

II.2-LIXIVIACIÓN DE COBRE A PARTIR DEL POLVO GENERADO POR LA MOLIENDA DE PLACAS DE CIRCUITOS IMPRESOS DE COMPUTADORAS

Mirna Alejandra Mesinas Romero*, Isauro Rivera Landero, María Isabel Reyes Valderrama, Eleazar Salinas Rodríguez, Eduardo Cerecedo Sáenz, Juan Hernández Ávila.

isaurorivera@yahoo.es; isareyv@hotmail.com; salinasr@uaeh.edu.mx; jhdezavila@hotmail.com

Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales. Carr. Pachuca-Tulancingo Km 4.5, Mineral de la Reforma, 42184, Hgo. México

*Autor de correspondencia: me132370@uaeh.edu.mx

RESUMEN

La lixiviación ácida es el proceso más utilizado para la recuperación de cobre desde minerales oxidados caracterizándose por ser un proceso agresivo con el entorno natural; por lo que en este trabajo se propone el uso del tiosulfato como agente lixivante para el cobre ya que este tiene la característica fundamental de impactar en menor grado sobre el medio ambiente. A fin de determinar el efecto de las variables de concentración de tiosulfato y de temperatura sobre la velocidad de reacción en la lixiviación de cobre proveniente de la molienda de placas de circuitos impresos de computadoras, se llevó a cabo un estudio preliminar cinético utilizando como medio lixivante el sistema $O_2-S_2O_3^{2-}$, encontrando que bajo las siguientes condiciones experimentales; $[S_2O_3^{2-}] = 0.5M$, 500 mL, 750 min^{-1} , $P/P_{O_2} = 1 \text{ atm}$, 5g de muestra, $pH = 10$, 338 K y un tiempo de reacción de 10800 segundos, se obtiene un orden de reacción, $n = 0.18$ y una energía de activación del sistema de $E_a = 24.106 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, cuyos resultados nos indican un posible control mixto. También se encontró que bajo las condiciones previamente mencionadas se lixivía hasta un 97.35% de cobre en solución.

Palabras Clave: tiosulfatos, circuitos impresos de computadoras, lixiviación, cobre, energía de activación.

ABSTRACT

The acid leaching is the most used process for recovering copper from oxidized ores, and this is characterized by being an aggressive process with environment; so in this paper the use of thiosulfate as a leaching agent for copper is proposed, because it has the fundamental characteristic of a lesser impact on environment. To determine the effect of concentration of thiosulfate and temperature on the reaction rate in the leaching of copper from milling printed circuit boards of computers, it was conducted a preliminary kinetic study using as leaching medium $O_2-S_2O_3^{2-}$, determining so that under that the following experimental conditions: $[S_2O_3^{2-}] = 0.5M$, 500 mL, 750 min^{-1} , $P/P_{O_2} = 1 \text{ atm}$, 5g sample, $pH = 10$, 338 K and a reaction time 10800 seconds, we obtained an order of reaction, $n=0.18$ and an energy of activation of $E_a = 24,106 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, which indicate a mixed control of reaction. We

also found that under these conditions previously mentioned it was possible is leached up to 97.35% copper in solution.

Keywords: thiosulfates, computer printed circuit boards, leaching, copper, activation energy

1. INTRODUCCIÓN

La recuperación de cobre a partir de placas de circuitos impresos de computadoras es un tema de gran interés económico al ser uno de los metales de mayor abundancia presente en este tipo de desechos [1], [2]; otro factor que hace que la recuperación de cobre a partir de estos residuos sea interesante es su grado de pureza que en muchos casos es superior al encontrado en los minerales [3] [4].

Las placas de circuitos impresos de computadoras, son consideradas la base de la industria electrónica, y son parte esencial de casi todos los productos electrónicos y con el rápido desarrollo de la tecnología y de la sociedad se exige un mayor rendimiento y requisitos en la demanda de estos equipos y dispositivos reemplazándolos cada vez con mayor frecuencia, generándose grandes cantidades de basura electrónica [2].

Por tal motivo, se ha sugerido una revisión desde el punto de vista sustentable de las placas de circuitos impresos de computadoras debido a la presencia casi omnipresente de estas [5], previamente la UNEP [6] realizó múltiples estudios encontrando que la electrónica moderna puede contener hasta 60 diferentes elementos; de los cuales muchos son valiosos, algunos son peligrosos y/o pueden ser ambos, en este contexto la mezcla más compleja de sustancias normalmente está presente en las placas de circuitos impresos de computadoras.

Como tema importante se ha propuesto el reciclaje de las placas de circuitos impresos de computadoras no sólo desde el punto de vista del tratamiento de desechos sino como una oportunidad para recuperar materiales valiosos, ya que la pureza de los metales presentes es hasta 10 veces más alta que la contenida en los minerales [4]; la cantidad de estos asciende a un 8% o más de todos los residuos sólidos urbanos municipales [7] y tomando en cuenta que la producción en masa de los dispositivos eléctricos y electrónicos requieren grandes cantidades de recursos no renovables, incluyendo metales preciosos, es importante proponer el desarrollo de nuevas y eficaces maneras de reciclar de estos residuos [8].

No obstante, se debe tener en cuenta que los circuitos impresos varían considerablemente con el año, el origen de procedencia y el fabricante; puesto que hasta ahora, no hay una composición promedio en cuanto a los valores dados para la chatarra electrónica, incluso los valores típicos promedio mencionados sólo representan la muestra de una fracción de desechos de un determinado año y fabricante [9].

En los últimos 20 años se ha propuesto el uso del tiosulfato para la lixiviación del oro a partir de minerales o incluso de la chatarra electrónica como una propuesta menos tóxica y con velocidades de lixiviación comparables a las del cianuro, en este contexto se ha utilizado al cobre como agente oxidante en la lixiviación de metales tales como la plata y el oro [10], [11] usando concentraciones moderadas a fin de evitar un alto consumo del reactivo [12], [13] en nuestro caso aprovecharemos este comportamiento para formar la mayor cantidad posible del complejo tiosulfato de cobre.

2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

La parte experimental de este trabajo se llevó a cabo con polvo de cobre generado por la molienda de circuitos impresos de computadoras cuya materia prima fue adquirida a través de la empresa mexicana CVR, S.A de C.V, la cual se encarga de procesar este tipo de desechos electrónicos.

La caracterización del cobre a partir de la molienda de circuitos impresos de computadoras se realizó con un Microscopio Electrónico de Barrido MEB-EDS, Jeol JSM-6300; conjuntamente se caracterizó en un equipo de Difracción de Rayos X Equinox 2000 y para indexar los difractogramas se utilizó el programa MATCH versión 1.1 al cual están acopladas las tarjetas PDF.

Con el fin de analizar el contenido de cobre fue necesario disolver 0.1 g de muestra en una solución de HNO_3 concentrado, la solución obtenida se decantó en un matraz aforado de 200 mL calibrando con agua destilada, las diluciones y los estándares se prepararon con matrices idénticas y fueron analizadas en un espectrofotómetro de absorción atómica Perkin Elmer Precisely modelo Aanalyst 200.

Los experimentos de lixiviación del cobre generado por la molienda de circuitos impresos de computadoras se llevaron a cabo en un reactor de 500 mL, sobre una parrilla de calentamiento con control automático de temperatura y agitación magnética marca *Thermo Scientific*. El pH de la solución fue constantemente medido con un pH metro *Dual Star PH/ISE* con electrodo y sonda *ATC* marca *Thermo Orion*.

Para este estudio se utilizó agua destilada y 5g de muestra previamente tamizada y acotada a la malla 50 (270 μm) de acuerdo a la serie de Tyler, así como 0.5 M de tiosulfato de sodio pentahidratato marca *J.T. Baker* y 1 atm de presión de oxígeno inyectado a la solución, el pH se mantuvo constante agregando al reactor una solución 2M de NaOH. Las alícuotas se tomaron a intervalos de tiempo prefijados.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1, se muestra una imagen general del polvo de cobre obtenido de la molienda de placas de circuitos impresos de computadoras, este polvo de cobre fue tamizado y acotado a diferentes mallas, eligiendo la malla 50 como la más adecuada para los trabajos de lixiviación posteriores, debido a la buena uniformidad que presentan las partículas respecto al resto de las mallas utilizadas, mientras que en la figura 2, se muestra la micrografía referente a la malla 50 en la que podemos observar la morfología y tamaño de las partículas, así como la presencia de partes brillosas, las cuales corresponden a la fracción plástica de las placas de circuitos impresos de computadoras.



Figura 1. Polvo de cobre generado por la molienda de placas de circuitos impresos de computadoras.

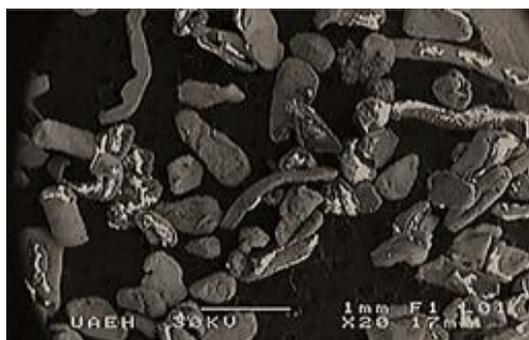


Figura 2. Micrografía general de la malla 50 (270 μm).

En la figura 3, se muestra el espectro general de EDS realizado al polvo de cobre generado por la molienda de circuitos impresos de computadoras en el se puede ver la presencia del cobre en contenido mayoritario, así como de otros metales y algunos no metales presentes en la composición típica de este tipo de residuos; además del microanálisis realizado a la muestra de estudio el cual se presenta en la tabla 1, se realizó la digestión de la muestra original tal como se describe en la sección experimental y se encontró que se tiene un 71.96% de cobre presente en nuestra materia prima; mientras que, en la figura 4, se presenta el espectro de difracción de rayos X (DRX) del polvo de estudio, en el que se observan 3 picos característicos del cobre los cuales se indexan satisfactoriamente con la ficha PDF [00-003-1005] que corresponde al cobre.

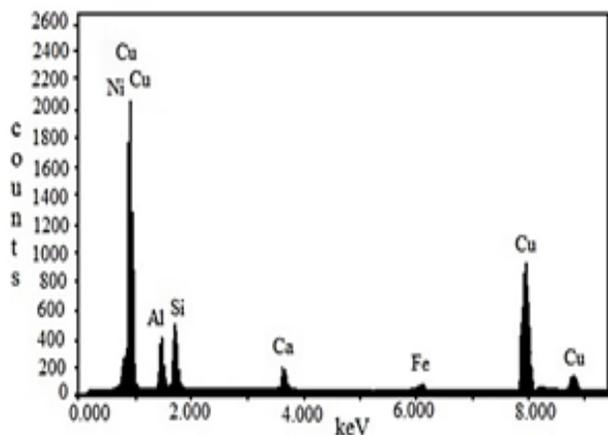


Figura 3. Espectro EDS realizado a una muestra de cobre generado por la molienda de circuitos impresos de computadoras.

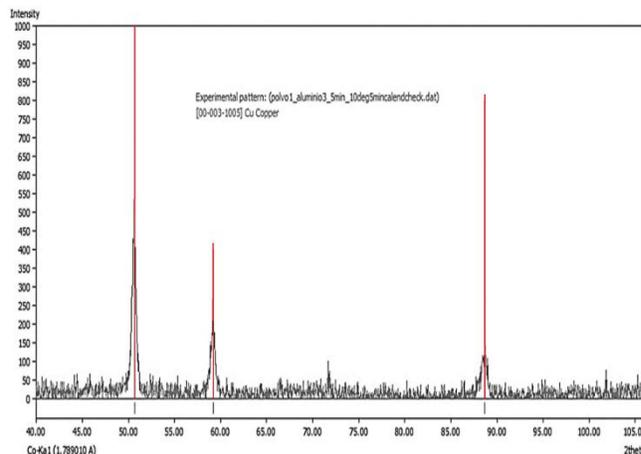


Figura 4. Difractograma de rayos X.

Tabla 1. Microanálisis correspondiente a la figura 3.

Proza Correction Acc. Volt.+AD0-30 kV Take-off					
Angle = 42.73 deg Number of Iterations = 5					
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt%	Wt%Err. (1-Sigma)
Cu-K	0.6018	1.065	45.99	64.74	1.02
Ni-K	0.0006	0.993	0.1	0.34	0.18
Fe-K	0.0052	0.879	0.38	0.47	0.15
Al-K	0.0346	4.020	23.19	14.26	0.29
Si-K	0.0499	3.280	26.05	16.35	0.43
Ca-K	0.032	1.193	4.29	3.84	0.23
Total			100.00	100.00	

3.1 Lixiviación dinámica básica (medio O_2 - $S_2O_3^{2-}$)

Para la elección de un modelo cinético y para determinar la etapa controlante que describa el proceso de disolución del cobre, múltiples experimentos se llevaron a cabo, encontrando que en repetidas ocasiones los resultados se ajustaron al modelo de partículas esféricas de tamaño constante con núcleo sin reaccionar por control difusivo.

La variable más útil para describir la evolución de un sólido es la conversión, X , que es un número adimensional y que se identifica con la fracción de sustancia reaccionada (ec.1):

$$X = \frac{Xt}{X\tau} \quad (1)$$

donde X es la fracción de cobre que ha reaccionado, Xt es la cantidad de cobre en la solución a cualquier tiempo t y $X\tau$ es la cantidad de cobre al final de la reacción.

3.2 Efecto concentración de $[S_2O_3^{2-}]$

El efecto de la concentración de tiosulfatos se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones experimentales: $T = 318 \text{ K}$, 500 mL , 750 min^{-1} , $P/P_{O_2} = 1 \text{ atm}$, $\text{pH}=10$, masa de la muestra 5 g , 10800 segundos y variando la concentración de tiosulfatos en un rango de $[0.1\text{M}-0.5\text{M}]$. La figura 5, representa la fracción de cobre lixiviado y evaluado para las concentraciones de tiosulfato estudiadas usando el modelo $[1-(1-X_{Cu})^{2/3}]$ de partículas esféricas de tamaño constante con núcleo sin reaccionar por control difusivo [10]. Las líneas rectas cuyas pendientes representan las constantes de velocidad experimental (K_{exp}) fueron evaluadas y se obtuvo un orden de reacción cercano a cero lo que indica que las velocidades obtenidas están determinadas por algún factor diferente de la concentración de reactivos [11]. En este contexto, se encontró que la máxima recuperación de cobre fue de 97.35% a una concentración de $0.5 \text{ mol}\cdot\text{L}^{-1}$ de $[S_2O_3^{2-}]$.

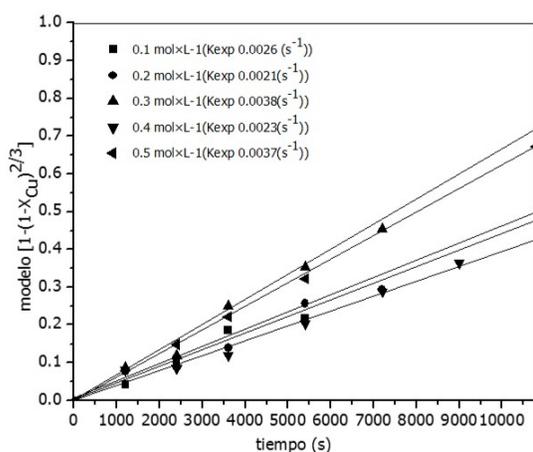


Figura 5. Lixiviación de cobre. Efecto de la concentración de tiosulfatos.

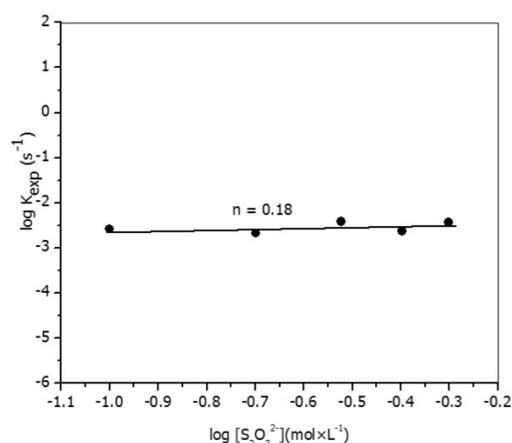


Figura 6. Lixiviación de cobre. Efecto de la concentración de $[S_2O_3^{2-}]$ (orden de reacción).

3.3 Efecto de la temperatura

Este efecto se llevó a cabo bajo las siguientes condiciones experimentales: $[S_2O_3^{2-}] = 0.5M$, 500 mL, 750 min^{-1} , $P/P_{O_2}=1 \text{ atm}$, $pH=10$, 5g de muestra y variando la temperatura en un rango de 289K-318K. La figura 7, representa la fracción de cobre lixiviado y evaluando para cada temperatura estudiada usando el modelo $[1-(1-X_{Cu})^{2/3}]$ de partículas esféricas de tamaño constante con núcleo sin reaccionar por control difusivo; en esta figura, se muestra el efecto de la variable evaluada sobre la velocidad de reacción en la lixiviación del cobre, notándose el incremento de las constantes experimentales con el aumento de la misma indicativo de la dependencia de la velocidad de reacción con esta variable. [11], [12], [13], [14].

Al hacer la representación gráfica de los valores de $\ln k_{exp}$ frente al recíproco de la temperatura se obtiene una recta de pendiente negativa la cual permite determinar la energía de activación, E_a , del sistema, que se calcula de acuerdo a la ecuación de Arrhenius (ec.2).

$$\ln k = \ln A - \frac{E_a}{R} \frac{1}{T} \quad (2)$$

La representación gráfica se muestra en la figura 8, encontrando que la energía de activación calculada en el rango de temperaturas evaluadas es, $E_{a289-318K} = 24.1 \text{ kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, este valor indica un posible control mixto del sistema para la lixiviación del cobre, es decir, la reacción química y el transporte de materia ocurren a velocidades comparables, sin embargo, será necesario evaluar que sucede con esta variable a mayores temperaturas.

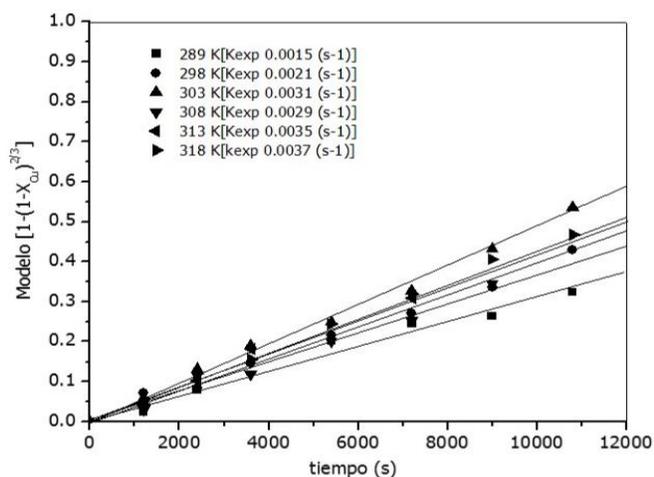


Figura 7. Lixiviación de cobre.
Efecto de la temperatura.

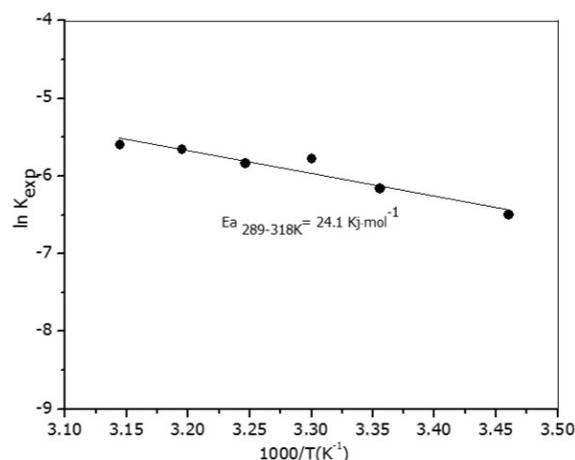


Figura 8. Lixiviación de cobre. Efecto de la temperatura (energía de

4. CONCLUSIONES

La caracterización llevada a cabo al polvo de cobre generado por la molienda de placas de circuitos impresos de computadoras revela que el cobre es el elemento metálico presente mayoritariamente. El análisis químico realizado a la muestra original revela un 71.96% de cobre presente en la materia prima de estudio.

El orden de la reacción con respecto a la concentración de tiosulfatos fue de $n = 0.18$ mostrando una mínima dependencia de la velocidad de reacción con el reactivo de estudio esto debido a la presencia del oxígeno en el sistema el cual actúa como el principal oxidante del cobre y de ahí que el reactivo tenga un pobre efecto sobre la velocidad de lixiviación del cobre.

La energía de activación calculada en el rango de temperaturas estudiadas de 289-318 K fue de $E_a=24.106\text{kJ}\cdot\text{mol}^{-1}$, este valor es indicativo de un posible control mixto del sistema, sin embargo, será necesario estudiar este efecto a mayores temperaturas y también evaluar el efecto de la presión parcial de oxígeno y de la velocidad de agitación afín de corroborar que estas variables surtan algún efecto sobre la velocidad de reacción en la lixiviación del cobre. Se encontró que bajo ciertas condiciones experimentales de estudio tal como: $[\text{S}_2\text{O}_3^{2-}] = 0.5\text{M}$, 500 mL, 750 min^{-1} , $P/P_{\text{O}_2}=1\text{ atm}$, $\text{pH}=10$, 5g de muestra, 338 K y un $t = 10800$ segundos, es posible lixiviar hasta un 97.35% de cobre.

AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología con número de apoyo 370508, al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo y a la empresa Corporación de Valores Reciclados S.A de C.V, quién proporcionó el polvo de cobre generado por la molienda de placas de circuitos impresos de computadoras.

BIBLIOGRAFÍA

- [1] E. Yildirim, O. Jude A y P. T. Williams: Waste Biomass Valor, 2015, vol. 6, pp. 959-965.
- [2] Y. Zhou y K. Qiu: Journal of Hazardous Materials, 2010, vol. 175, pp. 823-828.
- [3] Y. F. Guimarães, I. D. Santos y A. J. Dutra: Hydrometallurgy, 2014, vol. 149, pp. 63-70.
- [4] K. Huang, J. Guo y Z. Xu: Journal of Hazardous Materials, 2009, vol. 164, pp. 399-408.
- [5] A. C. Marques, J.-M. Cabrera y C. d. F. Malfatti: Journal of Environmental Management, 2013, pp. 298-306.
- [6] UNEP, «Recycling – From E-Waste to Resources, Final report,» 2009.
- [7] R. Widmer, H. Oswald-Krapf, D. Sinha-Khetriwal, M. Schnellmann y H. Böni: Environmental Impact Assessment Review, 2005, vol. 25, pp. 436– 458.
- [8] J. Szalatkiewicz: Pollution Journal Environmental Stud. 2014, vol. 23, pp. 2365-2369.
- [9] J. Cui y L. Zhang: Journal of Hazardous Materials, 2008, vol. 158, pp. 228-256.
- [10] I. Rivera, P. F, A. Roca y M. Cruell.: Hydrometallurgy, 2015, vol. 156, pp. 63-70.
- [11] A. Akcil, C. Erust, C. S. Gahan, M. Ozgun, M. Sahin y A. Tuncuk: Waste Management, 2015, vol. 45, pp. 258-271.
- [12] P. Breuer y M. Jeffrey: Minerals Engineering, 2000, vol. 13, pp. 1071-1081.
- [13] M.G.Aylmore y D. Muir: Minerals Engineering, 2001, vol. 14, pp. 135-174.
- [14] Octave Levespiel: Ingeniería de las reacciones químicas, tercera edición, LIMUSA, S.A de C.V. México, D.F. 2013, 566-579.

- [15] S. R. Eleazar, H. Á. Juan, R. L. Isauro, C. S. Eduardo, R. V. M. Isabel, C. C. Manuel y R. M. Daniel: *Hydrometallurgy*, 2016, vol. 160, pp. 6-11.
- [16] M. Aylmore y D. Muir: *Minerals Engineering*, 2000, vol. 14, pp. 135-174,.
- [17] C. Abbruzzese, P. Fornari, R. Massidda, F. Veglió y S. Ubaldini: *Hydrometallurgy*, 1995, vol. 39, pp. 265-276.
- [18] G. Senanayake: *Gold Bulletin*, 2005, vol. 38, pp. 170-179.