



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE INGENIERÍA

**DETERMINACIÓN DE
PARÁMETROS DE LAS
DIFERENTES OPERACIONES
PARA LIXIVIAR RAEES CON
ÁCIDO NÍTRICO**

T E S I S

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE
INGENIERO DE MINAS Y METALURGISTA

P R E S E N T A

Orlando Corchado González

DIRECTOR DE TESIS

M. EN C. MIGUEL MÁRQUEZ MARTÍNEZ



Ciudad Universitaria, Cd. Mx., 2020

ÍNDICE

AGRADECIMIENTOS	III
DEDICATORIAS	IV
RESUMEN	1
ABSTRACT	2
JUSTIFICACIÓN	3
OBJETIVO GENERAL.....	4
OBJETIVO ESPECÍFICO	4
1. INTRODUCCIÓN.....	5
1.1 GENERACIÓN DE RESIDUOS EN AMÉRICA LATINA	6
1.2 RESPONSABILIDAD EXTENDIDA DEL PRODUCTOR	6
1.3 PROYECTOS DE REACONDICIONAMIENTO	7
1.4 INFRAESTRUCTURA DE RECICLADO.....	7
1.5 POTENCIAL SOCIAL ECONÓMICO DEL MANEJO DE RAEE'S	8
1.6 RETOS PARA LA SOSTENIBILIDAD DEL MANEJO DE RAEE'S EN AMÉRICA LATINA.....	8
2. DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE METALES A PARTIR DE RAEE.....	9
2.1 LIXIVIACIÓN	10
2.2 CEMENTACIÓN	11
2.3 EXTRACCIÓN POR SOLVENTES	11
3. ASPECTOS TEÓRICOS DE LAS OPERACIONES DE LIXIVIACIÓN CON ÁCIDO NÍTRICO.....	12
4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL	15
4.1 PREPARACIÓN DE MUESTRA DE TRABAJO A PARTIR DE RAEE'S ..	15
4.1.1 PREPARACIÓN	15
4.1.2 REDUCCIÓN DE TAMAÑO.....	16
4.1.3 SEPARACIÓN	18
4.2 DESCRIPCIÓN DE EXPERIMENTOS	21
4.3 DETERMINACIÓN DEL Cu LIXIVIADO.....	24
5. RESULTADOS EXPERIMENTALES.....	25

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS	28
6.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS EN FUNCIÓN DE LA GRANULOMETRÍA	28
6.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN	28
6.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS EN FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN.....	29
6.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS PRUEBAS AGOTATIVAS ADICIONALES	31
6.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EN FUNCIÓN DE LA DILUCIÓN ADICIONALES	32
PROPUESTA DE UN POSIBLE PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE COBRE A PARTIR DE RAEE'S CON ÁCIDO NÍTRICO	34
7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	35
REFERENCIAS	36

AGRADECIMIENTOS

A la Universidad Nacional Autónoma de México y a la Facultad de Ingeniería que me permitieron llevar a cabo mis estudios de licenciatura.

A mi Director de tesis, Miguel Márquez Martínez, por apoyarme en el transcurso de este trabajo, tener la paciencia para ayudarme a redactar los resultados y brindarme motivación y ayuda para poder realizar un buen trabajo.

A la profesora María Guadalupe Contreras Ordaz por su ayuda y apoyo al momento de realizar mis pruebas experimentales y por siempre estar dispuesta a ayudarme al momento de redactar el trabajo y en la experimentación.

Al laboratorista de metalurgia, señor Carlos, por su ayuda y amabilidad al momento de preparar la muestra empleada en este trabajo.

Al personal del laboratorio de análisis químico, Joe y David, por brindarme su ayuda y permitirme usar las instalaciones y material para la experimentación.

A mis profesores de la carrera de Ingeniería de Minas y Metalurgia, porque gracias a cada uno de ellos y sus conocimientos que me impartieron, podré ser un gran profesionalista.

A los miembros del jurado por sus observaciones y tiempo dedicado a la revisión de este trabajo.

DEDICATORIAS

A mis padres Francisco Javier y María del Carmen quienes con su sacrificio, paciencia y esfuerzo me permitieron dar esta oportunidad para estudiar en esta gran universidad y cumplir un sueño más; les agradezco por inculcar en mí un ejemplo de esfuerzo y tenacidad, de que, si me propongo algo y doy lo mejor de mí podré realizarlo.

A mi hermano Francisco, aun con nuestros altos y bajos, se hacía cargo de muchas cosas para yo poder descansar al llegar al departamento y se levantaba a hacerme mi *shanwich* en las mañanas y cuando me iba de prácticas. Siempre estaré agradecido por el apoyo que recibí de él en un principio.

A mis abuelos: María del Pilar, quien desde que llegue a la ciudad siempre ha estado pendiente de mí, tanto en salud como en estado de ánimo, y siempre me ha brindado su amor incondicional. Y a mi abuelo, Juan Manuel que, aunque ya no se encuentra con nosotros, no hay duda que siempre ha estado pendiente de mí y brindándome su apoyo.

A mis tías, Luz, Ana, Lupe, Pilar, y a mi tío Juan por siempre apoyarme y brindarme su cariño desde que era niño, ayudarme siempre cuando los necesite y siempre ofrecerme esas comidas que me ayudaban olvidar lo lejos de casa que estaba.

A mis amigos de Tampico. Rubén quien siempre que iba de vacaciones me tomaba en cuenta para todo, quien nunca me ha negado un favor y siempre está disponible para ayudarme. Y Oscar, un compañero en esos periodos donde tenía que hacer proyectos y quedarme un poco más tarde, quien fue como un *Pepe Grillo* y con quien compartir sobre mis hobbies y gustos.

A mis amigos que conocí en la carrera, Luis Fernando, Carlos y Yollocalli, ya que con ellos siempre pude contar, siempre fueron una ayuda cuando tenía dificultades en clases y porque nunca había un momento aburrido con ellos. Ustedes son las mejores personas con las que pude compartir estos años de universidad.

Mis familiares y mis amigos, quienes considero muy cercanos a mí, les dedico este trabajo de tesis: ustedes tuvieron un gran impacto en mí como persona y es por eso que se los agradezco con todo mi ser y nunca los podré olvidar.

“Al estar separados del lugar donde comenzamos, notamos la verdadera forma de nuestros sueños.” –Nakamura Kou

RESUMEN

Los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) son una atractiva fuente de recursos por su contenido de metales de valor que forman sus componentes y, aunque estos han disminuido por eficiencia y costos de fabricación, aún contienen una cantidad considerable.

El presente estudio partió de la necesidad de establecer los parámetros de una lixiviación empleando ácido nítrico (HNO_3) para la extracción de cobre a partir de RAEE. Estos parámetros fueron: la granulometría del material, concentración de ácido, velocidad de agitación, tiempo y grado de dilución.

La información que se obtuvo al correr pruebas donde se variaban estos parámetros fueron el porcentaje de cobre lixiviado considerando la ley de cabeza del residuo. Al finalizar cada prueba de lixiviación se prosiguió a cementar el cobre por medio de alambre delgado de hierro puro (bajo condiciones estequiométricas). Todas las pruebas de cementación realizadas tuvieron un periodo de reducción de 24 horas a temperatura ambiente y a 1 atmósfera de presión y, en algunos casos, fue necesario diluir la muestra de solución de lixiviación a cementar.

Con los resultados del cobre cementado se estimaron los resultados de los diferentes parámetros. El de concentración de HNO_3 a 40 % logró extraer 90,72 % de cobre del residuo en 24 horas y, con la velocidad de agitación de 400 RPM, se extrae 98,97 % que resultó ser la mejor extracción de cobre en 24 horas con concentración de 25 % de HNO_3 . Además, se logró observar que es posible obtener una extracción eficiente con 10 % de ácido, pero de 48 a 72 horas.

Durante el estudio se observó que la pasivación del cobre afecta considerablemente la recuperación de cobre al lixiviar los residuos, pero esta es más intensa a la concentración de ácido intermedia de 25 %. Esta pasivación se inhibe a 40 % de HNO_3 o a la concentración de 10 % a mayor tiempo de lixiviación o con una agitación moderada.

ABSTRACT

Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) are an attractive source of resources for its content of valuable metals used for their components and, although its metals content has decreased due to efficiency and manufacturing costs, they still possess a significant amount.

The research starts from the need to establish the parameters to achieve a leaching using nitric acid (HNO_3) to extract copper from the WEEE. These parameters were particle size, acid concentration, stirring speed, time and solid-liquid ratio.

The data gathered when running tests where these parameters were varied were the percentage of leached copper considering the residue head grade, at the end of each leaching; the copper was cemented by using a thin pure iron wire (under stoichiometric conditions). All the cementation tests carried out had a 24-hour reduction period at room temperature and at one atmosphere and, in some cases, it was necessary to dilute the sample of leaching solution to be cemented.

With the results of the cemented copper, results of the different parameters were estimated. A 40 % concentration of HNO_3 managed to extract 90, 72 % of copper from the residue in a 24-hour period and with a stirring speed in a 25 % concentration, 98, 97 % of copper is extracted in 24-hours. It was also observed that it is possible to obtain an efficient extraction with 10 % concentration, but from 48 to 72 hours.

During the research, it was observed that the passivation of copper significantly affects the recovery of copper during the leaching of the residue, but this is more intense at the 25 % concentration of acid. This passivation is inhibited at 40 % of HNO_3 , at 10 % at a longer leaching time or with moderate agitation.

JUSTIFICACIÓN

Los equipos eléctricos y electrónicos están compuestos de diversos materiales, tanto de valor como de riesgo, por ejemplo: oro, plata, níquel, aluminio, cobre, germanio, galio y estaño **[1]** son algunos de los materiales valiosos que pueden recuperarse; por otra parte, también pueden contener plomo, cadmio y antimonio, que pueden ser de valor, pero presentan riesgos al recuperarse o en su disposición final, por lo cual se debe considerar los riesgos en su re-extracción.

Los metales presentes en los aparatos eléctricos y electrónicos se dividen en dos grupos **[2]**:

- Metales comunes: cobre, hierro, níquel, estaño, plomo, aluminio,
- Metales preciosos: oro, plata.

Es importante definir parámetros en los procesos de re-extracción de los mismos para extraer la mayor cantidad de metal de interés de manera eficiente.

OBJETIVO GENERAL

Determinar los parámetros apropiados para la lixiviación con ácido nítrico de cobre, de la extracción por solventes con el propósito de purificar y concentrar la solución y, finalmente, de la reducción metálica desde una muestra de RAEES.

OBJETIVO ESPECÍFICO

Con este trabajo se pretende recuperar, en primer lugar, el cobre y subsecuentemente recuperar otros metales de valor como el oro y la plata después de aplicar el proceso hidrometalúrgico para la extracción de cobre.

1. INTRODUCCIÓN

La importancia del reciclaje de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) ha cobrado importancia en los últimos 10 años ya que la producción de esta clase de aparatos se ha incrementado mundialmente. Tanto la innovación tecnológica como la expansión del mercado continúan acelerando el reemplazo de los equipos, lo cual conlleva a un incremento significativo de los desperdicios de este tipo.

Debido a los materiales de riesgo que puede llegar a contener, este tipo de residuos puede causar problemas ambientales durante el manejo si es que no se realiza de una manera adecuada.

El reciclado de los RAEE es un tema importante no solo desde el punto de tratamiento de residuos, sino también por la recuperación de materiales valiosos. Los RAEE no son homogéneos y son complejos en términos de materiales y componentes, por lo cual, para la elaboración de un sistema de reciclado efectivo y amigable para el ambiente, es importante identificar y cuantificar los elementos de valor y de riesgo que contienen los RAEE [3].

De acuerdo a la Directiva 2002/96/CE del Parlamento Europeo y del consejo del 2003 sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, se dividen de la siguiente forma:

1. Grandes electrodomésticos.
2. Pequeños electrodomésticos.
3. Equipos de informática y telecomunicaciones.
4. Aparatos electrónicos de consumo.
5. Aparatos de alumbrado.
6. Herramientas eléctricas y electrónicas (con excepción de las fijas de gran envergadura).
7. Juguetes o equipos deportivos y de tiempo libre.
8. Aparatos médicos (con excepción de los productos implantados e infectados).
9. Instrumentos de vigilancia y control.
10. Máquinas expendedoras.

Actualmente, si se pretende reciclar los RAEE se deben de considerar tres etapas:

- Desmantelado: desmantelamiento selectivo, enfocado en separar los materiales peligrosos y valiosos.
- Concentración: empleo de procesos mecánicos/físicos y/o metalúrgicos para incrementar el contenido de material deseable, entiéndase, preparar los materiales para el proceso de refinamiento.
- Refinación: recuperación de los materiales valiosos.

Los televisores, computadoras y reproductores son los equipos electrónicos más comunes de encontrar, sin embargo, aplicar un desmantelamiento manual a este tipo de equipos es muy costoso. Es por eso que un proceso mecánico es esencial para poder reciclar de manera efectiva este tipo de equipos.

1.1 GENERACIÓN DE RESIDUOS EN AMÉRICA LATINA

América Latina se caracteriza por tener una gran tasa de urbanización que alcanza un 75% en comparación a Asia y África, que tienen un 40% y 38% respectivamente, y un promedio mundial de 50% [4]. Esta tasa de urbanización está relacionada con el uso de tecnologías de información y del uso del internet.

Aunque el empleo de las tecnologías de información en América Latina aún está detrás de los vecinos del norte, la región ha experimentado un crecimiento en el uso del internet del 600% tan solo entre los años del 2000 al 2007 [5]. Una tendencia similar puede observarse en la mayoría de los países latinoamericanos en relación a la venta de equipos de tecnologías de información. Los mercados digitales en América Latina han presentado un mayor crecimiento en comparación a Europa, Estados Unidos de América y Asia-Pacífico.

Este crecimiento acelerado en venta de equipos relacionados a las tecnologías de información ha resultado en el incremento de los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE). Se realizaron estudios en ciertos países de Latinoamérica para tratar de cuantificar la cantidad de RAEE que se generaron en el año de 2015 [1]:

- En Colombia, alrededor de 190,000 toneladas de RAEE fueron generados, de la cual un 50-55% provienen de corporaciones relacionadas a la industria de la tecnología tanto del sector público como privado.
- Chile generó 210,000 toneladas de las cuales las corporaciones aportaron un 65% de esa suma.
- Argentina generó 500,000 toneladas de RAEE.
- México tuvo una generación de 120,000 toneladas.

1.2 RESPONSABILIDAD EXTENDIDA DEL PRODUCTOR

La Responsabilidad Extendida del Productor (REP) es definida por Lindhqvist [6] como “principio de política ambiental que promueve el mejoramiento total del ciclo de vida de los productos, por medio de la extensión de las responsabilidades del productor en

varias etapas de dicho ciclo, especialmente al devolver, recuperar y disponer el producto.” Los incentivos son dos: disminuir a las ciudades de cierta carga financiera relacionada al manejo de los residuos, y de proveer incentivos a los productores para reducir recursos, promoviendo el uso de materiales reciclados y realizar cambios en su operación para reducir los residuos [7]. REP tiene una gran aceptación por parte de gobiernos e industrias. Inicialmente era aplicada para empaques y baterías, pero después fue extendida para RAEE y en ciertos lugares, como la Unión Europea, para los vehículos.

La manera en que la REP aplicada a los RAEE es propuesta en la legislación y subsecuentemente implementada difiere de país en país, particularmente en el enfoque (todos los RAEE o solo ciertos), rango y tipo (colectivo vs. responsabilidad individual) y los mecanismos de financiamiento (responsabilidad financiera y punto de imposición) [8].

1.3 PROYECTOS DE REACONDICIONAMIENTO

Los proyectos para reacondicionar computadoras son el resultado de iniciativas sociales enfocadas en reducir los efectos negativos de la brecha digital a través de donaciones de computadoras. El modelo para este proyecto fue basado en la iniciativa “Computadoras para escuelas”. En este contexto, varias iniciativas han evolucionado en América Latina que difieren en su diseño operativo y cobertura. El programa más exitoso es el de “Computadoras para Educar” del ministerio de educación de Colombia el cual, en el 2007, logro entregar 28,000 computadoras a escuelas.

En la mayoría de los casos, el reacondicionamiento de estos equipos es usado para suministrar a los programas de educación pública. Uno de los factores más cruciales para estos programas es de un gran apoyo de parte del gobierno y no solo por el apoyo financiero, sino para facilitar la distribución de los equipos, obtener equipos de otras instituciones, corporaciones y agencias de donaciones externas y para difundir experiencias positivas logradas gracias a los programas a través de medios de comunicación públicos.

1.4 INFRAESTRUCTURA DE RECICLADO

El reciclado de los RAEE en América Latina ha tomado un gran impulso. En países como Chile, Argentina, Perú, Colombia y Brasil, las empresas de reciclaje de metales se interesan cada vez más en el reciclaje de RAEE. La mayoría de estas compañías prefieren concentrarse en el reciclaje de los componentes más valiosos, como las

tarjetas de circuitos impresos, y en ocasiones, esto causa que los demás componentes no tengan un manejo o deshecho adecuado.

1.5 POTENCIAL SOCIAL ECONÓMICO DEL MANEJO DE RAEE'S

Procesos de bajo riesgo, como el desmantelamiento manual de los residuos ofrece oportunidades de empleo que requieren de bajas a medias habilidades laborales siempre y cuando se dé la capacitación adecuada y acceso a equipo [9]. En Suiza se han creado alrededor de 1,200 empleos en instituciones sociales, los cuales reciclan alrededor de 45,000 toneladas de RAEE anualmente. El proyecto colombiano "Computadoras para Educar" creó alrededor de 400 empleos mediante el reacondicionamiento de 46,000 computadoras anualmente.

1.6 RETOS PARA LA SOSTENIBILIDAD DEL MANEJO DE RAEE'S EN AMÉRICA LATINA

El manejo de los RAEE ha ido tomando interés en la agenda política de algunos países latinoamericanos. Los países con un mayor desarrollo en investigación y estudios acerca de este tipo de residuos son México, Costa Rica, Colombia, Perú, Argentina y Chile. Sin embargo, aún falta desarrollar un marco legal específico para el manejo de los residuos, el cual deberá de especificar el papel que tanto gobierno como industria deberán de adoptar. Modelos tradicionales de manejo de residuos deja a cargo de la recolección y disposición final a las autoridades públicas; no obstante, un modelo de REP requiere una adecuada asignación y repartición de las responsabilidades para que tanto industria como autoridades públicas estén colaborando, lo cual requiere de un proceso participativo entre ambos para diseñar el marco legal.

En cuanto a la recolección y a la infraestructura de reciclaje, se caracterizan por tener un cierto nivel de informalidad, el cual seguirá presente en cierta medida incluso cuando un sistema de manejo de residuos regulado se establezca. Mientras que compañías formales incrementarán sus actividades y el material procesado cuando un sistema de manejo de residuos regulado sea implementado, las recicladoras informales seguirán operando de acuerdo sus necesidades. Esto trae consigo un reto muy grande, el de guiar a estas recicladoras informales hacia una mejor forma de operar. Otro reto presente es el de la disposición final de RAEE, en donde será necesario dar incentivo, a través de esquemas financieros, por la adecuada disposición de materiales o equipos peligrosos.

El valor de los equipos eléctricos y electrónicos es el incentivo en los sistemas de manejo de RAEE. La industria puede beneficiarse del valor añadido que implementar

uno de estos sistemas puede proporcionar, pero se debe de realizar estudios para poder asegurar que el sistema pueda financiarse. Sin embargo, independientemente de que lo haga, se debe de tener un manejo y disposición adecuada de los componentes tóxicos, así como tener un control para evitar problemas.

Además, los sistemas deberán de considerar la posibilidad de combinar reacondicionamiento y reciclado, puesto que los equipos que no han terminado su vida útil podrían reutilizarse.

2. DESCRIPCIÓN DE LOS MÉTODOS DE OBTENCIÓN DE METALES A PARTIR DE RAEE

Generalmente los métodos para el tratamiento de RAEE aplicados son [10]:

- Separación mecánica

Se separan los metales, plásticos, cerámicas, capacitores, baterías, tarjetas de circuito impreso, etc., y se remueven los elementos peligrosos. Una vez concluido esto, el material pasa por una etapa de reducción de tamaño.

El material reducido puede separarse mediante métodos magnéticos, electrostáticos, de densidad, visual u otras características. Para mejorar la separación del material ferroso que puedan contener los residuos, múltiples etapas de trituración y separación magnética son utilizadas. Una vez removido todo el metal ferroso, se pueden retirar piezas grandes de plástico o cristal empleando corriente de Foucault, métodos electrostáticos o fuerza centrífuga [11].

Una vez realizada la separación, el material deberá de ser concentrado y tratado por vías piro o hidrometalúrgicas [12].

- Proceso térmico

Los procesos térmicos o pirometalúrgicos incluyen incineración, sinterizado, fundición y reacciones en fase gaseosa a altas temperaturas. La incineración es el método más usado para eliminar el plástico y otros componentes de los metales. El metal restante puede ser fundido empleando un metal colector como el cobre o plomo.

Otro proceso empleado es la pirolisis, en la cual el material es calentado en una atmosfera de gas inerte. A ciertas temperaturas las fracciones orgánicas, como el plástico, papel, etc., se descompone y forma sustancias volátiles que pueden ser empleadas en la industria química o para la generación de energía de combustión de gases o aceites.

- Proceso hidrometalúrgico

El principal proceso en este tipo de tratamiento es el de la lixiviación del material. Este proceso requiere de material reducido a un pequeño tamaño para que sea más efectivo. Las soluciones que se producen contienen los metales de interés para después separarlos por otros procesos como el de extracción por solventes, precipitación, cementación, filtración y destilación.

- Proceso electroquímico

La mayoría de estos procesos son etapas de refinación y normalmente se emplean en electrolitos acuosos. También se puede llegar a emplear una electrólisis en chatarra triturada directamente, pero son pocos los ejemplos que existen de este tipo de proceso.

Sin embargo, para fines de este trabajo, el método a usar será un proceso hidrometalúrgico, y las principales actividades a llevar a cabo en la experimentación serán de lixiviación, cementación y extracción por solventes.

2.1 LIXIVIACIÓN

En la lixiviación, el metal que se desea extraer se puede transferir a una solución empleando un adecuado agente lixivante, mientras que otros metales permanecen en un residuo insoluble y pueden ser extraídos por un proceso diferente. No obstante, otros elementos también pueden disolverse y contaminar la solución [13].

Por razones tanto ecológicas como económicas, la recirculación de la solución en un circuito de lixiviación es una operación estándar en las condiciones de producción después de haber extraído el metal. Pero, si el pH de la solución cambia debido al

asentamiento de las impurezas, se requerirá de una gran cantidad de agentes lixiviante para recuperar sus capacidades lixiviantes. Además, se ocupa una gran cantidad de agua para remover los iones adsorbidos en la superficie del precipitado y diluir la concentración promedio de iones en la solución. Por estas razones la mayoría de las tecnologías y procesos están enfocadas en extraer solamente el metal o metales requeridos en la solución. Estos después proceden a ser removidos de la solución, antes de ser recirculada en el circuito, empleando un diferente proceso.

2.2 CEMENTACIÓN

La cementación es un proceso de extracción de metales de una solución basado en la reacción electroquímica entre un metal cementante y el ion del metal precipitado. La factibilidad termodinámica de la cementación es determinada por la proporción de los valores de potenciales de reducción. El potencial de reducción del metal cementante debe de tener un valor más negativo que el metal que se encuentra en la solución. A consecuencia de la precipitación del metal, ocurre un cambio en la concentración de la solución y, por ende, de su potencial [13].

Cuando se sumerge un metal cementante en una solución que contiene metales precipitados, una reacción electroquímica sucede, resultando en la formación de una superficie que cubre al metal cementante denominadas áreas catódicas. Para mantener un equilibrio, áreas anódicas se forman y un proceso inverso sucede, ionización de los átomos del metal cementante.

2.3 EXTRACCIÓN POR SOLVENTES

El intercambio de iones en una fase líquida por medio de una extracción por solventes es un método efectivo tanto para limpiar la solución, como para concentrar iones de ciertas especies en una solución la cual será procesada electrolíticamente. En este método, una fase orgánica, inmiscible en agua es añadida a la solución del agente lixiviante. Este componente orgánico contiene compuestos químicos los cuales forman un compuesto con el ion metálico, que se encuentra en el agente lixiviante, requerido. Durante la extracción de metales, el reactivo debe de separar, de forma selectiva, el ion metálico y este ion metálico separado deberá de ser extraído fácilmente de la fase orgánica. De igual manera, esta fase que contenía el ion metálico, deberá de ser reutilizada en el proceso. El reactivo y el complejo, formado con el ion metálico, deberá de ser altamente soluble en el componente orgánico e insoluble en una fase acuosa.

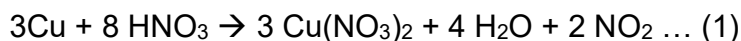
La acidez de la solución acuosa se incrementa al introducir la fase orgánica durante la extracción. Por esta razón, es necesario controlar la acidez, o el número de iones en la solución lixivante para asegurar que el pH este controlado. Cada extractante tiene una máxima eficiencia a ciertos pH [14].

También existen reactivos que permiten la extracción selectiva de un elemento de la solución en presencia de otros elementos de interés; en condiciones normales, todos estos elementos son extraídos simultáneamente usando diferentes métodos de extracción.

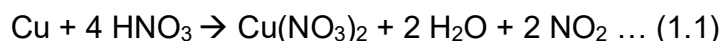
En la mayoría de los casos, la extracción por solventes está basada en añadir una fase orgánica a una solución de fase acuosa, con un agitado continuo e intenso. De dos a tres agitadores son empleados y conectados en serie para incrementar la eficiencia de la extracción de iones metálicos. Después, el líquido fluye a un contenedor donde la fase orgánica se separa por medio de gravedad y flota a la superficie, creando dos fases líquidas separadas mutuamente.

3. ASPECTOS TEÓRICOS DE LAS OPERACIONES DE LIXIVIACIÓN CON ÁCIDO NÍTRICO

Las siguientes ecuaciones representan el efecto que tiene el ácido nítrico en el cobre y se emplearan para calcular la cantidad a agregar de esta sustancia química.



Balanceando la ecuación (1), se obtiene:



En la Figura 1 y Figura 2 se observan los valores de entalpía (ΔH), entropía (ΔS) y la energía libre de Gibbs (ΔG) que poseen las ecuaciones (1.1) y (2). Como se aprecia, ambas tienden a ser exotérmicas, con un mayor orden molecular y ocurren de manera espontánea tanto a una temperatura de 0 °C (273,15 K) y a 25 °C (298,15 K).

Cu + 4 HNO₃ = Cu(NO₃)₂ + 2 H₂O + 2 NO₂ (g)			
T	deltaH	deltaS	deltaG
K	kJ	J/K	kJ
273,000	-114,674	134,763	-151,465
298,000	-108,686	157,623	-155,658

Figura 1. Valores de entalpía, entropía y de la energía libre de Gibbs de la ecuación (1.1).

CuO + 2 HNO₃ = Cu(NO₃)₂ + H₂O			
T	deltaH	deltaS	deltaG
K	kJ	J/K	kJ
273,000	-85,050	-96,565	-58,688
298,150	-83,754	-91,080	-56,598

Figura 2. Valores de entalpía, entropía y de la energía libre de Gibbs de la ecuación (2).

Para calcular la cantidad de HNO₃ a agregar se considerará que toda la muestra es cobre y se empleará un gramo de muestra para cada experimento. A continuación, se muestra los procedimientos para calcular la cantidad de HNO₃:

De la ecuación (1.1)

1 mol de Cu – 4 moles de HNO₃

Peso atómico de Cu = 64 gramos

Peso atómico de HNO₃ = 1 + 14 + 3(16) = 63 gramos

Empleando regla de tres:

(64 gramos) de Cu – 4 (63 gramos) de HNO₃

1 gramo de Cu – X1 gramos de HNO₃

$$X1 \text{ gramos de HNO}_3 = \frac{1 \text{ g Cu} * 4 (63) \text{ HNO}_3}{(64) \text{ g Cu}} = \frac{252}{64}$$

$$X1 \text{ gramos de HNO}_3 = 3,937$$

$$\text{Densidad de HNO}_3 = \frac{\text{masa de HNO}_3}{\text{volumen de HNO}_3} = 1,51 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = \frac{2,625 \text{ g HNO}_3}{\text{ml HNO}_3}$$

$$\text{ml HNO}_3 = \frac{3,937 \text{ g HNO}_3}{1,51 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = 2,6 \text{ ml de HNO}_3$$

De igual manera se calculará la cantidad de ácido empleada en la ecuación (2):

1 mol de Cu – 2 moles de HNO₃

Empleando regla de tres:

1 (64 gramos) de Cu – 2 (63 gramo) de HNO₃

1 gramo de Cu – X2 gramos de HNO₃

$$X2 \text{ gramos de HNO}_3 = \frac{1 \text{ g Cu} * 2 (63) \text{ g HNO}_3}{64 \text{ g Cu}} = \frac{126}{64}$$

$$X2 \text{ gramos de HNO}_3 = 1,96$$

$$\text{Densidad de HNO}_3 = \frac{\text{masa de HNO}_3}{\text{volumen de HNO}_3} = 1,51 \frac{\text{g}}{\text{ml}} = \frac{1,96 \text{ g HNO}_3}{\text{ml HNO}_3}$$

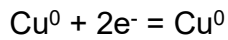
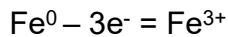
$$\text{ml HNO}_3 = \frac{1,96 \text{ g HNO}_3}{1,51 \frac{\text{g}}{\text{ml}}} = 1,29 \text{ ml de HNO}_3$$

Con la cantidad de HNO₃ a agregar para cada ecuación, se procede a calcular la cantidad de ácido para 1 gramo de muestra en la cual sucedan las dos reacciones:

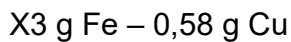
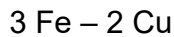
$$\text{ml de HNO}_3 \text{ necesario} = \frac{(2,6 \text{ ml}) + (1,29 \text{ ml})}{2} = 1.945 \text{ ml}$$

Para que ambas reacciones se puedan llevar a cabo, se emplearán 2 mililitros de HNO₃.

Para calcular la cantidad de hierro a agregar para realizar la cementación, se identificaron los cambios en los electrones de valencia entre el hierro y el cobre. En este caso, en ambas ecuaciones el cambio es el siguiente:



Aplicando regla de tres, y usando el valor de la ley de cabeza de cobre de 58% [15], podemos calcular la cantidad de hierro a agregar por 2 mililitros de solución que será la que se empleará para realizar las pruebas de cementación.



$$X3 \text{ g de cobre} = \frac{0,58 \text{ g Cu} * 3 \text{ Fe}}{2 \text{ Cu}} = \frac{0,58 \text{ g Cu} * 3(64) \text{ g Fe}}{2(55,85) \text{ g Cu}} = 0,99 \text{ g Fe}$$

Esta masa resultante de hierro es la que se empleara para 20 mililitros de solución, por lo cual:



$$X4 \text{ g de Fe} = \frac{2 \text{ ml de solución} * 0,99 \text{ g Fe}}{20 \text{ ml de solución}} = 0,099 \text{ g Fe}$$

Con esto, se obtiene que se necesitan 0,1 gramos de hierro para poder cementar el cobre, sin embargo, como el medio en el que se va a realizar la cementación es el lixiviado, será necesario agregar más hierro que el calculado.

4. METODOLOGÍA EXPERIMENTAL

4.1 PREPARACIÓN DE MUESTRA DE TRABAJO A PARTIR DE RAEE'S

4.1.1 PREPARACIÓN

Se inició con el acopio y posterior desmantelado de equipos de computadora fuera de uso, a los cuales se les extrajo las tarjetas madres. Una vez obtenida la tarjeta madre, se procedió a retirar manualmente las partes metálicas de mayor tamaño que no son aptas para el equipo de reducción de tamaño empleado. Esta fracción de partes metálicas retiradas está conformada principalmente por aceros magnéticos. Otros elementos retirados de la tarjeta son los disipadores y los capacitadores.

4.1.2 REDUCCIÓN DE TAMAÑO

Una vez lograda la primera separación manual de los componentes de la tarjeta madre, es necesario una reducción de tamaño, esto con la finalidad de crear mayor superficie y menor tamaño en las partículas para favorecer la reacción con el ácido. Se realizó una reducción primaria de tamaño cortando en piezas cada tarjeta, como se demuestra en la Figura 3, para facilitar la remoción de los elementos restantes, como los *sockets* y conectores con mayor facilidad.

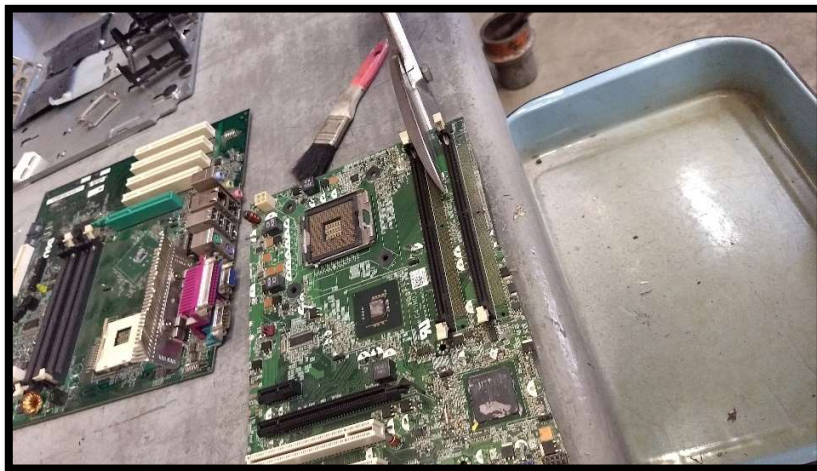


Figura 3. Corte de tarjetas madres con tijeras.

Una vez teniendo más liberado el material, se procedió a una segunda reducción de tamaño manual, esto con el fin de poder reducir el tamaño del mismo a un grado que pueda ser procesado con mayor facilidad en el equipo de molienda. Este tamaño de material, observado en la Figura 4, es de aproximadamente de 1cmX1cm.

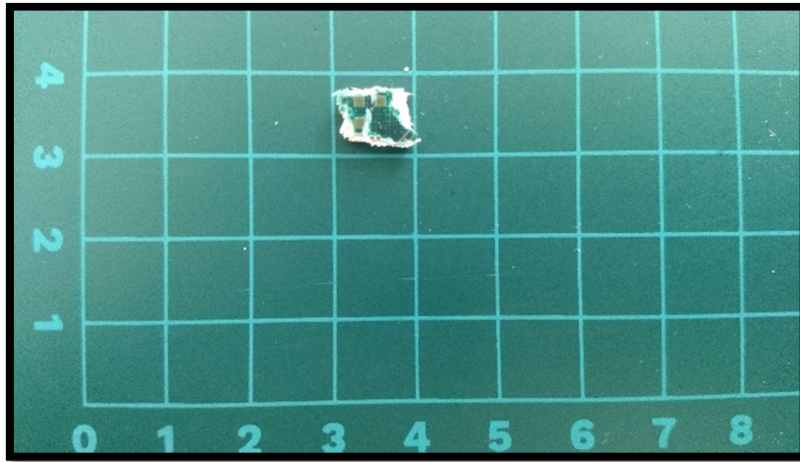


Figura 4. Tamaño del material después de una segunda reducción de tamaño.

Una vez que el material alcanzó un tamaño adecuado para el equipo de molienda, en este caso un molino de bolas, se introdujo a este mismo con el fin de poder reducir el tamaño de partícula a una malla de +40. El proceso, ilustrado en la Figura 5, consistió en poner el material en molienda, después se tamizó con las mallas 4, 30, 35 y 40, esto con el fin de separar el material que ya alcanzó su tamaño ideal. En caso de no alcanzarlo, el material se regresa al medio de molienda.

Cabe mencionar, que, al momento de hacer este procedimiento, hubo material que no se pudo reducir de forma satisfactoria a un tamaño de +40 mallas, sin embargo, el tamaño logro pasar la malla 4, por lo cual, al momento que el material ya no era suficiente para alimentar al molino de bolas, se decidió trabajar con ese tamaño.

Una vez reducida toda la tarjeta madre al tamaño deseado, el siguiente componente a reducir son los procesadores. Estos fueron reducidos con ayuda de un taladro para hacer agujeros en la tarjeta para facilitar su corte. Una vez cortado el material, se laminan los pedazos más grandes y se cortan nuevamente.



Figura 5. Proceso de reducción de tamaño. (1) El material es introducido al molino de bolas; (2) Se tamiza el material; (3) El material que queda en la malla 40 es separado; (4) El material restante se reintroducirá en el molino, empezando este ciclo nuevamente.

4.1.3 SEPARACIÓN

Para separar la parte metálica de la no metálica restante en la parte fina, este se introdujo en agua con la finalidad de flotar todo el plástico contenido, dejando en el fondo el material más pesado, en este caso el metálico. En la Figura 6 se puede observar esta separación, sin embargo, cabe destacar que una pequeña fracción de parte metálica puede quedar en la parte plástica por estar atrapado entre el material plástico.

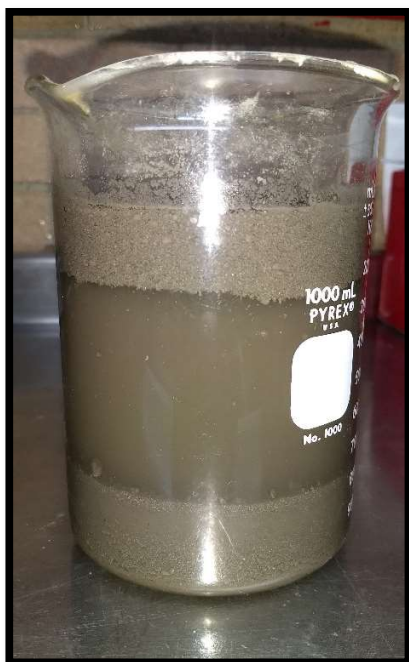


Figura 6. Separación gravimétrica del material. Se observa la separación del material metálico (fondo) y el material no metálico, en este caso, plástico (superficie).

Una vez separado el material y teniendo seco el mismo, se procedió a introducir el material fino y el material grueso que no alcanzó a ser molido en el horno a una temperatura de 300 °C por un lapso de 30 minutos. Esto con la finalidad de eliminar plástico restante en el material fino y, así mismo, eliminar plástico del material grueso. Los resultados de este proceso se pueden observar en la Figura 7 y Figura 8, donde podemos observar ceniza producida de la quema del plástico en el material fino y grueso, respectivamente.

Para finalizar, se juntó el material grueso con el fino y se homogeneizó.



Figura 7. Material fino después de que se introdujo en el horno. Se puede observar solo una pequeña cantidad de ceniza (área marcada).



Figura 8. Material grueso después de que se introdujo en el horno. Se puede observar que en este se produjo más cantidad de ceniza, esto a causa que el material plástico restante era abundante.

4.2 DESCRIPCIÓN DE EXPERIMENTOS

Se realizaron siete pruebas para determinar los parámetros de lixiviación, en las cuales se tomó 1 gramo de muestra de RAEE con granulometría entre -4 y +40 mallas, con excepción de dos pruebas con granulometría de -8 y +50 mallas y otra con -16 y +60 mallas. Presentan una concentración de 25 % de HNO₃, con excepción de dos con 10 % y 40 % de ácido; el grado de dilución fue de 1 gramo en 20 mililitros de solución ácida. Las pruebas se realizaron a temperatura ambiente, a presión atmosférica y en forma estática, con excepción de dos con velocidad de agitación de 400 y 800 RPM. La Tabla I muestra las condiciones a las cuales se realizaron las pruebas anteriores.

Todas las pruebas se lixiviaron durante 24 horas y, al finalizar cada una, se filtró la mezcla, se separó el residuo sólido y se lavó con agua destilada, el residuo se secó a temperatura de 30°C y se pesó para determinar la cantidad de cobre lixiviado por diferencia con el cobre inicial en la muestra, en la Figura 7 se muestran las soluciones de tres pruebas de lixiviación después de ser filtradas con su residuo sólido separado y secado.

Tabla I. Condiciones experimentales de las pruebas para determinar los parámetros a estudiar.

Prueba	Concentración de HNO ₃ (%)	Granulometría	Velocidad de Agitación (RPM)
Granulometría Intermedia	25 %	-8 +50 #	0 RPM
Granulometría Fina	25 %	-16 +60 #	0 RPM
Concentración Baja	10 %	-4 +40 #	0 RPM
Concentración Alta	40 %	-4 +40 #	0 RPM
Agitación Intermedia	25 %	-4 +40 #	400 RPM
Agitación Alta	25 %	-4 +40 #	800 RPM
Constantes			
Temperatura	25 °C		
Presión	1 atmósfera		
Grado de dilución	1 g / 20 ml		
Masa Inicial	1 g		
Tiempo de lixiviación	24 horas		



Figura 7. Lixiviados filtrados y residuos sólidos separados y secados.

Con los resultados del cobre lixiviado en cada prueba se determinaron los parámetros de lixiviación, pero para contar con una comparación de tres pruebas se estableció en forma previa una prueba estándar, ver tabla II, la cual presenta las siguientes características: granulometría de -4 y +40 mallas, concentración de 25 % de ácido nítrico y lixiviación sin agitación. Los valores constantes de esta prueba estándar son: Temperatura 25 °C, Presión 1 atmósfera y Grado de dilución 1 g / 20 ml.

Se realizaron 12 pruebas adicionales además de las siete para determinar los parámetros de lixiviación, estas adicionales no contrastan con la prueba estándar mencionada; tres de ellas se efectuaron tomando el residuo completo de cada una de tres de las siete pruebas en las que se varió la concentración de HNO_3 (en 10, 25 y 40 %) y se re-disolvió otras 24 horas bajo las mismas condiciones de concentración, dilución y sin agitación; en otras tres pruebas se re-disolvió en modo similar el residuo de las pruebas de 48 horas; al finalizar cada periodo el residuo final se secó y pesó; el propósito de estas seis pruebas consistió en lixiviar, de manera integral, el cobre presente en la muestra inicial.

Tabla II. Valores de los parámetros de la prueba estándar

Parámetros a estudiar	Valores
Concentración de HNO ₃ (%)	25 %
Granulometría	-4 +40 #
Agitación	0 RPM
Constantes	
Temperatura	25 °C
Presión	1 atmósfera
Grado de dilución	1 g / 20 ml
Muestra inicial	1 g
Tiempo de lixiviación	24 horas

En otras tres de las 12 pruebas se prepararon soluciones ácidas de 10, 30 y 40 mililitros, cada una con 25 % de HNO₃, se agregó 1 gramo de residuo a cada solución ácida y se lixivió por 24 horas, para después pesar el residuo y determinar la cantidad de cobre lixiviado; las tres pruebas restantes se realizaron en procedimiento idéntico a las tres anteriores, sin embargo, se modificó la concentración de HNO₃ a 10 %; el propósito consistió en determinar el cobre lixiviado al variar el grado de dilución y la concentración de ácido nítrico. La tabla III muestra las condiciones experimentales de las pruebas adicionales.

Tabla III. Condiciones experimentales de pruebas adicionales.

Prueba	Masa Inicial (g)	Concentración de HNO ₃ (%)	Grado de dilución
Agotativa 1 ^a	0,9645	10 %	1 g / 20 ml
Agotativa 2 ^a	0,8261	10 %	1 g / 20 ml
Agotativa 1 ^a	0,8673	25 %	1 g / 20 ml
Agotativa 2 ^a	0,7494	25 %	1 g / 20 ml
Agotativa 1 ^a	0,4738	40 %	1 g / 20 ml
Agotativa 2 ^a	0,4578	40 %	1 g / 20 ml
Dilución Baja	1	10 %	1 g / 10 ml
Dilución Intermedia	1	10 %	1 g / 30 ml
Dilución Alta	1	10 %	1 g / 40 ml
Dilución Baja	1	25 %	1 g / 10 ml
Dilución Intermedia	1	25 %	1 g / 30 ml
Dilución Alta	1	25 %	1 g / 40 ml
Constantes			
Temperatura	25 °C		
Presión	1 atmósfera		
Velocidad de agitación	0 RPM		
Granulometría	-4 +40 #		
Tiempo de lixiviación	24 horas		

4.3 DETERMINACIÓN DEL Cu LIXIVIADO

De cada una de las soluciones ácidas de las pruebas de determinación de parámetros y de las adicionales, se tomaron 2 mililitros y se colocaron en recipientes de 20 mililitros resistentes al HNO₃ y se diluyeron con 2 mililitros de agua destilada, con excepción de dos que presentaron mayor acidez y fueron diluidas con 10 mililitros. Posteriormente se les agregó suficiente alambre de hierro puro para precipitar por cementación el contenido de cobre y se dejó reaccionar durante 24 horas. Una vez transcurrido este tiempo, se separó el cobre y el hierro remanente de la solución, después se separó cuidadosamente el cobre del hierro. El cobre cementado se secó a temperatura ambiente durante 24 horas y se pesó para determinar la cantidad de cobre precipitado el cual representa una décima parte del total del cobre que fue lixiviado durante cada prueba. No obstante, podrían estar presentes otros metales en la solución nítrica mientras que en el cementado no se observó ningún otro metal. En la Figura 8 se observa el procedimiento de la cementación.

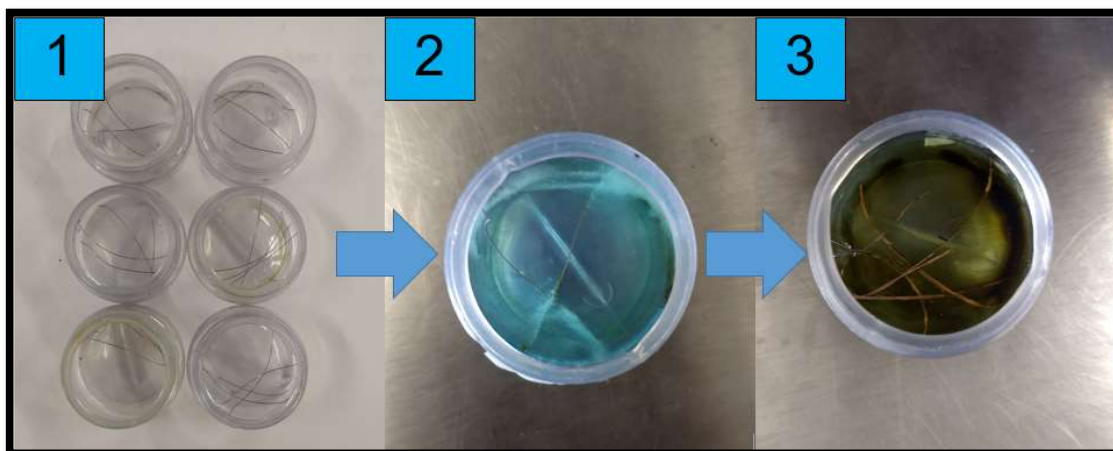


Figura 8. Proceso de cementación. (1) El alambre de hierro se coloca en recipientes; (2) se introducen los 2 mililitros de solución y 2 mililitros agua destilada; (3) cambio de color de solución e inicio de precipitación del cobre.

5. RESULTADOS EXPERIMENTALES

Como se mencionó anteriormente, la reacción del HNO_3 y el cobre es espontánea y, aunque no se descarta que existan otras especies de metales disueltos, estos existen en menor cantidad, por lo tanto, no se realizó un seguimiento de estos elementos. Los resultados de la experimentación de las pruebas se observan en la Tabla IV y Tabla V de forma cuantitativa. La Tabla IV muestra el peso de los residuos sólidos de la lixiviación de cada prueba de determinación de parámetros de lixiviación; la diferencia del peso de la muestra lixiviada con cada peso de residuo consiste en la masa de cobre lixiviado, la cual se confirma al cementar el cobre de una muestra de 2 mililitros de solución, permitiendo determinar el porcentaje en masa con respecto a la ley de cabeza de la muestra sólida por lixiviar. La Tabla V presenta información similar para las pruebas adicionales.

Tabla IV. Resultados experimentales de las pruebas para determinar los parámetros

Prueba	Masa de Cu Lixiviado (g)	Masa de Sólido Residual (g)	% de Lixiviación	Masa de Cu Cementado en 2 ml (g)	Masa calculada de Cementado de Solución de Lixiviado (g)	% de Cu Cementado
Prueba estándar	0,1327	0,8673	22,88	0,0120	0,1196	90,13
Granulometría -8 +50 #	0,4275	0,5725	73,71	0,0209	0,2090	48,89
Granulometría -16 +60 #	0,4016	0,5984	69,24	0,0223	0,2230	55,53
Concentración Baja	0,0355	0,9645	6,12	0,0010	0,0100	28,17
Concentración Alta	0,5262	0,4738	90,72	0,0508	0,5080	96,54
Agitación Intermedia	0,5740	0,4260	98,97	0,0487	0,4870	84,84
Agitación Alta	0,3613	0,6387	62,29	0,0347	0,3470	96,04

Tabla V. Resultados experimentales de las pruebas adicionales.

Prueba	Masa de Cu Lixiviado (g)	Masa Residual (g)	% de Lixiviación	Masa de Cu Cementado en 2 ml (g)	Masa calculada de Cementado del Lixiviado (g)	% de Cu Cementado
Agotativa 1a	0,1384	0,8261	23,86	0,0125	0,1250	90,32
Agotativa 2a	0,1076	0,7185	18,55	0,0094	0,0940	87,36
Agotativa 1a	0,1179	0,7494	20,33	0,0034	0,0340	28,84
Agotativa 2a	0,0113	0,7381	1,95	0,0009	0,0090	79,65
Agotativa 1a	0,0160	0,4578	2,76	0,0000	0,0000	0,00
Agotativa 2a	0,0321	0,4257	5,53	0,0000	0,0000	0,00
Dilución Baja	0,3037	0,6963	52,36	0,0222	0,2220	73,10
Dilución Intermedia	0,2596	0,7404	44,76	0,0024	0,0240	9,24
Dilución Alta	0,4509	0,5491	77,74	0,0263	0,2630	58,33
Dilución Baja	0,5098	0,4902	87,90	0,0371	0,3710	72,77
Dilución Intermedia	0,3691	0,6309	63,64	0,0157	0,1570	42,54
Dilución Alta	0,3286	0,6714	56,66	0,0166	0,1660	50,52

6. DISCUSIÓN DE RESULTADOS

6.1 ANÁLISIS DE RESULTADOS EN FUNCIÓN DE LA GRANULOMETRÍA

A partir de los resultados de la lixiviación de cobre en función de la granulometría, presentados de manera gráfica en la Figura 9, se observó un incremento en la recuperación de cobre al pasar la muestra del tamaño grueso a un tamaño intermedio, debido a que el cobre contenido en la muestra se encuentra ya liberado y reacciona más fácilmente al ataque del HNO_3 . Al reducir la muestra del tamaño intermedio al fino las recuperaciones son similares. A la granulometría fina se observó un ligero descenso en la recuperación pudiendo ser en parte a que el control de la lixiviación no depende del incremento superficial, y a la existencia de material fibroso y resinoso en la muestra, los cuales pueden inhibir la reacción de lixiviación.

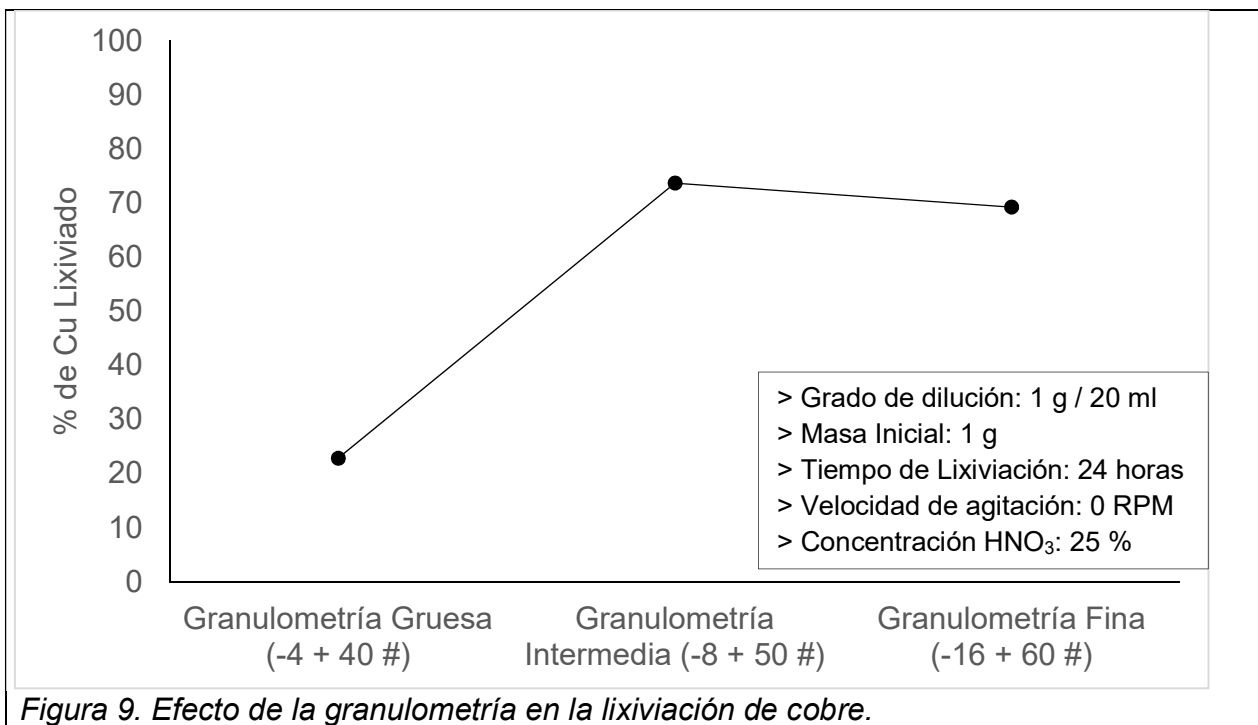


Figura 9. Efecto de la granulometría en la lixiviación de cobre.

6.2 ANÁLISIS DE RESULTADOS EN FUNCIÓN DE LA CONCENTRACIÓN

La Figura 10 muestra de manera gráfica el efecto de la recuperación del cobre en función de la concentración de HNO_3 : se observó una recuperación de 90,72 % con 40 % de HNO_3 , sin embargo, con 25 % la recuperación es de 22,88 % y con 10 % de ácido

es de 6,12 %. Esto indica que, con la concentración alta de HNO_3 es posible extraer casi todo el cobre presente en la muestra. Como se mencionó, las tres pruebas a diferente concentración tuvieron un tiempo de proceso de 24 horas y al transcurrir este periodo no se observa una recuperación proporcional de cobre con la concentración de HNO_3 . Si la variación fuera proporcional debería de encontrarse mayor cantidad de cobre disuelto con la concentración de ácido de 25 %, en este caso, posiblemente el cobre si se disuelve, pero se forman compuestos insolubles y re-precipita. Con la concentración de 10 % de HNO_3 se obtiene poco cobre, pero esta situación es debida a que el ácido se consume durante la reacción como se podrá ver también al analizar las pruebas adicionales de dilución.

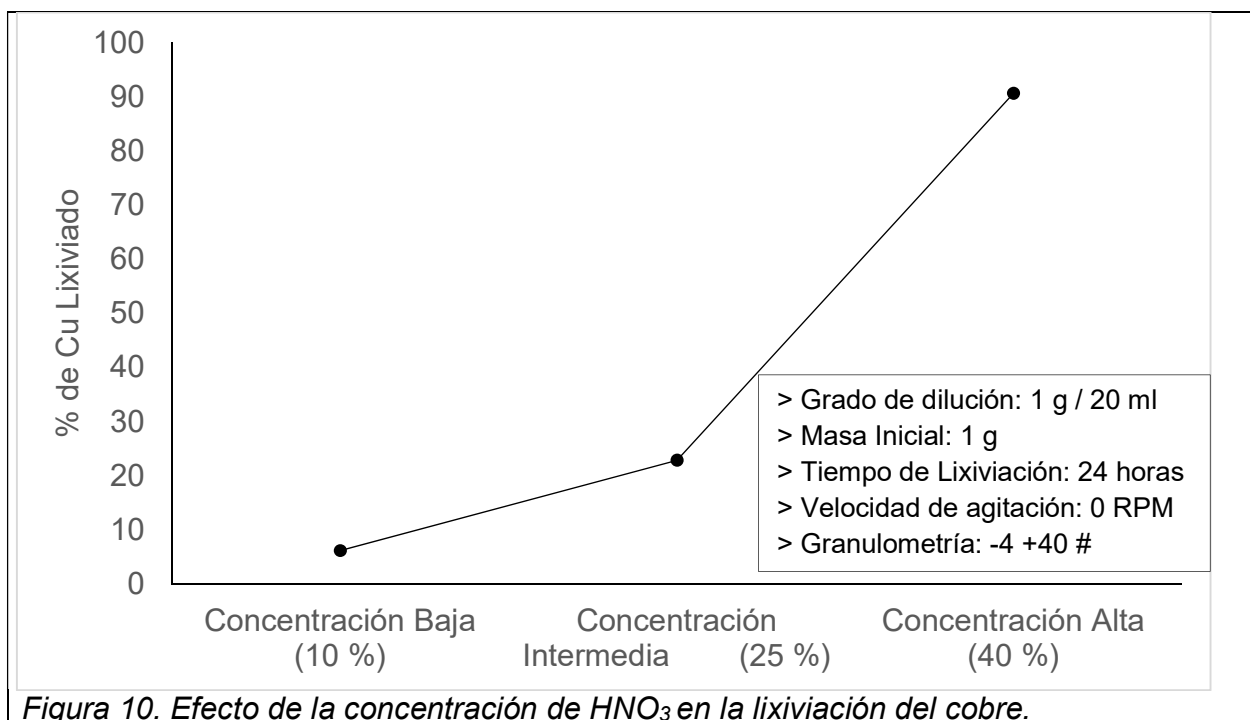


Figura 10. Efecto de la concentración de HNO_3 en la lixiviación del cobre.

6.3 ANÁLISIS DE RESULTADOS EN FUNCIÓN DE LA VELOCIDAD DE AGITACIÓN

En la Figura 11 se presenta el efecto de la velocidad de agitación en la recuperación de cobre lixiviado a partir de la muestra; sin agitación se recuperó 22,9 %, a 400 RPM se recuperó 98,97 % (el valor más alto obtenido en todas las pruebas realizadas) y a 800 RPM se obtuvo un 62,29 %. El comportamiento anterior se debe a que con la agitación intermedia se incorpora aire favorable a la lixiviación del cobre que puede formar Cu_2O y/o CuO siendo ambos más fáciles de complejar por el HNO_3 . Sin embargo, a la mayor velocidad de agitación el aire incorporado aumenta lo cual propicia una mayor formación

de óxidos de cobre, los cuales crean una capa protectora sobre el cobre, evitando la acción del HNO_3 para formar $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$.

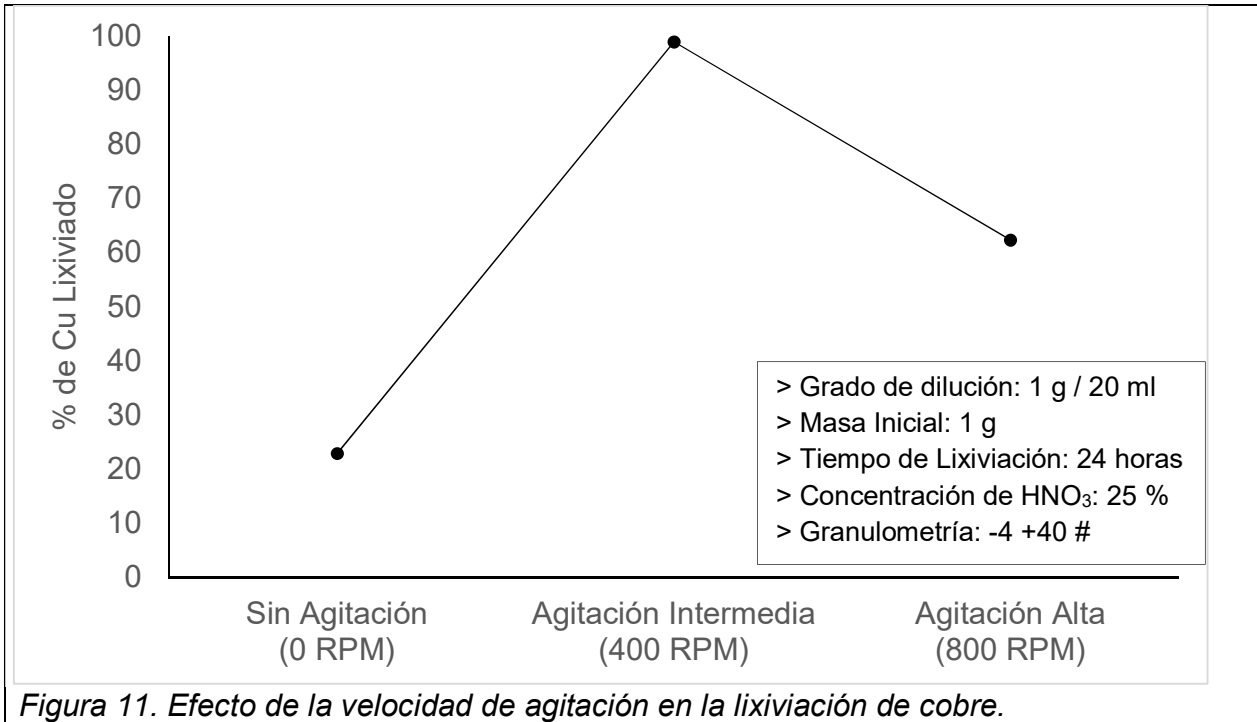


Figura 11. Efecto de la velocidad de agitación en la lixiviación de cobre.

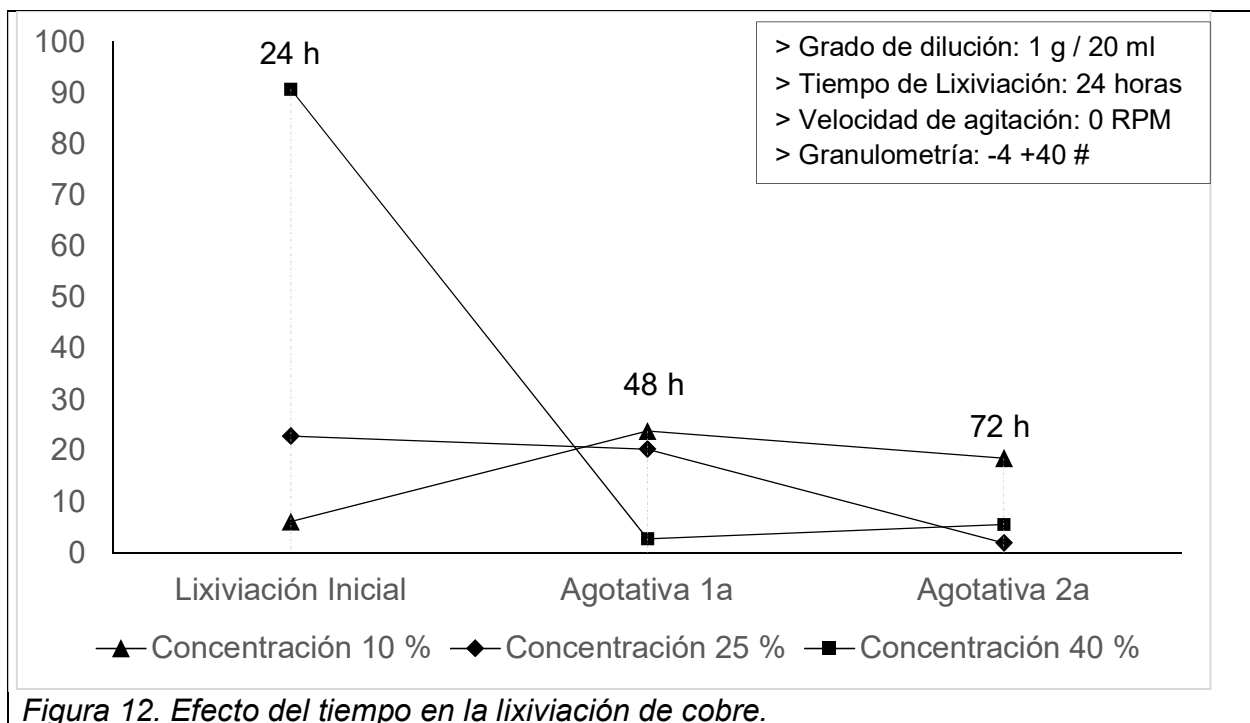
6.4 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS PRUEBAS AGOTATIVAS ADICIONALES

Considerando las pruebas de variación de concentración, los residuos de cada una de estas se re-lixiviaron de manera agotativa en una primera y otra segunda etapas, cada una de 24 horas. La Figura 12 muestra la recuperación de cobre de cada prueba en función de las etapas de lixiviación inicial, primera y segunda agotativas para las concentraciones 10, 25 y 40 % de ácido.

Como se observa en la gráfica para 10 %, en la lixiviación inicial se obtuvo 6,12 % de cobre, en la agotativa primaria 23,86 % y en la agotativa secundaria 18,55 %; para 25 % se recuperó 22,88 % de cobre en la inicial, 20,33 % en la agotativa primaria y 1,95 % en la secundaria; para 40 % se obtuvo 90,72 % en la inicial, 2,76 % en la agotativa primaria y 5,53 % en la secundaria.

Este comportamiento se debe a que durante la lixiviación se forman óxidos de cobre, por la acción de oxígeno disuelto o HNO_3 , creando una capa sobre el cobre elemental, con 10 % de ácido esta capa en formación es menos intensa, pero también se recupera poco cobre por la baja concentración de ácido que forma menos nitrato de cobre; con 25 y 40 % la formación de óxidos es más consistente. Con 25 % de ácido se inhibe la disolución porque la capa es permanente desde la lixiviación inicial y perdura en las etapas agotativas, pero con 40 % la capa formada se re-disuelve durante la lixiviación inicial, por esta razón se recupera 90,72 % de cobre al término de esta etapa.

Por estos motivos, como se observa en la Figura 12, las recuperaciones a 25 % de ácido presentan baja recuperación en la etapa inicial y la recuperación no incrementa sustancialmente en las etapas agotativas. Con 10 % se tiene baja recuperación en la etapa inicial, pero se recupera cobre en ambas etapas agotativas. Con 40 % se recupera casi todo el cobre en la etapa inicial.



6.5 ANÁLISIS DE RESULTADOS DE LAS PRUEBAS EN FUNCIÓN DE LA DILUCIÓN ADICIONALES

En la Figura 13 se observan las recuperaciones de cobre las concentraciones de 10 y 25 % de HNO_3 a diversas diluciones; para la de 10 % en una dilución baja se obtuvo una recuperación de 52,36 %, para una intermedia-baja 6,12 %, para una intermedia-alta 44,76 % y para una dilución alta 77,74 %; para 25 % se recuperó 87,90 % a dilución baja, 22,88 % a dilución intermedia-baja, 63,64 % a dilución intermedia-alta y 56,66 % a dilución alta.

En la gráfica de la Figura mencionada anteriormente se observa que a la dilución baja a ambas concentraciones de ácido se obtienen recuperaciones notables de cobre, pero al aumentar a la dilución intermedia-baja disminuyen las recuperaciones, dado que bajo estas condiciones el cobre se pasiva, pero al aumentar el grado de dilución a intermedia-alta y a alta, la recuperación tiende a subir debido a la mayor cantidad absoluta de ácido en la solución que re-disuelve a los óxidos pasivantes.

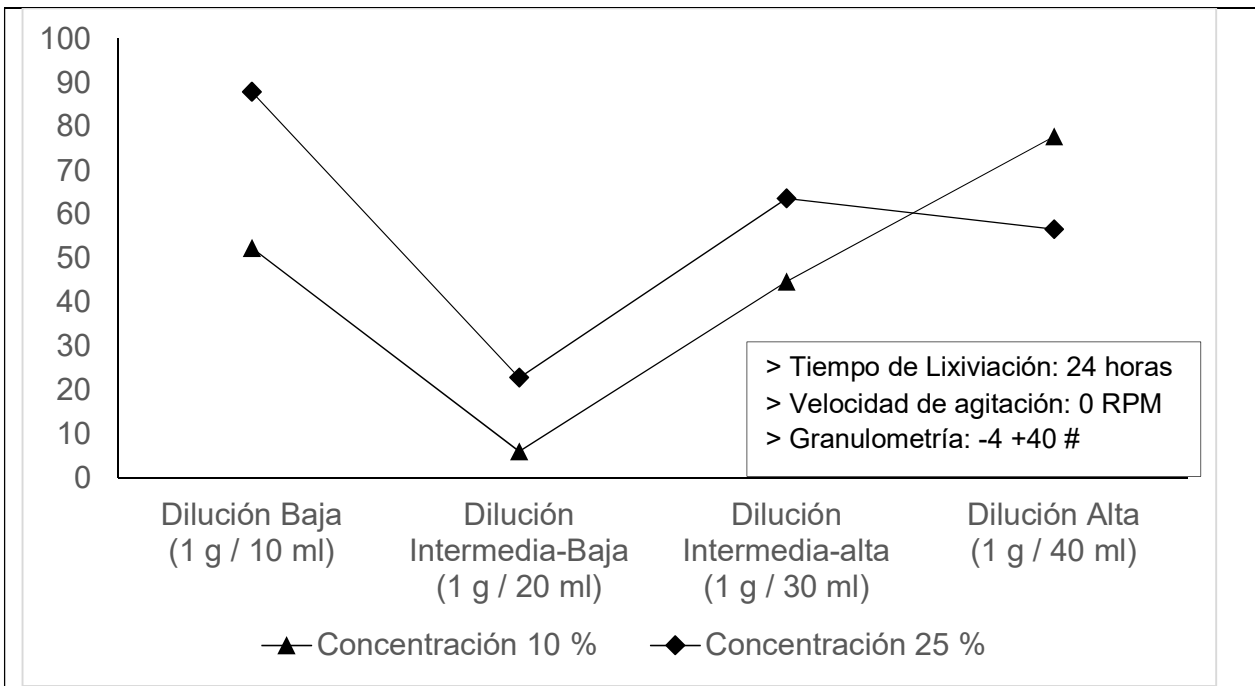
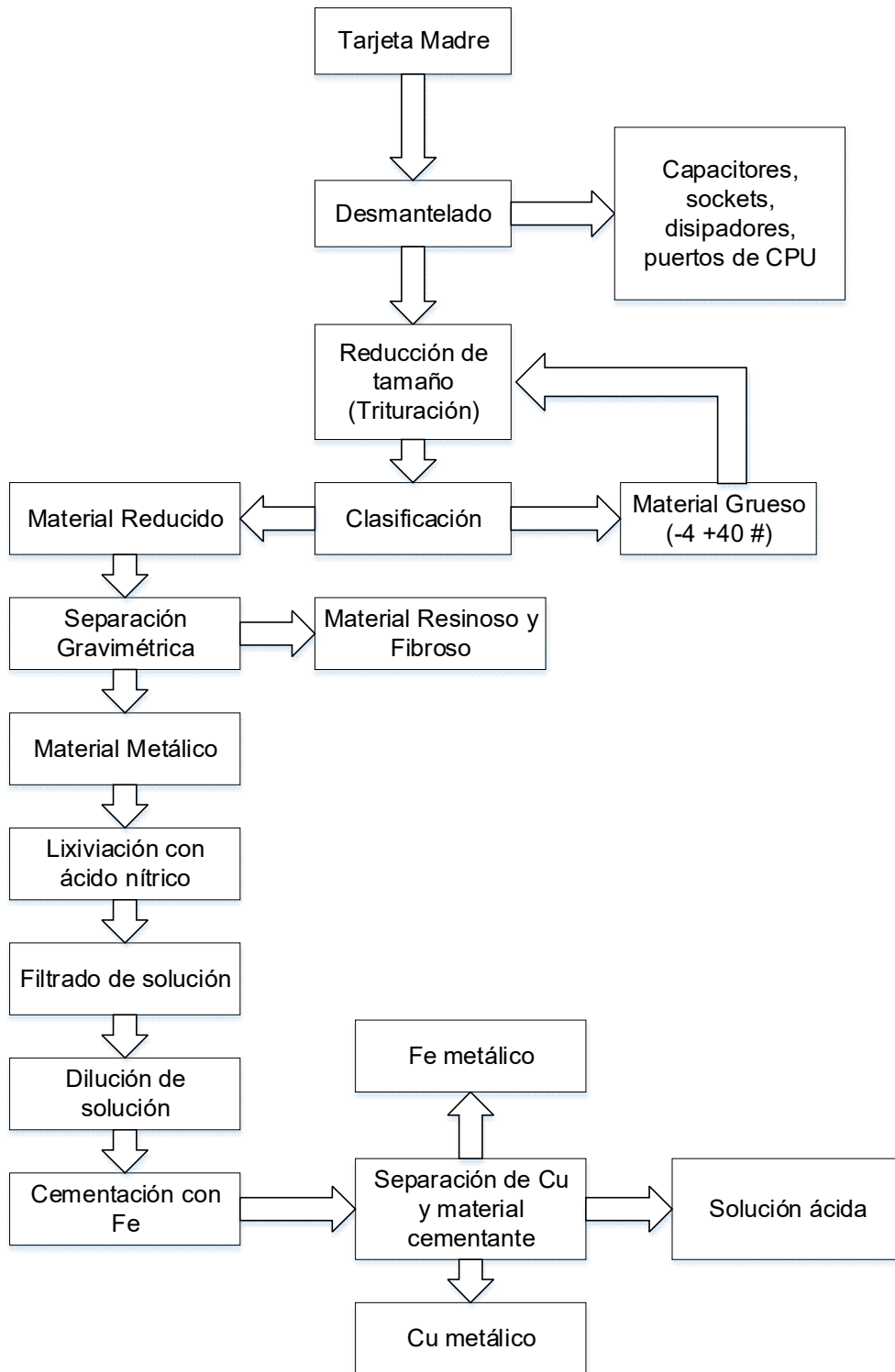


Figura 13. Efecto de la dilución en la lixiviación de cobre.

PROPUESTA DE UN POSIBLE PROCESO DE LIXIVIACIÓN DE COBRE A PARTIR DE RAEES CON ÁCIDO NÍTRICO



7. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

- Para las pruebas de lixiviación de los RAEE's, la mejor concentración de HNO₃ fue del 40 % es suficiente para extraer 90,72 % del cobre presente en la muestra en 24 horas.
- Con 10 % de HNO₃, se requiere de 48 a 72 horas de lixiviación para lograr extraer significativamente al cobre.
- Para evitar que el cobre se pasive, se requiere una concentración de 40 % de HNO₃ o agitación moderada (400 RPM) y dilución de 1 gramo en 10 mililitros de solución ácida.
- La granulometría influye en gran medida en la recuperación de cobre, siendo -8 +50 # un tamaño óptimo que expone al cobre a la lixiviación.
- Los parámetros con los que se obtuvieron las mejores recuperaciones fueron:
 1. Velocidad de agitación a 400 RPM con concentración de 25 % de HNO₃ (98,97 %)
 2. Concentración de 40 % de HNO₃ (90,72 %)
- Para trabajos posteriores, se recomienda:
 - En caso de usar granulometrías más finas para la lixiviación se recomienda separar el material fibroso y resinoso antes de realizar la lixiviación, con el fin de evitar la inhibición del residuo.
 - Estudiar otros parámetros adicionales como incorporar aire u oxígeno a la lixiviación y/o aumentar la temperatura.
 - Es importante, en otro trabajo de tesis, determinar los parámetros óptimos de la cementación de cobre, ya que se observó durante la experimentación que la cementación con Fe precipita todo el cobre de la solución.
 - Sería importante en otro trabajo de tesis diseñar cuidadosamente una planta piloto que permita realizar estudios factibles para la recuperación de cobre desde los RAEE's empleando esta propuesta de lixiviación. Esta se emplearía con fines académicos, de investigación y para dar asistencia técnica.

REFERENCIAS

- [1] I. Roman, (2015). E-waste in Latin America: The contribution of mobile operators in reducing electronic waste, GSMA. (25 de agosto del 2019). Recuperado de: <https://www.gsma.com/latinamerica/resources/ewaste2015/>
- [2] E.Y.L. Sum, (1991). The recovery of metals from electronic scrap, Journal of Metallurgy. Trondheim, Noruega. Pp. 53-61.
- [3] J. Cui, E. Forssberg, (2011). Mechanical recycling of WEEE, Journal of Hazardous Materials, B99. 243-263.
- [4] United Nations Population Division. World Urbanization Prospects: The 2013 Revision Population Database. (19 de agosto del 2019) Recuperado de: http://esa.un.org/unup/index.asp?panel=3_
- [5] Internet World Stats. (19 de agosto del 2019) Recuperado de: http://www.internetworldstats.com/stats.htm_
- [6] T. Lindqvist. (2000). Extended Producer Responsibility in Cleaner Production: Policy Principle to Promote Environmental Improvements of Product Systems. IIIIEE, Lund University. Lund, Suecia. (25 de agosto del 2019). Recuperado de: <https://lup.lub.lu.se/search/ws/files/4433708/1002025.pdf>
- [7] OECD, (2001). Extended Producer Responsibility: A Guidance Manual for Governments, Paris. (25 de agosto del 2019). Recuperado de: https://www.oecd-ilibrary.org/environment/extended-producer-responsibility_9789264189867-en
- [8] D. Sinha-Khetriwal, Philipp Kraeuchi, Rolf Widmer, (2008). Producer responsibility for e-waste management: Key issues for consideration - Learning from the Swiss experience. Journal of Environmental Management. Pp. 153-165.
- [9] R. Widmer, et al., (2005). Global perspectives on e-waste. Environmental Impact Assessment Review. Pp. 436-458.
- [10] H. Antrekowitsch, M. Potesser, W. Spruzina, F. Prior, (2006). Metallurgical recycling of electronic scrap, Proceedings of EPD Congress. Pp. 899-908.
- [11] J.A. Stuart, Q. Lu, (2000). A model for discrete processing decisions for bulk recycling of electronic equipment, IEEE Trans Electron Packaging Manuf. Pp. 195-208.

- [12] J.A.S. Williams, (2006). A review of electronics demanufacturing processes, Resources, Conservation and Recycling. Pp. 195-208.
- [13] T. Havlík, (2008). Hydrometallurgy: Principles and Applications, Woodhead Publishing Limited. Cornwall, Inglaterra. Pp 242, 243, 255-259.
- [14] M. Aguilar, J.L. Cortina, (2008). Solvent Extraction and Liquid Membranes: Fundamentals and Applications in new Materials, CRC Press. EUA. Pp. 2, 10, 14-16.
- [15] A. Lozada Pérez, (2019). Recuperación por la vía hidrometalúrgica de la fracción metálica desde residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. Universidad Nacional Autónoma de México. Cd. De México, México. Pp. 32.