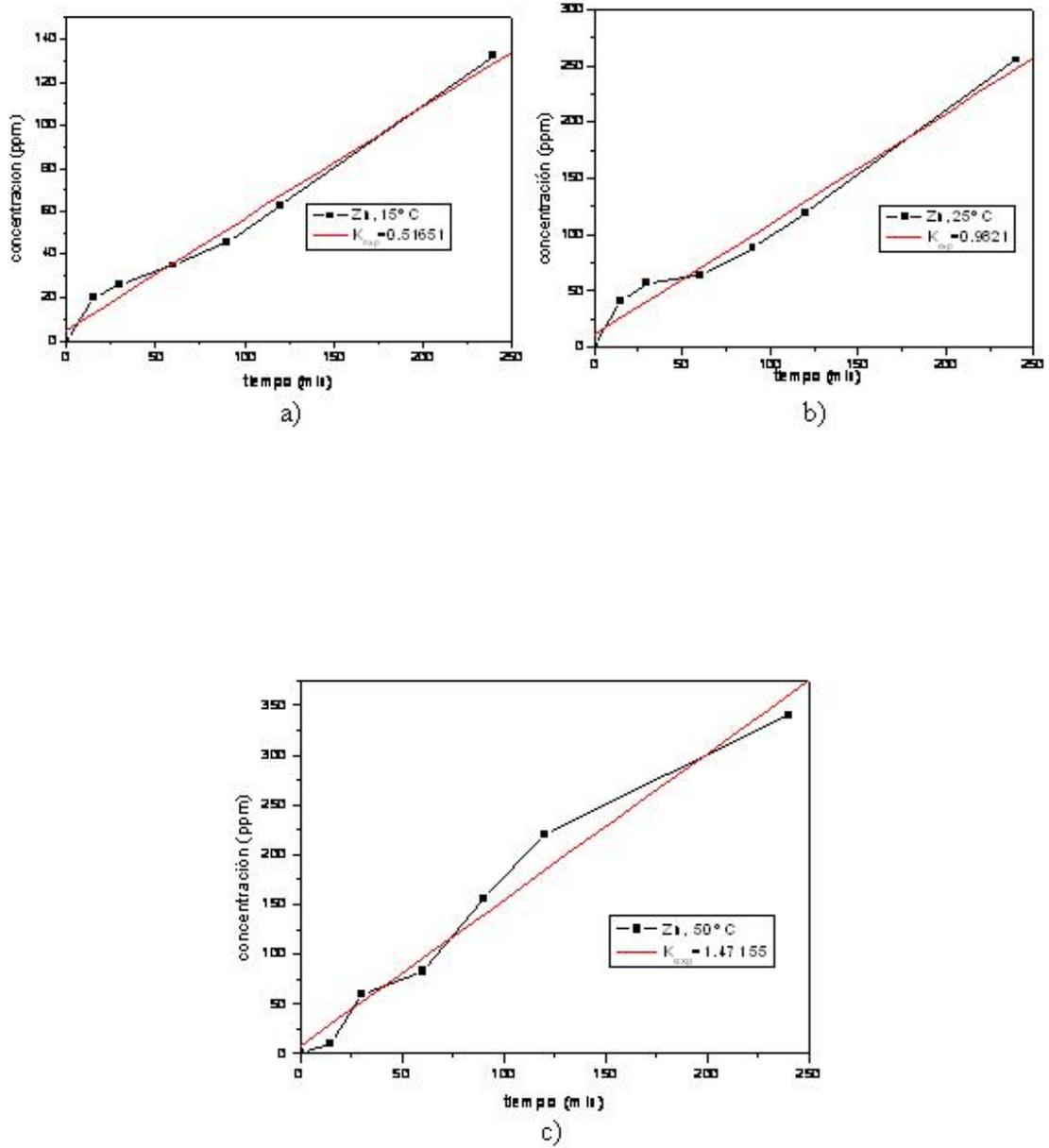
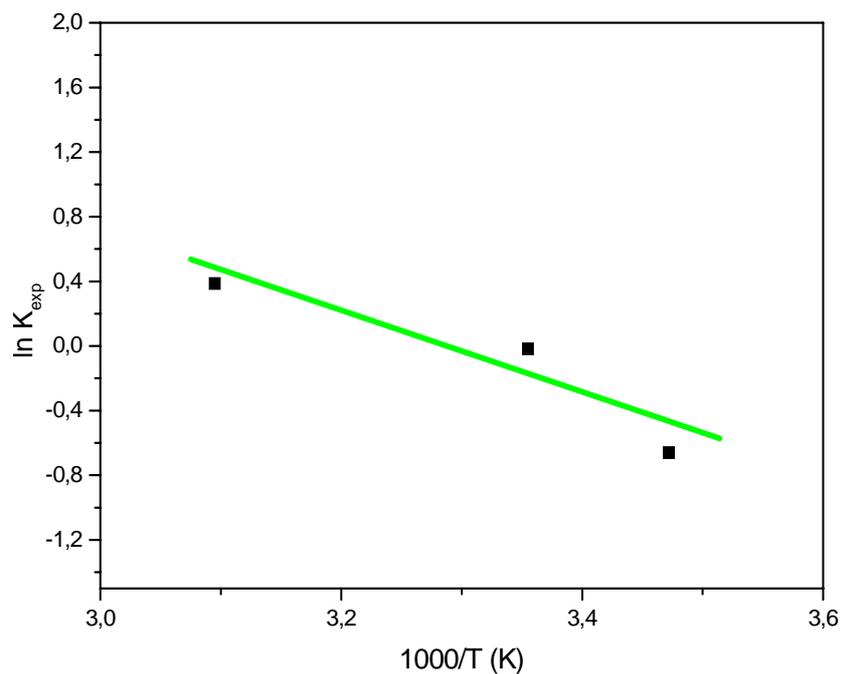


Figura 3.26. Representación gráfica de las  $K_{exp}$  para el zinc: a) 15° C, b) 25° C, c) 50° C

**Tabla 3.18.** Dependencia de la  $K_{\text{exp}}$  frente a la temperatura, para el zinc.

$K_{\text{exp}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\ln K_{\text{exp}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	T (K)	1000/T (K)
0.5165	-0.6606	288	3.472
0.9821	-0.0180	298	3.355
1.47155	0.3863	323	3.095

**Figura 3.27.** Representación gráfica de la dependencia de  $K_{\text{exp}}$  frente a la temperatura, para el zinc  
 $E_a = 21.36$

### 3.3.4 EFECTO DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

Se realizaron diversos experimentos de lixiviación dinámica ácida con oxígeno, variando únicamente la velocidad de agitación y manteniendo los demás parámetros constantes. Los intervalos de agitación de trabajo son mostrados a continuación así como, las condiciones de trabajo del sistema en estudio.

Parámetro variable:

**Velocidad de agitación: 250 min<sup>-1</sup>, 500 min<sup>-1</sup>, 750 min<sup>-1</sup>, 900 min<sup>-1</sup>**

Parámetros constantes

Masa de la muestra: 11.58 g

Volumen de solución: 500 mL

Temperatura: 25° C

[H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>]: 0.5 M

Presión parcial de oxígeno: 1 atm.

Al igual que en los efectos anteriores, el pH se mantuvo constante mediante el monitoreo constante de la reacción, utilizando un pH-metro y adicionando el ácido sulfúrico necesario.

Los resultados obtenidos en los experimentos para las distintas velocidades de agitación se muestran en las figuras 3.28 a 3.31 y en las tablas 3.19 a 3.22 donde se han representado las concentraciones expresadas en ppm frente al tiempo expresado en minutos de ataque para la diferentes velocidades de agitación estudiadas, en éstas, se especifica el tiempo en que se tomaron las muestras y la concentración de los metales.

De las tablas 3.20, 3.21 y 3.22 y para las gráficas 3.29, 3.30 y 3.31 puede observarse, como la velocidad de agitación, prácticamente no tiene influencia sobre la velocidad de lixiviación de los metales, Cu, Fe y Zn; cuando se alcanzan velocidades de 500  $\text{min}^{-1}$  y superiores.

Ahora bien para la mínima velocidad de agitación estudiada, 250  $\text{min}^{-1}$ , la velocidad de lixiviación para los 3 metales mencionados, se ve que disminuye, sin embargo tal efecto debe atribuirse a que la chatarra electrónica, en tales condiciones, prácticamente no tenía movimiento físico y en consecuencia el  $\text{H}_2\text{SO}_4$  y el oxígeno no la atacaban adecuadamente; sin embargo, una vez alcanzada la velocidad crítica de agitación, 500  $\text{min}^{-1}$ , un incremento en tal velocidad no afecta a la velocidad global de la reacción de lixiviación del Cu, Fe, Zn.

Pues para 500  $\text{min}^{-1}$ , a un tiempo de ataque de 240 minutos, se tiene una concentración de Cu = 704 ppm, Fe = 0.75 ppm y Zn = 252 ppm, y para 900  $\text{min}^{-1}$  a un idéntico tiempo de ataque se tiene una concentración de Cu = 684 ppm, Fe = 0.68 ppm y Zn = 249 ppm, lo que confirma lo indicado anteriormente.

En la figura 3.32 se representa el tiempo expresado en minutos frente a la concentración de cobre para las 4 velocidades de agitación estudiadas. Por regresión lineal de dichos valores, se ha calculado la  $K_{\text{exp}}$ , siendo de:  $K_{\text{exp}} = 0.09955$ , 2.80313, 2.9558 y 2.6497 para 250, 500, 750 y 900  $\text{min}^{-1}$ , respectivamente. Puede notarse como para velocidades de agitación igual o superiores a 500  $\text{min}^{-1}$ , la velocidad de lixiviación del cobre es independiente de la velocidad de agitación.

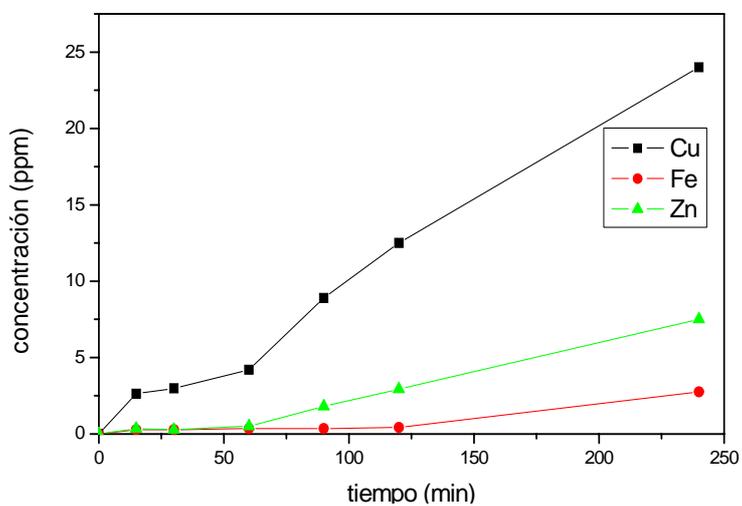
En la tabla 3.23 y en la figura 3.33 se muestra representada la  $K_{\text{exp}}$  frente a las velocidades de agitación estudiadas, donde puede confirmarse la independencia de la velocidad de lixiviación del cobre frente a la velocidad de agitación, para velocidades iguales o superiores a 500  $\text{min}^{-1}$ .

En la figura 3.34 se representa el tiempo expresado en minutos frente a la concentración de zinc para las 4 velocidades de agitación en estudio. Como en todos los casos previos, por regresión lineal de dichos valores, se ha calculado la  $K_{exp}$ , siendo de  $K_{exp} = 0.03195, 0.95045, 0.9821$  y  $1.00852 \text{ min}^{-1}$ , respectivamente. Puede observar, al igual que en el caso del cobre, que para velocidades de agitación igual o superiores a  $500 \text{ min}^{-1}$  la velocidad de lixiviación del zinc es independiente de la velocidad de agitación.

En la tabla 3.24 y en la figura 3.35 se representa la  $K_{exp}$  frente a las velocidades de lixiviación del zinc frente a la velocidad de agitación, para velocidades iguales o superiores a  $500 \text{ min}^{-1}$ .

**Tabla 3.19.** Partes por millón lixiviadas en función de la velocidad de agitación.  $250 \text{ min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M,  $25^\circ \text{C}$ , 500 mL,  $\text{P O}_2$  1 atm, masa de la muestra 11.58 g.

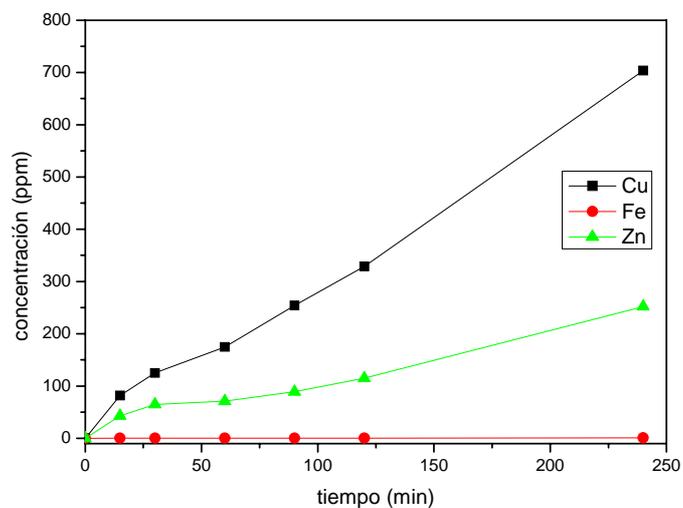
Tiempo (min)	[Cu] ppm	[Fe] ppm	[Zn] ppm
0	0	0	0
15	2.64	0.29	0.25
30	2.98	0.28	0.29
60	4.21	0.35	0.51
90	8.90	0.35	1.80
120	12.50	0.42	2.94
240	24	2.76	7.50



**Figura 3.28.** Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la velocidad de agitación.  $250 \text{ min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M,  $25^\circ \text{C}$ , 500 mL,  $\text{P O}_2$  1 atm, masa de la muestra 11.58 g.

**Tabla 3.20.** Partes por millón lixiviadas en función de la velocidad de agitación.  $500 \text{ min}^{-1}$ ,  $25^\circ \text{ C}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, 500 mL,  $\text{P o}_2$  1 atm, masa de la muestra 11.58 g.

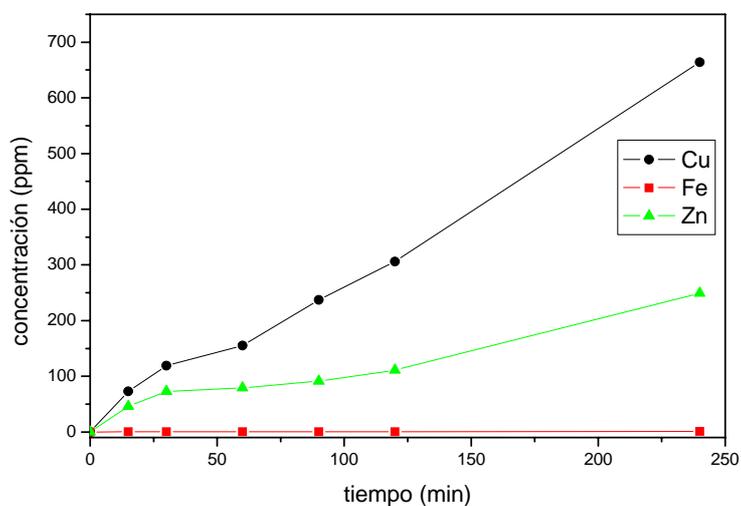
Tiempo min	[Cu] ppm	[Fe] ppm	[Zn] ppm
0	0	0	0
15	82	0.27	43
30	125	0.42	65
60	175	0.45	71
90	254	0.45	89
120	329	0.45	115
240	704	0.75	252



**Figura 3.29.** Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la velocidad de agitación.  $500 \text{ min}^{-1}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M,  $25^\circ \text{ C}$ , 500 mL,  $\text{P o}_2$  1 atm, masa de la muestra 11.58 g.

**Tabla 3.21.** Partes por millón lixiviadas en función de la velocidad de agitación.  $750 \text{ min}^{-1}$ ,  $25^\circ \text{ C}$ ,  $0.5 \text{ M}$ ,  $500 \text{ mL}$ ,  $\text{P o}_2 \text{ 1 atm}$ , masa de la muestra  $11.58 \text{ g}$ .

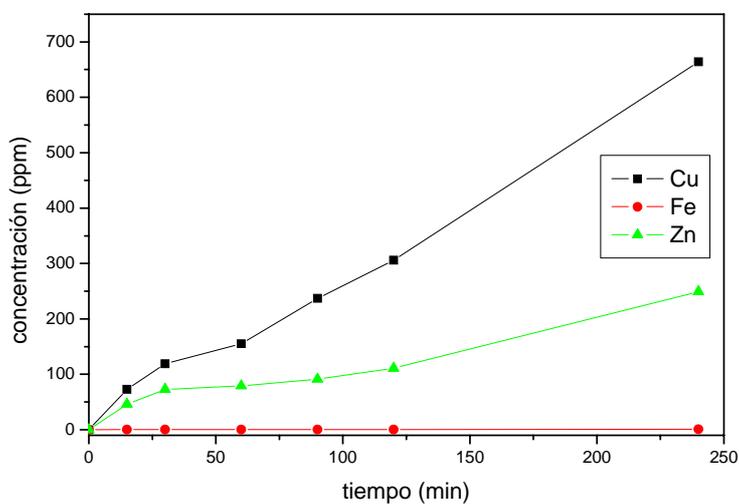
Tiempo min	[Cu] ppm	[Fe] ppm	[Zn] ppm
0	0	0	0
15	91	0.19	41
30	132	0.50	57
60	195	0.56	64
90	272	0.56	88
120	352	0.56	119
240	744	0.90	255



**Figura 3.30.** Representación gráfica de las Partes por millón lixiviadas en función de velocidad agitación.  $750 \text{ min}^{-1}$ ,  $25^\circ \text{ C}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4 \text{ 0.5 M}$ ,  $500 \text{ mL}$ ,  $\text{P o}_2 \text{ 1 atm}$ , masa de la muestra  $11.58 \text{ g}$ .

**Tabla 3.22.** Partes por millón lixiviadas en función de la velocidad de agitación.  $900 \text{ min}^{-1}$ ,  $25^\circ \text{ C}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, 500 mL, masa de la muestra 11.58 g.

Tiempo (min)	[Cu] ppm	[Fe] ppm	[Zn] ppm
0	0	0	0
15	73	0.35	46
30	119	0.35	73
60	155	0.35	79
90	237	0.35	91
120	306	0.35	111
240	664	0.60	249



**Figura 3.31.** Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas en función de la velocidad de agitación.  $900 \text{ min}^{-1}$ ,  $25^\circ \text{ C}$ ,  $\text{H}_2\text{SO}_4$  0.5 M, 500 mL, masa de la muestra 11.58 g.

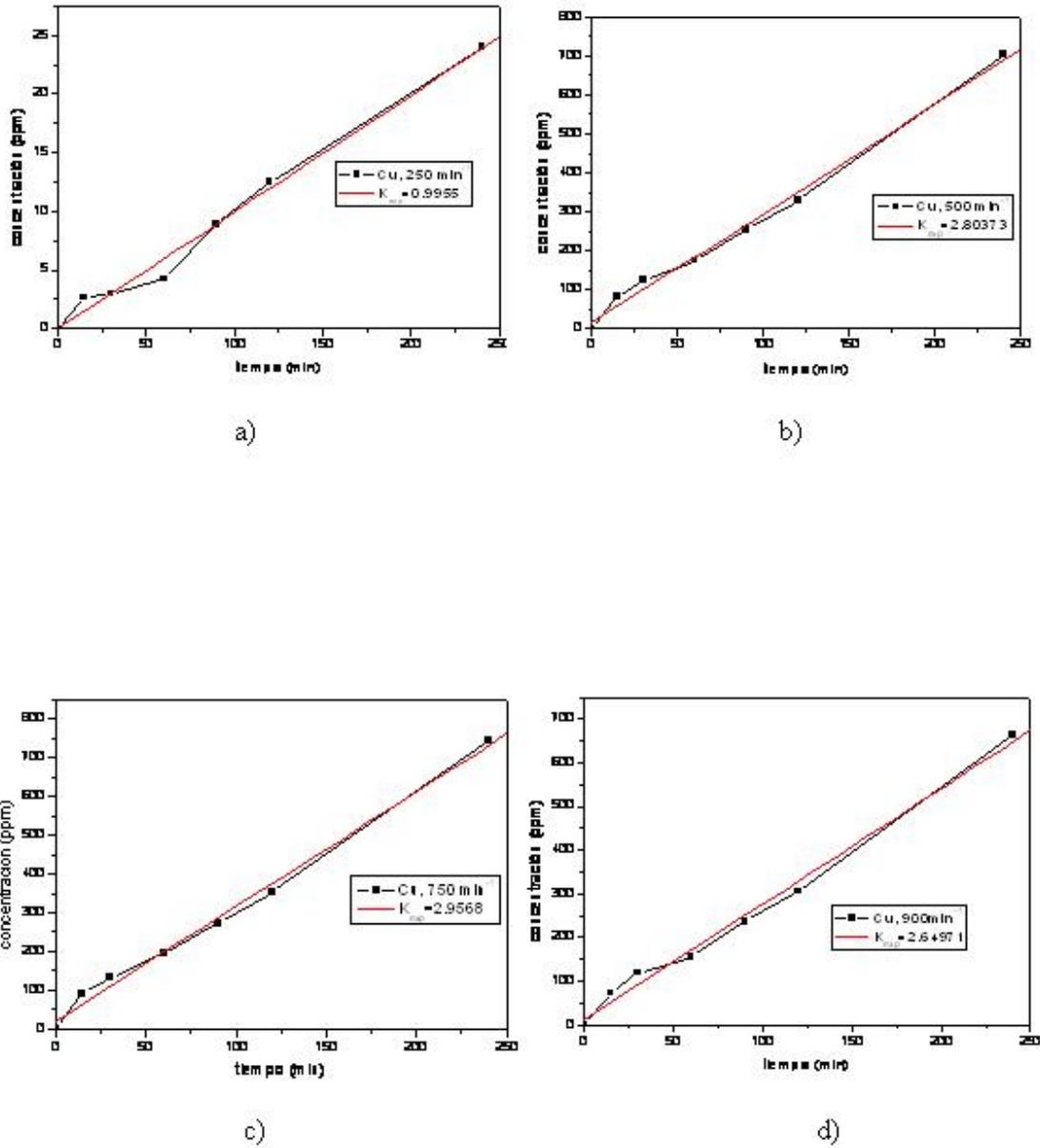
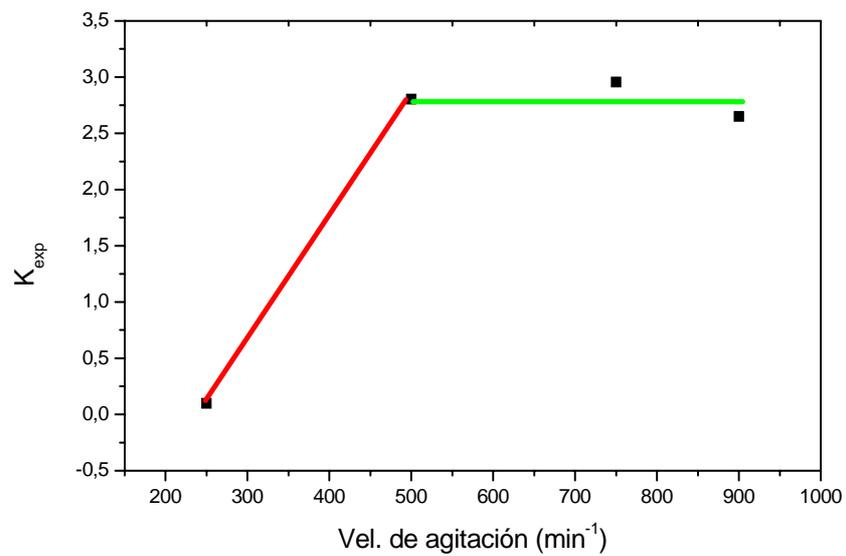


Figura 3.32. Representación gráfica de las  $K_{exp}$  para cobre: a) 250 min<sup>-1</sup> b) 500 min<sup>-1</sup> c) 750 min<sup>-1</sup> y d) 900 min<sup>-1</sup>.

**Tabla 3.23.** Dependencia de  $K_{exp}$  frente a la velocidad de agitación, para el cobre.

Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ )	$K_{exp}$ Cu
250	0.09955
500	2.80313
750	2.9558
900	2.6497

**Figura 3.33.** Representación gráfica de  $K_{exp}$  frente a la velocidad de agitación, para el cobre.

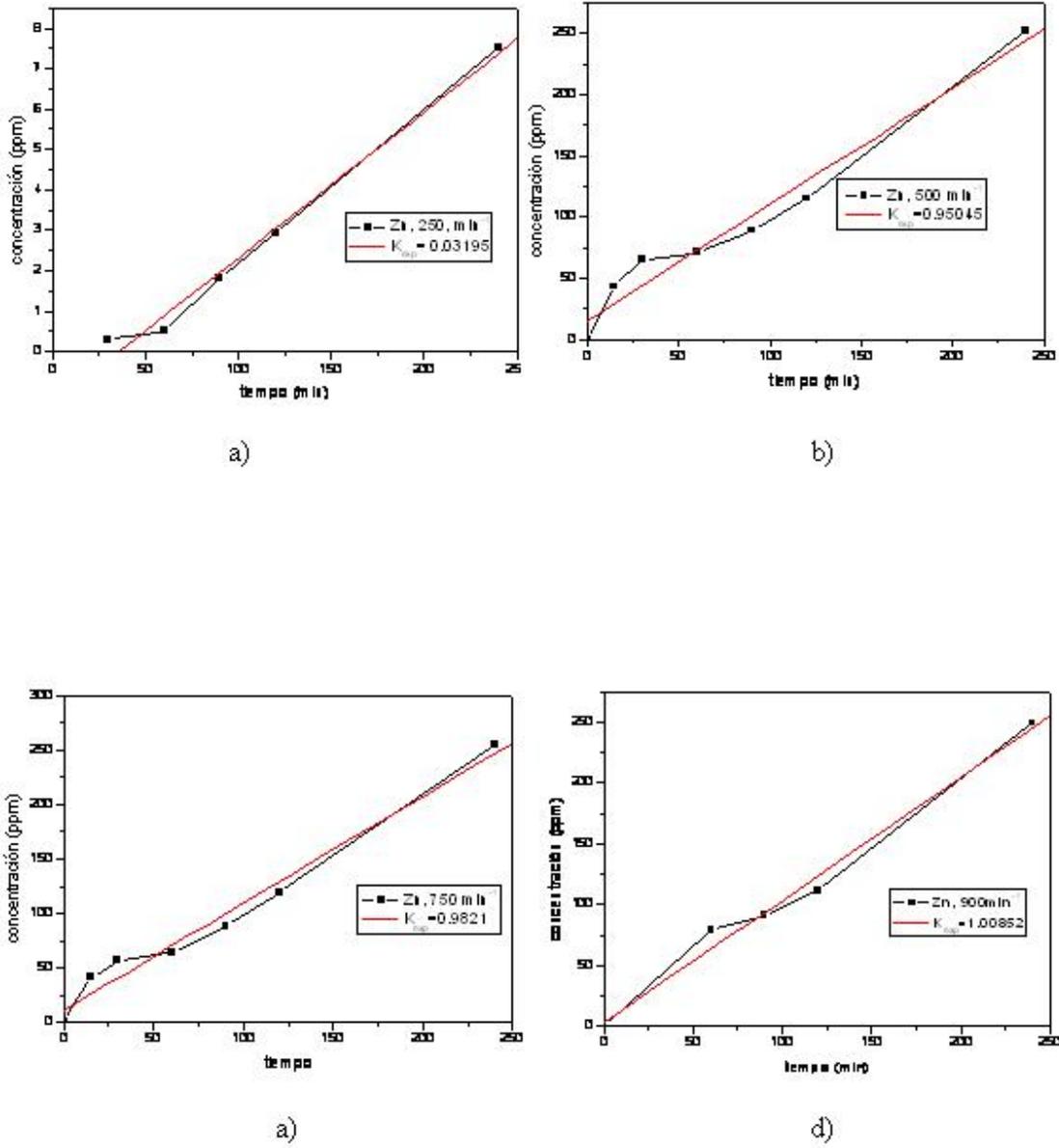
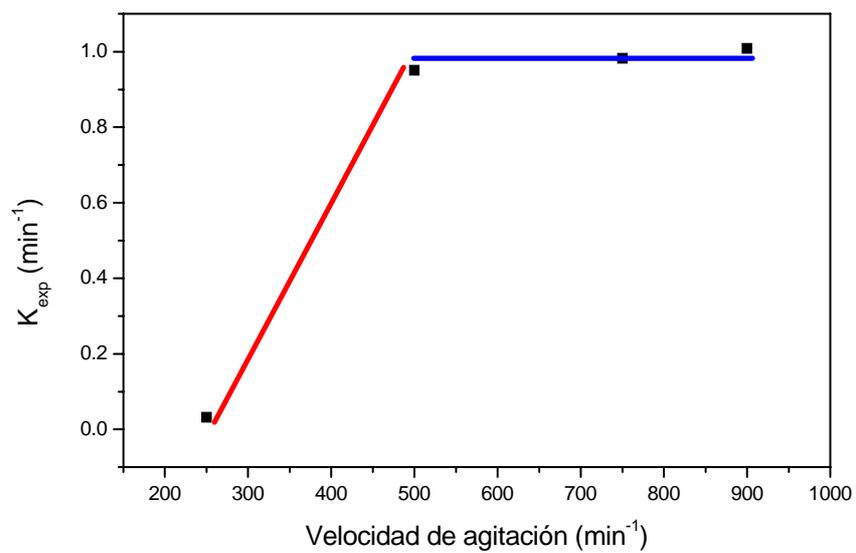


Figura 3.34. Representación gráfica para de las  $K_{exp}$  para zinc: a)  $250 \text{ min}^{-1}$ , b)  $500 \text{ min}^{-1}$ , c)  $750 \text{ min}^{-1}$  y d)  $900 \text{ min}^{-1}$ .

**Tabla 3.24.** Dependencia de  $K_{\text{exp}}$  frente a la velocidad de agitación, para el zinc.

Velocidad de agitación ( $\text{min}^{-1}$ )	$K_{\text{exp}}$ Zn
250	0.03195
500	0.9504
750	0.9821
900	1.00852

**Figura 3.35.** Representación gráfica de  $K_{\text{exp}}$  frente a la velocidad de agitación, para zinc.

### 3.3.5 LIXIVIACIÓN DE CHATARRA ELECTRONICA A UN TIEMPO DE ATAQUE DE 10 HRS. EN CONDICIONES OPTIMAS.

Por otro lado, y en un último caso se realizó un experimento más con el objetivo de observar el comportamiento de la lixiviación en un periodo de tiempo mucho mayor, en el cual además se aplicaron las condiciones de los casos anteriores, en los que se obtuvieron los mejores resultados para cada condición que se evaluó. El experimento se realizó a un periodo de 600 minutos.

Las condiciones experimentales son las que se muestran a continuación.

Masa de la muestra	11.58 g.
Volumen de solución	500 mL.
Temperatura	50° C
[H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> ]	0.5 M
Velocidad de agitación	900 min <sup>-1</sup>
Tiempo de ataque total	600 min.

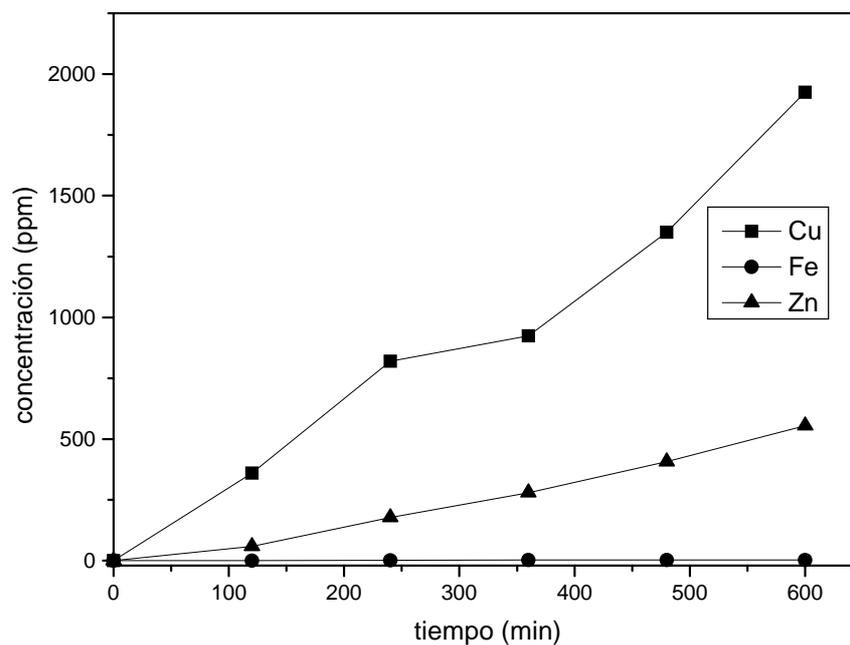
El procedimiento experimental fue el mismo que se ha descrito para el estudio de la naturaleza y cinética de la reacción.

Es decir se ha montado el reactor sobre el modular con la placa de calentamiento y agitación magnética, se ha preparado la solución H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, se preparó la inyección de O<sub>2</sub> y se introducen las partes doradas al reactor. El pH se mantuvo constante a una molaridad de 0.5 M (pH 0.7)

Los resultados que se obtuvieron de este experimento, se muestran a continuación en la tabla 3.15. En esta se especifica el tiempo en que se tomaron las muestras y las concentraciones de Cu, Fe y Zn en ppm. La representación gráfica se muestra en la figura 3.23 graficando el tiempo (min) versus la concentración de cada metal, expresadas en ppm, de los valores que se obtuvieron.

**Tabla 3.25.** Partes por millón lixiviadas en condiciones finales. 50° C, 500 mL, P o<sub>2</sub> 1atm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, velocidad de agitación 900 min<sup>-1</sup>, tiempo total de ataque 600 min.

Tiempo (min)	[Cu] ppm	[Fe] ppm	[Zn] Ppm
0	0	0	0
120	360	0.51	59
240	820	2.17	177
360	925	2.31	280
480	1350	2.46	407
600	1925	2.51	555



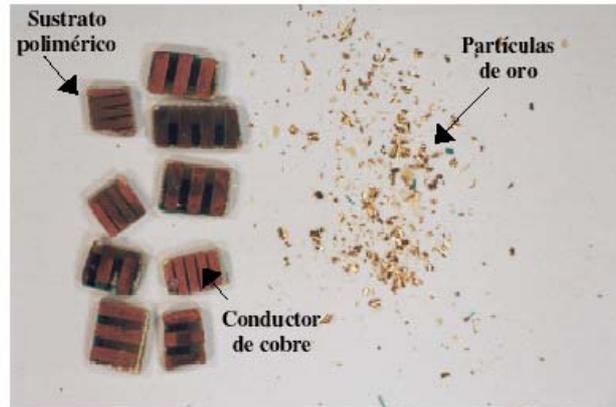
**Figura 3.36.** Representación gráfica de las condiciones finales. 50° C, 500 mL, P o<sub>2</sub> 1atm, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 0.5 M, velocidad de agitación 900 min<sup>-1</sup>, tiempo total de ataque 600 min.

A un tiempo de 240 se tiene una concentración de 820 ppm de cobre y una concentración de 177 ppm para zinc, a este tiempo se puede observar una separación física entre el oro, que se encuentra suspendido en la solución como pequeñas laminas, y la parte polimérica, además de una fuerte coloración azul producto de la lixiviación de cobre.

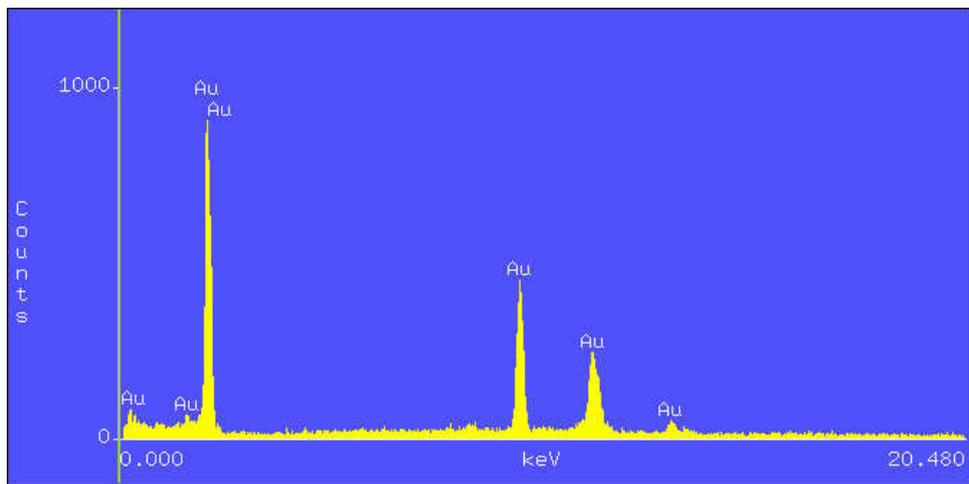
Las concentraciones para dichos metales aumentan linealmente hasta el término del tiempo de ataque propuesto de 10 horas, y con las condiciones optimas del estudio, alcanzando concentraciones con valores de 1925 ppm para el cobre, 555 ppm para zinc y 2.51 ppm para hierro.

En la figura 3.37 se puede observar como el recubrimiento de oro queda separado de la base metálica, que ha pasado a la solución y del sustrato polimérico. En la figura 3.38 se presenta una imagen de SEM-EDS, confirmando que el producto solidó obtenido es oro metálico. Las partículas de oro se separan por tamizado.

La solución de Cu y Zn en medio sulfato puede ser tratada por los procedimientos convencionales para la obtención de estos metales, vía electrolítica o precipitación química.



**Figura 3.37.** Productos de la lixiviación de componentes dorados con  $O_2/H_2SO_4$ . Tiempo de ataque 600 min.



**Figura 3.38.** Imagen obtenida por SEM-EDS del producto dorado, confirmando que se trata de oro metálico.

## CAPITULO IV

### CONCLUSIONES

1. Se ha caracterizado a los circuitos impresos de computadora y los análisis por SEM-EDS revela que ciertas partes de ellos, contienen Cu, Fe y Zn y un sustrato de oro.
2. Bajo las condiciones estudiadas, los procesos: pirometalúrgico y con solventes no son recomendables, por los pobres resultados obtenidos, como una vía para recuperar el oro contenido en la chatarra electrónica.
3. Se ha aplicado un método hidrometalúrgico para recuperar el oro contenido en la chatarra electrónica. Las condiciones experimentales son: temperatura 25° C, velocidad de agitación 750 min<sup>-1</sup>, P<sub>O<sub>2</sub></sub> = 1 atm, [H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>] 0.5 M, masa de la muestra 11.58 gr, volumen de solución 500 mL. Los resultados obtenidos muestran que es factible la separación física entre la base polimérica y el sustrato de oro, pasando el Cu, Fe y Zn a la solución lixivante.
4. Se ha obtenido un producto sólido, que fue caracterizado por SEM-EDS, confirmando que el mismo se trata de oro metálico.
5. Al finalizar el tiempo de ataque (240 min) la solución lixivante contiene 744 ppm de Cu, 0.90 ppm de Fe y 255 ppm de Zn.
6. Se ha realizado un estudio cinético, del cual se ha calculado un orden de reacción frente a la presión de oxígeno, dando finalmente un valor de orden de reacción  $n = 3.58$  para cobre y de  $n = 3.49$  par zinc. Indicando el carácter oxidante del O<sub>2</sub>.

7. Se ha calculado un orden de reacción frente a la concentración de  $[H_2SO_4]$ , dando finalmente un valor de  $n = 0.09484$  para cobre y de  $n = 0.08056$  para zinc. Para bajas concentraciones de  $H_2SO_4$  (0.125 M) existe una influencia de concentración de  $H_2SO_4$  sobre la velocidad de reacción, sin embargo para concentraciones de  $H_2SO_4$  (0.5 M y mayores) la concentración de  $H_2SO_4$  no afecta significativamente a la velocidad de la reacción para ambos metales lixiviados.
8. Se ha calculado la  $E_a$ , siendo de:  $E_a = 104$  KJ/mol para cobre y de  $E_a = 21.36$  KJ/mol para el zinc. Indicando que para el cobre la reacción está controlada por la propia reacción de lixiviación química y para el caso del zinc se tiene un control mixto.
9. La velocidad de agitación no afecta significativamente la velocidad global de la reacción para el Cu como para el Zn.
10. Se ha realizado un experimento a 600 min, bajo las siguientes condiciones: temperatura  $50^\circ$  C, velocidad de agitación  $900 \text{ min}^{-1}$ ,  $P_{O_2} = 1$  atm,  $[H_2SO_4]$  0.5 M, masa de la muestra 11.58 gr, volumen de solución 500mL, obteniendo el desprendimiento total del oro contenido en la chatarra electrónica con respecto a la base polimérica. El producto obtenido fue analizado por SEM-EDS, confirmando que se trata de Au metálico. Al finalizar el tiempo de ataque (600 min) la solución lixivante contiene 1925 ppm de Cu, 2.51 ppm de Fe y 555 ppm de Zn. Estos metales en solución pueden ser recuperados por electrolisis o precipitación química. El polímero limpio de metales puede así mismo también ser recuperado.

## BIBLIOGRAFÍA

1. D.E. Kimbrough, W.P. Wong, J. Kim. A critical review of photographic and radiographic silver recycling. *Journal of solid waste technology and management*, vol 23, pp 197 - 207, (1996).
2. I. Rivera, Estudio cinético de la precipitación/lixiviación de plata en el sistema O<sub>2</sub> - S<sub>2</sub>O<sub>3</sub> " - S<sub>2</sub>O<sub>4</sub> ". PhD Thesis, Universitat de Barcelona, 2003.
3. I. Rivera L., F. Patino C, M. Cruells C, A. Roca V., J. Viñals O., Precipitación de plata de efluentes electrolíticos. *Revista de Metalurgia. Rev, Metal. Madrid*, Vol 40, pp 369 - 373. (2004).
4. I. Rivera L., F. Patino C, E. Salinas R., E, Cardoso., L. Hernández C, Estequiometría, termodinámica y naturaleza de la reacción de precipitación de plata contenida en efluentes base tiosulfato. XL Congreso Mexicano de Química. *Revista de la Sociedad Química de México*. Vol.49, (4), pp 106. (2005),
5. <http://www.silverinstitute.com>
6. <http://www.kitco.com>
7. Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry. Executive Editor Wolfgang Gerhartz, vol A24, pp 114 -136. (1993). *Silver, silver compounds, and silver alloys*, sixth edition, vol 32, pp 585 - 663, (2003).
8. Kirk - Othmer Encyclopedia of Chemical Technology. Edited by Grayson, M.; Wiley - Interscience, New York, vol 22, pp 163 -195. (1997).
9. M.G. Lamisse. Metal recovery process. *Res, Discl. England*. vol 201, pp 3 - 20,(1991).
10. M.G. Lamisse. Metal recovery. *Brit. U.K. Patente. Eur.Pat.Appl.* pp 27,769, 22,(1991).

11. E. Molerá, Lixiviación de metales con ozono acuoso. Cinética de la plata y oro. Aplicaciones. PhD Thesis, Universitat de Barcelona, 2004.
12. Alfredo Gómez Rodríguez, "lixiviación electroquímica de metales preciosos de algunos componentes provenientes de aparatos eléctricos y electrónicos". Tesis licenciatura, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 2006.
13. J. Viñals, M. Cruells, A. Roca, E. Juan y E. Ferrando. "Métodos no contaminantes de obtención de metales por vía húmeda". Informe final del proyecto de investigación de la Fundación Domingo Martínez. Valladolid, España. 2001.
14. F. A. Cotton y G. Wilkinson. Química Inorgánica Avanzada. Limusa-Wiley, México, pp 385, 1080, 1973.
15. R. G. Rice, C. M. Robson. "Uses of Ozone in Drinking Water Treatment". J. Am. Water Works Assoc. 73, pp 44-57, 1981.
16. "Ozone in Wastewater Treatment and Industrial Applications", Volume 2, Editor L. J. Bollyky, International Ozone Association, pp 533-542, 1989.
17. Fathi. Habashi. "Principies of Extractive Metallurgy", Volume 2 Hydrometallurgy. Ed. Gordon and Breach, Science publishers, Inc. One Park Avenue New York, NY10016. Second Printmg November 1980.
18. K. K. Khandelwal; J. Barduhn, C. S. Grove. "Kinetics of Ozonation of Cyanides". Ozone Chemistry and Technology. Advances m Chemistry Series, (American Chemical Society, pp 78-86, 1959).
19. F. R. Carrillo; F. Nava; A. Uribe; R. Pérez; J. Méndez. "Use of Ozone to Treat Cyanidation Effluents": Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology. 1. Gaballah; J. Hager; R. Solozabal, Eds. TMS-INASMET, San Sebastián, Vol III, pp 2113, 1999.

20. F. R. Carrillo; F. Nava; A. Uribe; J. Bouchard. "Kinetics of the Oxidation of Cyanide with Ozone in Gold Mill Wastewaters": Global Symposium on Recycling Waste Treatment and Clean Technology. 1. Gaballah; J. Hager; R. Solozabal, Eds. TMS-INASMET, San Sebastián, Vol III, pp 2141, 1999.
21. A. S. Medvedev; N. B. Sokratova; I. V. Litmant; A. N. Zelikman. "Kinetics of the Oxidative Leaching of Molybdenite in the Alkaline Medium with Ozone". Sov. Non-Ferrous Met, Res 13, (5), pp 385-387, 1985.
22. T. Havlik; M. Skrobjan. "Acid Oxidizing Leaching of Chalcopyrite with Ozone". Rudy, Vol 37 (10), pp 295-301, 1989.
23. T. Havlik; M. Skrobjan. "Acid Leaching of Chalcopyrite in the Presence of Ozone". Can. Metall. Q., Vol 29 (2), pp 133-9, 1990.
24. G. S. Chytan, G. G. Babayan. "Recovery of Gold and Silver in an Acid Thiocarbamide Solution under the Action of Ozone". Mater, -Vses. Mezhvuz. KonfOzonu, 2<sup>nd</sup>, 18, 1977.
25. M. Ruiz Tomás. "Lixiviación de Paladio, Rodio y Platino con Ozono Acuoso". Máster en Química experimental. Universidad de Barcelona. 2003.
26. J. Viñals, A. Roca, M. Cruelis and C. Núñez. "Characterization and Cyanidation of Riotinto Gossan Ores". Canadian Metallurgical Quarterly. 34 (2), pp 115-22, 1995.