

Lixiviación eficiente de Cu, Ni y Zn en PCBs, utilizando un sistema de ácido sulfúrico-ozono

Efficient leaching of Cu, Ni and Zn from PCBs using a sulfuric acid-ozone system

Carlos Orlando Gama-Juárez ^a, Ramón G. Salinas-Maldonado ^{a,*}, Alondra García-Cerón ^a, Javier Flores-Badillo ^a, Juan Hernández-Ávila ^a, Manuel Saldana ^{b,c}

^a Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, 42184, Pachuca, Hidalgo, México.

^b Faculty of Engineering and Architecture, Universidad Arturo Prat, Iquique 1110939, Chile.

^c Departamento de Ingeniería Química y Procesos de Minerales, Universidad de Antofagasta, Antofagasta 1270300, Chile.

Resumen

El acelerado consumo de bienes, actualmente ha incrementado la cantidad de desechos en el mundo, especialmente desechos electrónicos, lo cual hace del reuso y reciclaje de estos un factor importante para remediar la contaminación. Este estudio investiga la lixiviación de residuos de chatarra electrónica en medio $H_2SO_4-O_3$. Los resultados muestran que la cinética de lixiviación de Cu, Ni y Zn está controlada por la difusión. Los valores de energía de activación (E_a) son 0.815, 3.42 y 0.171 kJ/mol para Cu, Ni y Zn, respectivamente. De igual modo, los órdenes de reacción son prácticamente 0 para los tres metales (-0.049 Cu, 0.14 Ni, y -0.0181 Zn), sugiriendo que la reacción es fácil de iniciar y puede ser controlada por difusión o por un paso limitante que no involucra la concentración de los reactantes. Por lo tanto, estos resultados indican que la lixiviación es un proceso eficiente para recuperar metales contenidos en residuos de la chatarra electrónica. Las máximas recuperaciones encontradas, fueron de 96.5 % de Cu, 98.67 % de Ni y 98.10 % de Zn.

Palabras Clave:

Chatarra electrónica, lixiviación, ácido sulfúrico-ozono, energías de activación, orden de reacción, difusión, Cu, Ni, Zn.

Abstract

The rapid consumption of goods has led to an increase in waste globally, particularly electronic waste, highlighting the importance of reuse and recycling in mitigating pollution. This study investigates the leaching of electronic scrap residues in $H_2SO_4-O_3$ medium. The results indicate that the leaching kinetics of Cu, Ni and Zn are diffusion-controlled. The activation energy values are 0.815, 3.42 and 0.171 kJ/mol for Cu, Ni, and Zn, respectively. The low activation energy values and reaction orders, which are practically 0 for the three metals (-0.049 Cu, 0.14 Ni, and -0.0181 Zn), suggest that the reaction is facile and may be controlled by diffusion or a non-concentration-dependent step. Therefore, these results indicate that leaching is an efficient process for recovering metals contained in electronic scrap residues. The highest recoveries were 96.5 % Cu, 98.67 % Ni and 98.10 % Zn.

Keywords:

Electronic scrap, leaching, sulfuric acid-ozone, activation energies, reaction orders, diffusion, Cu, Ni, Zn.

1. Introducción

El constante avance científico y tecnológico, así como el crecimiento de la sociedad ha incrementado significativamente el consumo de dispositivos electrónicos, los que actualmente tienen una vida útil más reducida (Zhu, et al., 2022). Lo anterior, ha derivado en un crecimiento sostenido de estos residuos electrónicos.

Esta tendencia representa una amenaza ambiental considerable, especialmente porque la tasa de generación de estos residuos supera en cinco veces su ritmo de reciclaje. Solo en el año 2022 se generaron 62 millones de toneladas de desechos electrónicos a nivel mundial, y se estima que esta cifra alcanzará los 82 millones

para el año 2030, con un incremento anual aproximado de 2,6 millones de toneladas (Baldé et al., 2024).

Las placas de circuito impreso (PCBs), presentes en prácticamente todos los dispositivos electrónicos, son especialmente relevantes en el contexto del reciclaje debido a su compleja composición, que incluye polímeros, materiales cerámicos y metales muy valiosos como cobre, zinc, níquel, oro, plata y paladio (Jadhao, et al., 2016), (Lin, et al., 2020), (Lin et al., 2021). Para el reprocesamiento de estos materiales, se han desarrollado diversas estrategias que incluyen métodos mecánicos, químicos y térmicos. De los metales antes mencionados, el cobre (y algunos metales base) es el más abundante contenido en estos desechos electrónicos (Massinaei, et al., 2025), (Dinkar, et al., 2025). Entre las mejores opciones para la recuperación de estos valores de

*Autor para la correspondencia: sa380249@uaeh.edu.mx

Correo electrónico: ga388050@uaeh.edu.mx (Carlos Orlando Gama-Juárez), ga337807@uaeh.edu.mx (Alondra García-Cerón), javier_flores11060@uaeh.edu.mx (Javier Flores-Badillo), herjuan@uaeh.edu.mx (Juan Hernández-Ávila), masaldana@unap.cl (Manuel Saldana)

interés, actualmente se destacan la hidrometalurgia (Han, et al., 2020), (Jadhao, et al., 2016), (Jadhao, et al., 2021), (Wang, et al., 2021), (Xiu et al., 2014) y la pirometalurgia (Akbai, and Ahmadi, 2019), (Arshadi, et al., 2019), (Wei, et al., 2019), (Liu, et al., 2020). La pirometalurgia, permite recuperar metales por fusión a altas temperaturas, aunque genera emisiones contaminantes y pérdidas de metales menores. En cambio, la hidrometalurgia y la biohidrometalurgia se perfilan como alternativas más sostenibles, ya que emplean disoluciones químicas o microorganismos para recuperar metales a temperaturas más bajas y con menor impacto ambiental (Kumari et al., 2024), (Ishak et al., 2022).

En particular, para la recuperación de metales como el cobre, el níquel y el zinc, se han obtenido resultados prometedores mediante la combinación de procesos de trituración mecánica y lixiviación química. De este modo, la hidrometalurgia ha demostrado ser efectiva para la recuperación de estos metales y se ha consolidado como una etapa clave para la disolución selectiva de metales a partir de PCBs pulverizados. Diferentes estudios han demostrado que el uso de ácidos fuertes, como el ácido sulfúrico o el nítrico, en combinación con agentes oxidantes como Fe^{3+} , H_2O_2 u O_2 , permite alcanzar eficiencias de recuperación variables dependiendo de las condiciones operativas. Por ejemplo, Ishak et al. (2022) reportaron una eficiencia de extracción de cobre del 98% utilizando ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno bajo condiciones óptimas. Sin embargo, la cinética del proceso, la selectividad y la generación de residuos secundarios son factores críticos a considerar. Aunque los resultados obtenidos con estos sistemas han sido alentadores, aún persisten desafíos en términos de eficiencia, tiempos de reacción y sostenibilidad del proceso (Kumari et al., 2024).

De igual modo, se ha constatado que en la lixiviación de Cu, Ni y Zn contenido en WEEE, el uso de agentes oxidantes como el peróxido de hidrógeno, cloro u ozono (O_3) puede ser más eficiente que usar solamente ácidos. El peróxido de hidrógeno es particularmente efectivo para la lixiviación de cobre, mientras que el cloro puede ser más agresivo y requerir condiciones controladas para evitar la generación de subproductos nocivos (Huan, et al., 2018). El ozono, por su parte, ofrece una alternativa más sostenible y con menor impacto ambiental. Igualmente, el empleo de este agente oxidante puede ofrecer algunas ventajas sobre otras técnicas, incluyendo una mayor eficiencia de lixiviación, menor consumo e reactivos y menor impacto ambiental, ya que al final el ozono se descompone en oxígeno.

En este contexto, el presente trabajo propone evaluar el uso de ozono (O_3) como agente oxidante en un sistema con ácido sulfúrico, con el fin de compararlo con otros sistemas oxidantes convencionales aplicados a la lixiviación de PCBs. Se busca validar esta innovación mediante pruebas experimentales, en las que se analizarán parámetros como la eficiencia de extracción, el tiempo de reacción y el comportamiento del sistema frente a diferentes condiciones tales como la temperatura y la concentración de reactante. Estudios recientes han demostrado que la adición de ozono en procesos de lixiviación, puede mejorar significativamente la recuperación de metales, alcanzando tasas de extracción de hasta el 100% para ciertos metales bajo condiciones específicas (Lach et al., 2024). Esta propuesta se plantea como una alternativa potencialmente más eficiente y menos contaminante, con el objetivo de contribuir al desarrollo de tecnologías de reciclaje más limpias y efectivas.

2. Procedimiento Experimental

2.1. Materiales experimentales

Los materiales utilizados en este estudio fueron tarjetas de circuitos impresos (PCBs) recolectadas de aproximadamente 50 computadoras de diversas generaciones (Sexta, séptima y octava

generaciones). De estas tarjetas (Figura 1), se seleccionaron específicamente los pines metálicos presentes en las conexiones de procesadores, puertos USB, conexiones de mouse, teclado, bocinas, monitor y conectores de alimentación interna, ya que estos contenían los metales de interés: cobre, níquel, y zinc.

Se colectaron al menos 50 tarjetas de PCBs, representativas de las diferentes generaciones de computadoras. Estos PCBs fueron desensamblados manualmente, cortadas y caracterizadas mediante Microscopía Electrónica de Barrido en conjunción con Espectrometría por Dispersión de Energías de Rayos X (EDS), Difracción de Rayos X.

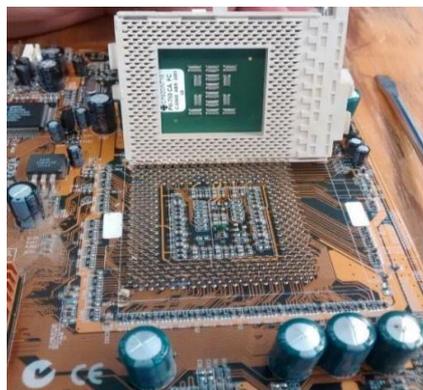


Figura 1. Tarjetas de circuitos impresos utilizadas para la lixiviación de Cu, Ni y Zn.

2.2. Equipos experimentales

Los equipos utilizados en este estudio incluyeron los siguientes:

- Un microscopio electrónico de barrido (MEB, JSM-IT300 JEOL, fabricado por JEOL Tokio, Japón), equipado con un espectrómetro por dispersión de energías de rayos X (EDS, marca Oxford), para el análisis morfológico y el análisis semi-cuantitativo y puntual de los elementos presentes en los pines metálicos.
- Un difractor de rayos X (INEL modelo Equinox 2000, fabricado por INEL en Artenary, Centre Val de Loire, Francia) para identificar las fases cristalinas presentes en las muestras.
- Un espectrómetro de emisión de masas por plasma acoplado inductivamente (ICP-MS, Perkin Elmer modelo 2100, fabricado por Perkin Elmer, Watham, MA, USA) para cuantificar la concentración de metales disueltos en solución después de haber concluido la lixiviación.
- Generador de ozono (O_3), marca Ozone Ecological Equipments (modelo Bio-30 LAB, fabricado en el Estado de México, México), que se utilizó para la generación del gas ozono, mediante el paso de O_2 a través de una corriente de alto voltaje por descarga eléctrica o descarga corona, provocando la ionización de las moléculas de oxígeno.

2.3. Métodos experimentales

Caracterización de la muestra: Los pines metálicos fueron caracterizados antes del proceso de lixiviación mediante MEB-EDS y DRX para determinar su morfología, composición química y estructura cristalina.

Procedimiento de lixiviación: El proceso de lixiviación se llevó a cabo en un reactor de vidrio de 1 L. La solución lixivante consistió en ácido sulfúrico (H_2SO_4) y ozono (O_3) como agente oxidante, en un volumen de 500 mL y una presión de gas de 1 atm. Se evaluaron dos parámetros principales; Temperatura (283, 293,

303, 313, 323, 333 y 343 K), y concentración de H₂SO₄ (0.01, 0.03, 0.05, 0.1, 0.3 y 0.5 M).

El arreglo experimental para los experimentos de lixiviación en medio H₂SO₄ - O₃, se observa en la Figura 2, que muestra la placa de calentamiento sobre la que se monta el reactor con la solución de lixiviación y el generador de ozono, que produce el gas oxidante mediante la inyección de oxígeno y su conversión a ozono por descarga eléctrica. De igual modo, se muestra un matraz sellado que contiene yoduro de potasio (KI), que sirve para destruir el exceso de ozono, ya que este al reaccionar con el KI, forma yodo y oxígeno, evitando intoxicación y contaminación. La solución se preparó agregando 500 mL de agua destilada y el volumen correspondiente de ácido sulfúrico. Luego se añadieron 10 g de pines metálicos y se inyectó ozono durante cuatro horas, manteniendo una agitación constante de 900 rpm. Durante este periodo, se tomaron muestras de 5 mL en distintos intervalos de tiempo prefijados para su análisis posterior. Debido a la toma continua de muestras, el volumen fue corregido para lograr determinar la concentración real después de cada toma de muestra, mediante la fórmula $C1V1 = C2V2$. Al finalizar, los residuos sólidos fueron filtrados y los licores de lixiviación se recolectaron para determinar la cantidad de metales disueltos.



Figura 2. Arreglo experimental para la lixiviación de Cu, Ni y Zn, en medio H₂SO₄ - O₃.

El procedimiento experimental descrito, fue utilizado para la lixiviación de cobre (Cu), níquel (Ni) y zinc (Zn). El seguimiento del proceso de cada reacción, se llevó a cabo mediante el análisis de las muestras tomadas en cada intervalo de tiempo prefijado y con la ayuda de ICP-MS.

3. Resultados

3.1. Análisis por MEB - EDS

La Figura 3 muestra los resultados obtenidos mediante el análisis de MEB-EDS realizado a las muestras de pines procedentes de los PCBs. Esta, es una imagen característica de los pines utilizados para las pruebas de lixiviación. Se observa una morfología alargada en todos los casos, y en esta ocasión el análisis realizado mediante EDS fue llevado a cabo en 3 sitios distintos del pin, tal como se llevaron a cabo otros tantos en distintos pines evaluados mediante esta misma técnica. La composición promedio obtenida, mediante el análisis semi-cuantitativo y puntal muestra contenidos de Cu ≈ 1.8 % en peso, Ni ≈ 87.34 % en peso y Zn ≈ 3.96 % en peso. También hay otros elementos tales como Al, Co y Au que no fueron evaluados, la posibilidad de ser disueltos estará determinada por la selectividad, donde la disolución de estos metales en este sistema estudiado sería: Al > Co > Au. Es decir, el Al se disolvería más fácilmente, seguido del Co, y el Au sería el más resistente a la disolución.

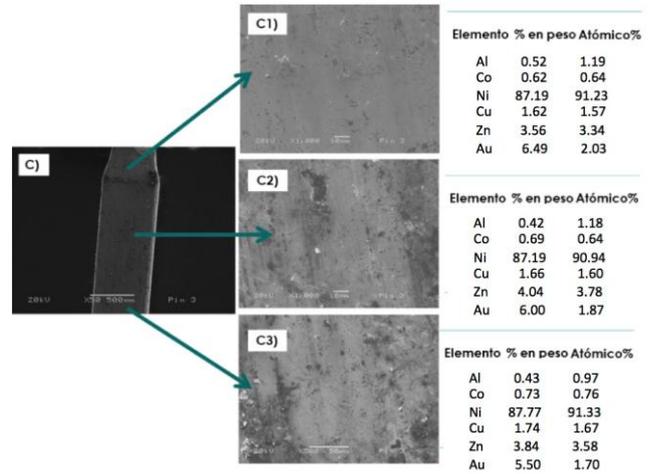


Figura 3. Imagen de un pin procedente de los PCBs, obtenida por MEB (ES) y tablas de composición elemental obtenidas mediante EDS, en los sitios señalados.

3.2. Análisis por Difracción de Rayos - X (DRX)

En la Figura 4, se muestra el espectro de DRX obtenido para los pines utilizados en la experimentación de lixiviación de Cu, Ni y Zn. En este espectro, se muestra la presencia de aleaciones de Cu-Ni-Zn-Fe [PDF: 48-0491], Au-Zn [PDF: 65-6709] y Cu-Ni [PDF: 47-1406].

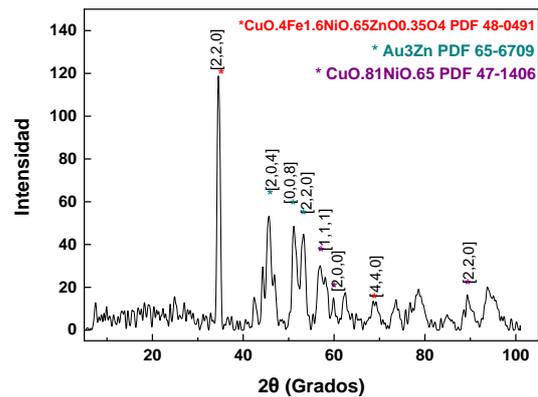


Figura 4. Espectro de DRX obtenido de los pines procedentes de los PCBs. Se nota la presencia de Cu, Ni y Zn.

3.2. Lixiviación de Cu, Ni y Zn. Efecto concentración de H₂SO₄

La Figura 5, muestra los resultados obtenidos durante la experimentación de la lixiviación de Cu contenido en los pines de los PCBs. Se puede apreciar una disminución en las velocidades aparentes de reacción (k_{exp}), conforme aumenta la concentración de ácido sulfúrico (Figura 5A) y se mantiene constante la temperatura (313 K) y la presión parcial del O₃ a 1 atm. Y lo anterior ocurre, por la formación de complejos del Cu con el sulfato, además de existir una competencia por los sitios activos entre el Cu y el Zn, lo cual hace que al aumentar la concentración de ácido en la superficie ocurra una inhibición de la reacción y la velocidad de reacción también disminuya. Por otro lado, la Figura 5B, muestra el aparente orden de reacción n obtenido mediante el tratamiento de las constantes de velocidad obtenidas (k_{exp}). El valor obtenido es $n = -0.049$, el cual es indicativo de un efecto prácticamente nulo de la concentración del reactante durante el proceso de lixiviación del Cu en medio H₂SO₄- O₃.

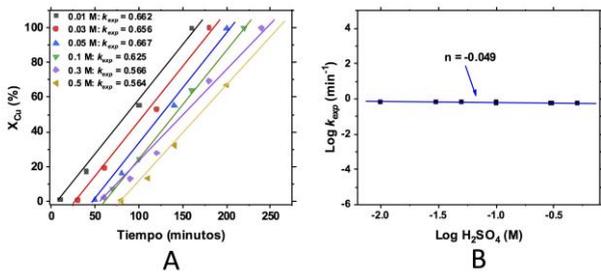


Figura 5. Lixiviación de Cu. Efecto de la concentración de $[H_2SO_4]$ A). k_{exp} y B). Orden de la reacción $n = -0.049$.

Los resultados de la lixiviación de Ni contenido en las PCBs desechadas, se muestra en la Figura 6. En la gráfica de la izquierda (Figura 6A), se observan las constantes experimentales obtenidas para las diferentes concentraciones de ácido sulfúrico evaluadas (k_{exp}), y se puede apreciar que a partir de la concentración de $[H_2SO_4]$ de 0.03 M, las constantes de velocidad aumentan conforme aumenta la concentración de ácido. Lo anterior puede deberse a que, en el régimen de control de la reacción, a concentraciones bajas de ácido (0.01 M), la velocidad de lixiviación del Ni puede estar controlada por la disponibilidad de iones H^+ en la superficie del material. Aquí, la velocidad de reacción es lenta y no depende directamente de la concentración de ácido. Al transitar a un régimen de control químico, la velocidad de reacción comienza a aumentar conforme aumenta la concentración de ácido, lo cual sugiere que se promueve un aumento de la velocidad por un control químico, es decir, hay más interacción entre los iones de H^+ y el Ni en la superficie del material. Por ello, al aumentar los iones de H^+ disponibles para reaccionar, aumenta la velocidad de reacción. En resumen, la relación entre la concentración de ácido y la velocidad de lixiviación del Ni se puede explicar por la transición de un régimen de control de la reacción a un régimen de control químico, donde la velocidad de reacción química aumenta conforme aumenta la concentración de ácido. Por otro lado, la Figura 6B representa el tratamiento logarítmico de las constantes de velocidad obtenidas y la pendiente obtenida, representa el orden de reacción de lixiviación para el rango de concentraciones evaluadas. Para este caso, el orden de reacción obtenido es de $n = 0.14$, lo cual sugiere que la lixiviación de este metal es más sensible a la concentración de ácido sulfúrico que para el caso anterior.

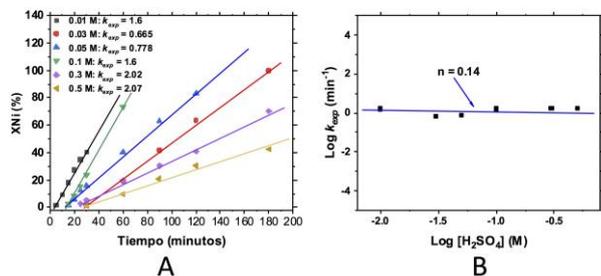


Figura 6. Lixiviación de Ni. Efecto de la concentración de $[H_2SO_4]$ A). k_{exp} y B). Orden de la reacción $n = 0.14$.

Para el caso de la lixiviación del Zn, evaluando el efecto de la concentración de $[H_2SO_4]$, los resultados obtenidos se muestran en la Figura 7. La determinación de las constantes experimentales de la reacción se puede apreciar en la gráfica de la izquierda (Figura 7A), y se observa que aparentemente todas las constantes obtenidas son similares. Sin embargo, pareciera que conforme aumenta la concentración de ácido, la velocidad de reacción disminuye levemente. Por otro lado, la Figura 7B, muestra el

tratamiento logarítmico de estas constantes vs la concentración de ácido, obteniéndose de este modo la pendiente que representa el orden de la reacción de lixiviación del Zn. Para este caso, el orden de reacción obtenido es $n = -0.0181$, resultado que indica que la influencia de la concentración de $[H_2SO_4]$ durante el proceso de lixiviación de Zn es prácticamente nulo en el intervalo de concentraciones evaluado.

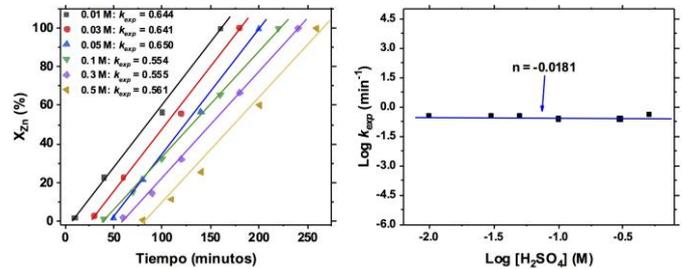


Figura 7. Lixiviación de Zn. Efecto de la concentración de $[H_2SO_4]$ A). k_{exp} y B). Orden de la reacción $n = -0.0181$.

3.3. Lixiviación de Cu, Ni y Zn. Efecto temperatura.

Para el caso de la lixiviación del Cu en el sistema $H_2SO_4 - O_3$, evaluando el efecto de la temperatura (283, 293, 313, 323, 333 y 343 K), la Figura 8 muestra los resultados obtenidos. La determinación de las constantes de velocidad (k_{exp}), se muestra en la Figura 8A y ahí puede observarse que no hay cambios significativos en todas las temperaturas evaluadas. Prácticamente todas las k_{exp} obtenidas son similares, a excepción de la obtenida a 343 K que exhibe una velocidad de reacción un poco mayor. Por otro lado, la energía de activación del sistema de lixiviación fue determinada al graficar el $\ln k_{exp}$ vs $1/T \times 10^3$ (Figura 8B). El valor obtenido para esta energía de activación fue de $E_a = 1.337$ kJ/mol, que es indicativo de un proceso controlado por la difusión y que es favorecido por la oxidación que promueve la presencia del O_3 en el sistema. De igual modo, este valor E_a representa que la lixiviación de Cu en este sistema, no requiere de mucha energía para poder llevarse a cabo.

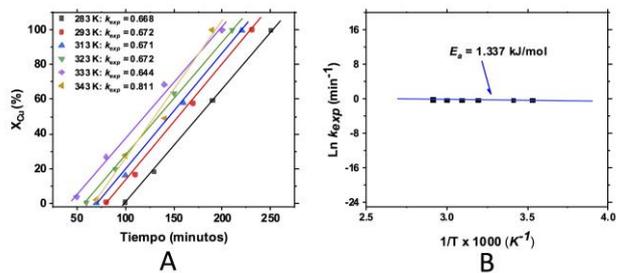


Figura 8. Lixiviación de Cu. Efecto temperatura A). k_{exp} y B). Energía de activación $E_a = 1.337$ kJ/mol.

En la Figura 9, se observan los resultados encontrados durante la lixiviación de Ni en el sistema $H_2SO_4 - O_3$, evaluando diferentes temperaturas (283, 293, 303, 313, 323, 333 y 343 K). En la Figura 9A, se muestran los valores de k_{exp} obtenidos, y al igual que en caso anterior, no se observan diferencias aparentes entre ellos. Así mismo, como en el caso anterior la aparente energía de activación del sistema fue determinada al graficar el $\ln k_{exp}$ vs. $1/T \times 10^3$. El valor obtenido fue $E_a = 0.22$ kJ/mol, el cual es indicativo de un proceso controlado por la difusión, y que requiere de poca energía para que se lleve a cabo ya que la reacción química es extremadamente rápida.

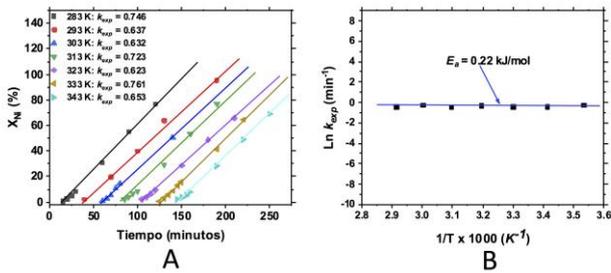


Figura 9. Lixiviación de Ni. Efecto temperatura A). k_{exp} y B). Energía de activación $E_a = 0.22$ kJ/mol.

Los resultados obtenidos para la lixiviación de Zn en el sistema $H_2SO_4 - O_3$, se muestran en la Figura 10. A partir de los datos observados, se determinaron las constantes experimentales de la reacción (k_{exp}), las cuales se muestran en la Figura 10A. De manera similar que los casos anteriores, no se aprecian cambios en las constantes conforme aumenta la temperatura.

De igual forma, la energía de activación del sistema fue determinada al graficar el $\ln k_{exp}$ vs. $1/T \times 10^3$ (Figura 10B). El valor de la energía de activación encontrado fue de $E_a = 0.171$ kJ/mol, el cual al igual que los casos anteriores, es indicativo de un control difusivo y motiva a señalar que el proceso de lixiviación de Zn de los PCBs, requiere de mínima energía para llevarse a cabo.

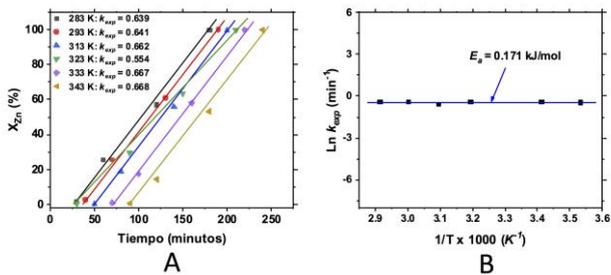


Figura 10. Lixiviación de Zn. Efecto temperatura A). k_{exp} y B). Energía de activación $E_a = 0.171$ kJ/mol.

Finalmente, se determinaron las condiciones óptimas para encontrar las máximas recuperaciones de Cu, Ni y Zn. Para el caso del Cu, se determinó una recuperación máxima del 96.5 %, mientras que para el Zn fue de 98.67 %, ambas encontradas a una temperatura de trabajo de 303 K y con una concentración de $[H_2SO_4] = 0.3M$. Mientras que para Ni, la máxima recuperación obtenida a 303 K y con una concentración de $[H_2SO_4] = 0.01M$, fue de 98.10 %, tal como se muestra en la Figura 11.

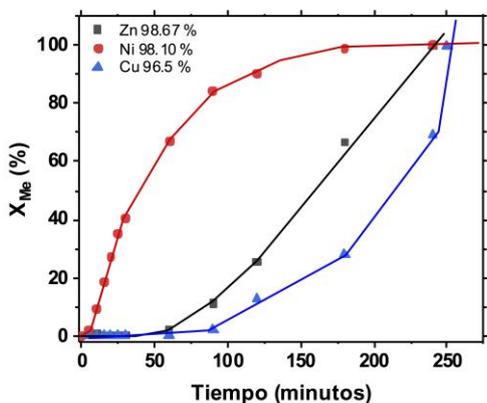


Figura 11. Máximas recuperaciones para el Cu, Ni y Zn lixiviados en el sistema $H_2SO_4 - O_3$

4. Discusión

Los resultados obtenidos en esta investigación sobre la lixiviación de PCBs desechados de computadores, utilizando ácido sulfúrico y ozono como agente oxidante, son interesantes y reveladores. En primer lugar, la composición química de los residuos PCBs y de computadoras, es muy variada e incluye metales preciosos, nobles y algunas tierras raras. Para este caso, se determinó una composición de $Cu \approx 1.8$ % en peso, $Ni \approx 87.34$ % en peso y $Zn \approx 3.96$ % en peso, la cual es semejante a la encontrada en varios trabajos previos (de Andrade et al., 2021), (Calgaro et al., 2015), (Huang et al., 2009), (Vardanyan et al., 2022). Por otro lado, los órdenes de reacción obtenidos para cada el Cu y el Zn, tienen valores negativos. Un orden de reacción negativo, puede tener algunas explicaciones, tal como las siguientes: Puede indicar que existe una inhibición de la reacción por parte de la concentración del reactivo, ya que el reactivo, puede adsorberse en la superficie del sólido y bloquear los sitios activos, reduciendo la velocidad de reacción. También puede ocurrir la formación de un complejo inactivo con otro componente del sistema, y para este caso es lo que puede ocurrir, ya que el sistema es multicomponente y hay una competencia durante la lixiviación de diferentes metales contenidos en los residuos electrónicos. Sin embargo, también puede ocurrir una saturación de la superficie, lo cual conlleva a un aumento de la concentración del reactivo que no necesariamente aumenta la velocidad de reacción. En cualquiera de los casos, este fenómeno, tiene implicaciones importantes para la cinética de lixiviación. Ya que esto indica que, la concentración del reactivo debe ser optimizada para maximizar la velocidad de la reacción global. En resumen, al obtenerse valores negativos para los órdenes de reacción del Cu y Zn, mientras que para el Ni es positivo, pueden estar ocurriendo formación de complejos entre el Cu y el Zn con el ácido sulfúrico o el propio ozono y eso estaría inhibiendo la lixiviación de estos metales (por ejemplo el Cu puede estar formando complejos con el sulfato). Igualmente, puede ocurrir una saturación de la superficie del material que contiene Cu y Zn, reduciendo la velocidad de lixiviación. Y por último existe una competencia por los sitios activos. Por otro lado, la lixiviación del Ni está controlada por la difusión través de la capa de producto o la superficie del material (tal como lo demuestra la E_a obtenida) y no está formando complejos con el Cu y Zn, ni compite por los sitios activos, por lo cual aunque el orden de lixiviación sea $Cu > Zn > Ni$, en este caso la competencia y formación de complejos por parte del Cu y el Zn, propician una mejor lixiviación del Ni, tal como lo muestra la Figura 11.

El orden de reacción más alto se obtuvo para Ni (0.14), lo que podría indicar que la lixiviación de este metal es más sensible a la concentración del ácido que la de Cu y Zn.

En cuanto a las energías de activación determinadas para cada metal, igualmente son muy bajas. Esto sugiere que la lixiviación de estos metales es un proceso relativamente fácil y no requiere una gran cantidad de energía para activarse. Igualmente son energías que determinan un control difusivo, y son un poco más bajas que las encontradas en trabajos que usaron una combinación de ácidos más fuerte (H_2SO_4 y HNO_3), donde se determinaron energías de activación de 3.535 kJ/mol para Cu y 2.628 kJ/mol para Ni (Dinkar et al, 2025).

Por último, las recuperaciones máximas obtenidas para cada metal son altas, lo que sugiere que el sistema de lixiviación utilizado es efectivo para recuperar estos metales de los PCBs desechados. La recuperación máxima de Cu (96.5 %) y de Zn (98.67 %) se obtuvo

a una concentración de ácido de 0.3 M y una temperatura de 303 K, lo que podría indicar que estas condiciones son óptimas para la lixiviación de estos metales. Sin embargo, la recuperación de máxima de Ni (98.10 %) se obtuvo a una concentración de ácido mucho más baja (0.01 M) y a la misma temperatura, lo que podría indicar que la lixiviación de este metal requiere condiciones más suaves. Los valores obtenidos son mejores que los logrados en sistemas de $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ (de Andrade et al., 2021), (Hao, et al., 2022), en sistemas de $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{O}_2$ y asistidos por bacterias (Vardanyan et al., 2022), en sistemas de H_2SO_4 en autoclave a 0.55 MPa y 363 K (Martínez-Ballesteros et al., 2023), en soluciones de HCl y Cl_2 electro generado (Zhao et al., 2022), en sistemas de sulfato de amonio-amoniaco y electrolisis (Pinho, et al., 2023) y en sistema de HNO_3 a altas concentraciones (6M) y temperaturas de 348 K (Kumari et al, 2024).

Adicionalmente, es importante resaltar que para este estudio preliminar, no se analizaron los residuos secundarios que pudieron ser obtenidos. Sin embargo, este proceso de lixiviación en el sistema ácido sulfúrico- ozono, puede generar varios tipos de residuos secundarios, tales como lodos y soluciones ácidas, que contienen metales pesados y otros contaminantes. Igualmente se generan gases y vapores tales como SO_2 y H_2S que son perjudiciales para la salud humana y el medio ambiente, por lo que debe haber buena ventilación o sistemas de recolección de gases y vapores. Por último, se generan residuos sólidos que contienen metales pesados y otros contaminantes. Para el tratamiento de los residuos secundarios, hay varios métodos que involucran; neutralización y precipitación, tratamiento químico, estabilización y solidificación, tratamiento térmico, recuperación de metales, inertización (encapsulamiento, estabilización química, tratamiento térmico), entre otros métodos.

5. Conclusiones

En general, los resultados obtenidos en este trabajo, sugieren que el sistema de lixiviación utilizado es efectivo para recuperar Cu, Ni y Zn contenido en los PCBs desechados. La optimización de las condiciones de lixiviación, como la concentración de ácido y la temperatura, puede mejorar la recuperación de estos metales. Además, la baja energía de activación requerida para la lixiviación de estos metales sugiere que este proceso puede ser una opción viable para la recuperación de metales nobles contenidos en los residuos electrónicos.

Prácticamente, el uso de ozono como agente oxidante ofrece diversas ventajas. La primera de ellas es una mayor eficiencia de la lixiviación, en comparación con otros sistemas que usan ácidos débiles o agentes reductores. Se propicia un menor consumo de reactivo, ya que este agente se genera in situ y reduce la necesidad de almacenaje. Hay un menor impacto ambiental, debido a que el ozono se descompone en oxígeno y con un buen sistema de ventilación y atrapamiento de vapores y gases, su uso es viable. Por último, el ozono reduce la corrosión de equipos y tuberías, en comparación con otros métodos que utilizan ácidos fuertes.

Algunas posibles rutas de investigación futura, podrían incluir; la evaluación del efecto de otros parámetros, tales como el efecto de la concentración de ozono, la relación de masa en el sistema, diferentes tipos de componentes electrónicos y el uso de algún catalizador.

Agradecimientos

Los autores agradecen a la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo por las facilidades otorgadas durante el desarrollo de este trabajo. De igual modo los estudiantes de Maestría Ramón G. Salinas-Maldonado (CVU 2092418) y Alondra García Cerón (CVU 2092416), agradecen el apoyo de beca de maestría otorgado por el SECIHTI. Finalmente, Manuel Saldana agradece el apoyo de la infraestructura del Doctorado en Ingeniería de Procesos de Minerales de la Universidad de Antofagasta, Chile.

Conflicto de intereses

Los autores declaran que no existen conflictos de intereses.

Referencias

- Abkari, S. and Ahmadi, A. Recovery of Copper from a Mixture of Printed Circuit Boards (PCBs) and Sulphidic Tailings Using Biorecovery and Solvent Extraction Processes. *Chem. Eng. Process.* **2019**, *142*, 107584. DOI: 10.1016/j.cep.2019.107484.
- Arshadi, M.; Nili, S.; Yaghmaei, S. Ni and Cu Recovery by Biorecovery from the Printed Circuit Boards of Mobile Phones in Non-Conventional Medium. *J. Environ. Manage.* **2019**, *250*, 109502. DOI: 10.1016/j.envman.2019.109502.
- Baldé, C. P.; Kuehr, R.; Yamamoto, T.; McDonald, R.; D'Angelo, E.; Althaf, S.; ... & Wagner, M. (2024). Global e-waste monitor 2024. <https://ewastemonitor.info/the-global-e-waste-monitor-2024/>
- Calgaro, C.O.; Schlemmer, D.F.; Da, S.M.; Maziero, E.V.; Tanabe, E.H.; Bertuol, D.A. Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide. *Waste Manag.* **2015**, *45*, 289–297. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.05.017.
- de Andrade, L.M.; de Carvalho, M.A.; Kohler, C.M.P.; Romano, E.D.C.; and Soares, T.J.A. Recovery of Copper and Silver of Printed Circuit Boards from Obsolete Computers by One-Step Acid Leaching. *Detritus*, **2021**, *14*, 86-91. DOI: 10.31025/2611-4135/2021.14056.
- Dinkar, O.S.; Rani, K.; Parween, R.; Panda, R.; Sharma, A.; Aditi, A.; Ambade, B.; Jha, M.K. Recovery of Non-Ferrous (Cu & Ni) and Precious (Au) Metals from Waste Random Access Memory (RAM). *Miner. Process. Extract. Metall. Review.* **2025**, 1-13. DOI: 10.1080/08827508.2025.2496515.
- Han, Y.; Yi, X.; Wang, R.; Huang, J.; Chen, M.; Sun, Z.; Sun, S.; Shu, J. Copper Extraction from Waste Printed Circuit Boards by Glycine. *Sep. Purif. Technol.* **2020**, *253*, 117463. DOI: 10.1016/j.seppur.2020.117463.
- Hao, J.; Wang, X.; Wang, Y.; Wu, F.; and Guo F. Optimizing the Leaching Parameters and Studying the Kinetics of Copper Recovery from Waste Printed Circuit Boards. *ACS OMEGA*, **2022**, *7*, 3689-3699. DOI: 10.1021/acsomega.1c06173.

- Huang, K.; Guo, J.; Xu, Z. Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. *J. Hazard. Mater.* **2009**, *164*, 399–408. DOI: 10.1016/j.hazmat.2008.08.051.
- Ishak, E. H. K., Ismail, S., & Razak, M. I. A. Recovery of copper and valuable metals from E-waste via hydrometallurgical method. *Materials Today: Proceedings*, **2022**, *66*, 3077–3081. DOI: 10.1016/j.matpr.2022.07.395.
- Jahdao, P.; Chauhan, G.; Pant, K.K.; Nigam, K.D.P. Greener Approach for the Extraction of Copper Metal From Electronic Waste. *Waste Manage.* **2016**, *57*, 102–112. DOI: 10.1016/j.wasman.2015.11.023.
- Jadhao, P.R.; Pandey, A.; Pant, K.K.; Nigam, K.D.P. Efficient Recovery of Cu, and Ni from WPCB via Alkali Leaching Approach. *J. Environ. Manage.* **2021**, *296*, 113154. DOI: 10.1016/j.envman.2021.113154.
- Kumari, S.; Panda, R.; Prasad, R.; Alorro, R. D.; & Jha, M. K. Sustainable Process to Recover Metals from Waste PCBs Using Physical Pre-Treatment and Hydrometallurgical Techniques. *Sustainability*, **2024**, *16*(1), 418. DOI: 10.3390/su16010418.
- Lach, M.; Szwech, M.; Kotarba, M. & Jakubowska, M. Two-Stage Leaching of PCBs Using Sulfuric and Nitric Acid with the Addition of Hydrogen Peroxide and Ozone. *Materials*, **2024**, *17*(1), 219. DOI: 10.3390/ma17010219.
- Lin, M.; Huang, Z.; Yuan, Z.; Fu, Y.; Hu, J.; Xu, Z.; Ruan, J. Mechanism of Gold Cyanidation in Bioleaching of Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards. *ACS Sustainable Chem. Eng.* **2020**, *8*, 18975–18981. DOI: 10.1021/acssuschemeng.0c06822.
- Li, H.; Eksteen, J.; Oraby, E. Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review. *Res. Conserv. Recycl.* **2018**, *139*, 122–139. DOI: 10.1016/j.resconrec.2018.08.07.
- Lin, M.; Qiu, R.; Fu, Y.; Hu, J.; Ruan, J. Optimizing Conditions of Key Factors in FI Uencing CN A Producing Ability of Pseudomonas Bio Fi Lm to Leach Ag from Waste Printed Circuit Boards. *J. Cleaner Prod.* **2021**, *288*, 125641. DOI: 10.1016/j.jclepro.2020.125641.
- Liu, Q.; Bai, J.-f.; Gu, W.-h.; Peng, S.-j.; Wang, L.-c.; Wang, J.-w.; Li, H.-x. Leaching of Copper from Waste Printed Circuit Boards Using Phanerochaete Chrysosporim Fungi. *Hydrometallurgy*, **2020**, *196*, 105421. DOI: 10.1016/j.hydromet.2020.105421.
- Martinez-Ballesteros, G.; Valenzuela-Garcia, J.L.; Gomez-Alvarez, A.; Encinas-Romero, M.A.; Mejia-Zamudio, F.A. & Rosas-Durazo, A.D.J. Base metals extraction from printed circuit boards by pressure acid leaching. *Minerals*, **2023**, *13*(1), 98. DOI: 10.3390/min13010098.
- Massinaei, M.; Arefizadeh, A.; Moghaddam, Z. Hybrid flotation-leaching strategy for sulfur removal from coal: experimental insights and process development. *Can. Metall. Quart.* **2025**, *212*(4), 617–630. DOI: 10.1080/00084433.2025.2508628.
- Pinho, S.C.; Ferraz, C.A. & Almeida, M.F. Copper recovery from printed circuit boards using ammonia–ammonium sulphate system: A sustainable approach. *Waste and Biomass Valorization*, **2023**, *14*(5), 1683–1691. DOI: 10.1007/s12649-022-01953-0.
- Vardanyan, A.; Vardanyan, N.; Abrahamyan, N.; Aatach, M.; & Gaydardzhiev, S. Sequential biologically assisted extraction of Cu and Zn from printed circuit boards (PCB). *International Journal of Environmental Studies*. **2022**, *81*(4), pp. 1756–1771. DOI: 10.1080/00207233.2022.2126122.
- Wang, J.; Chen, S.; Zeng, X.; Huang, J.; Liang, Q.; Shu, J.; Chen, M.; Xiao, Z.; Zhao, H.; Sun, Z. Recovery of High Purity Copper from Waste Printed Circuit Boards of Mobile Phones by Slurry Electrolysis with Ammonia-Ammonium System. *Sep. Purif. Technol.* **2021**, *275*, 119180. DOI: 10.1016/j.seppur.2021.119180.
- Wei, X.; Liu, D.; Huang, W.; Lei, Z. Simultaneously Enhanced Cu Bioleaching from E-Wastes and Recovered Cu Ions by Direct Current Electric Field in a Bioelectrical Reactor. *Bioresour. Technol.* **2019**, *298*, 122566. DOI: 10.1016/j.biortech.2019.122566.
- Xiu, F.R.; Qi, Y.; Zhang, F.S. Co-Treatment of Waste Printed Circuit Boards and Polyvinyl Chloride by Subcritical Water Oxidation: Removal of Brominated Flame Retardants and Recovery of Cu and Pb. *Chem. Eng. Process.* **2014**, *237*, 242–249. DOI: 10.1016/j.cej.2013.10.026.
- Zhao, J.; Liu, Z.; He, C.; Yang, Y.; Li, J.; Fujita, T.; Wang, G. & Shen, F. Improved leaching of Cu, Sn, Pb, Zn, and Al from waste printed circuit boards by electro-generated Cl₂ in HCl solution. *Waste Manage.* **2022**, *153*, 386–396. DOI: 10.1016/j.wasman.2022.09.022.
- Zhu, J.; Huang, Z.; Qin, B.; Tang, Y.; Ruan, J.; Xu, Z. An Energy-Saving and Environmental-Friendly Technology for Debromination of Plastic Waste: Novel Models of Heat Transfer and Movememnt Behavior of Bromine. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *421*, 126814. DOI: 10.1016/j.jhazmat.2021.126814.