

## **EFFECTO DE LA TEMPERATURA SOBRE LA VELOCIDAD DE LIXIVIACIÓN DE POLVO DE COBRE CONTENIDO EN CIRCUITOS IMPRESOS DE COMPUTADORAS EN MEDIO OXÍGENO-TIOSULFATO ( $O_2$ - $S_2O_3^{2-}$ )**

Mesinas Romero Mirna Alejandra; Rivera Landero Isauro; Reyes Valderrama María Isabel; Hernández Ávila Juan

Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, UAEH, Mineral de la Reforma, Hidalgo  
me132370@gmail.edu.mx

### **RESUMEN**

Con base a su alta conductividad eléctrica el cobre es uno de los materiales básicos de la ingeniería eléctrica y tecnológica y además de los metales preciosos, el cobre presente en placas de circuitos impresos es el más interesante para su recuperación y posterior uso como materia prima debido a su valor económico y contenido relativamente alto en comparación con los minerales explotables; generalmente los desechos tanto eléctricos como electrónicos incluyen dentro de su estructura metales, los cuales se encuentran tanto en forma nativa y/o como aleaciones por lo que éstos pueden ser considerados como un posible recurso secundario comparado con los minerales. En el presente trabajo se aborda el estudio de la influencia de la temperatura sobre la velocidad de lixiviación del cobre contenido en circuitos impresos de computadoras previamente triturados y acotados a un determinado número de malla (30, 40, 50, 70 y 100) de acuerdo a la serie Tyler. A partir de la selección de la malla 50 se lleva a cabo el estudio cinético de lixiviación en medio  $O_2$ - $S_2O_3^{2-}$  (oxígeno-tiosulfato) en un rango de temperaturas estudiadas de 16°C a 65°C, encontrando que en este sistema bajo las siguientes condiciones de trabajo: temperatura de 65°C, pH 10, 750  $min^{-1}$ , 5g de muestra y 180 minutos se obtienen hasta 7245 ppm de cobre en solución con una energía de activación de 15.00 kJ/mol.

*Palabras clave: Tiosulfato, Cobre, Lixiviación, Circuitos Impresos, Temperatura*

### **ABSTRACT**

Based on its high electrical conductivity copper is one of the basic materials and technology electrical engineering and in addition to precious metals, present in printed circuit boards copper is the most interesting for later recovery and use as feedstock due their economic value and relatively high compared with exploitable minerals; usually both electric and electronic waste include within their metal structure, which are both in native form and/or as alloys so that they can be considered as a possible side compared with mineral resource.

In this paper the study of the influence of temperature on the rate of leaching the copper contained in printed circuit previously crushed and limited to a certain number of mesh (30, 40, 50, 70 and 100) according to serie Tyler; and from the selection of the mesh 50 is carried out the kinetic study of leaching medium  $O_2$ -  $S_2O_3^{2-}$ , (oxygen-thiosulfates) in a temperature range studied of 16 °C to 65 °C; finding that in system under the following conditions: 65 ° C, pH 10, 750  $min^{-1}$ , 5g of sample and 180 minutes are obtained until 7245 ppm of copper in solution with an activation energy of 15.00 kJ / mol.

**Keywords:** *Thiosulfates, Copper, Leaching, Printed Circuits Boards, Temperature*

## 1. INTRODUCCIÓN

La recuperación de metales a partir de fuentes secundarias es un tema actual y necesario en términos de protección al medio ambiente y a la conservación de las reservas de los elementos en los recursos naturales [1]; el cobre es sólo uno de los metales presentes en los equipos eléctricos y electrónicos por lo que los electro-residuos son una fuente importante para la obtención de metales [2]. En los últimos años los equipos eléctricos y electrónicos se han desarrollado rápidamente y su promedio de vida se ha reducido debido a cambios en las funciones y diseño convirtiéndose en un tipo de desechos con altos contenidos de metales preciosos y cobre los cuales representan mas del 95% del total de su valor intrínseco [3]; los circuitos impresos de computadoras contienen arriba de 60 elementos, algunos de los cuales son valiosos y otros peligrosos. La composición en masa de un circuito impreso en general varía en función del tipo de tarjeta de circuito (eléctrica o electrónica), tipo de dispositivo, año de manufactura y otros factores [4, 5]. Generalmente los circuitos impresos de computadoras en primer lugar se tratan mediante el uso de métodos mecánicos tales como la trituración y molienda [6]; para posteriormente evaluar algunos parámetros como el tamaño de partícula, concentración del reactivo, temperatura, pH y agitación entre otros [7]. Diferentes experimentos se han llevado a cabo a fin de determinar las mejores condiciones para la recuperación de cobre contenido en circuitos impresos de computadoras, entre los que destaca la temperatura: por ejemplo; cuando se trabaja en un sistema con sulfato de amonio y extracción con solventes se han reportado recuperaciones del 96.7% de cobre a una temperatura de 35°C en un tiempo de 2 horas con una concentración de 2 mol L<sup>-1</sup> de amoniaco, en cuyo sistema se ha encontrado que un aumento en la temperatura incrementa la volatilidad del reactivo provocando un decremento en la eficiencia de la lixiviación del cobre no obstante; dicho procedimiento tiene el potencial de recuperar partículas ultrafinas de alta pureza de cobre [8].

## 2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Para llevar a cabo la serie de experimentos planeados se utilizó polvo de cobre adquirido a través de la empresa Mexicana Corporación de Valores Reciclados, S.A de C.V; este polvo se obtiene a partir de la trituración de los circuitos impresos de computadoras. Primeramente el polvo metálico fue tamizado y acotado a un número de malla 30, 40, 50, 70 y 100 de acuerdo a la serie Tyler cuyos diámetros corresponden a 595, 400, 297, 210 y 149  $\mu m$ , respectivamente; posteriormente cada fracción obtenida fue caracterizada por Microscopía electrónica de Barrido (MEB) y Difracción de rayos X (DRX) con la finalidad de seleccionar la malla adecuada para los posteriores experimentos

de lixiviación dinámica básica en medio  $O_2-S_2O_3^{2-}$ ; los cuales 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 medidor de mesa *Dual Star PH/ISE* con electrodo y sonda *ATC* marca *Thermo Orion*. Para este estudio se utilizó agua destilada y 5g de muestra, así como 0.5 M de tiosulfato de sodio pentahidratado marca *J.T. Baker* y 1 atm de oxígeno inyectado a la solución, el pH se mantuvo constante agregando una solución diluida de  $H_2SO_4$  o en su caso una solución 2M de NaOH, según fuera requerido. Las diferentes alícuotas fueron tomadas a intervalos de tiempos fijados y fueron analizadas vía espectroscopia de absorción atómica (EAA).

### 3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En la figura 1 se muestra la imagen del polvo de cobre tal como viene de la empresa.



*Figura 1.* Polvo de cobre obtenido de la trituración de los circuitos impresos de computadoras.

#### 3.1 CARACTERIZACIÓN DEL POLVO METÁLICO DE COBRE CONTENIDO EN CIRCUITOS IMPRESOS DE COMPUTADORAS.

##### a) ANÁLISIS GRANULOMÉTRICO

Los resultados obtenidos del análisis granulométrico (tabla 1 y gráfico 1) muestran que el diámetro que predomina corresponde a la malla 30 con un porcentaje en peso retenido de 37.73% y como puede observarse este porcentaje disminuye con el aumento en el número de malla.

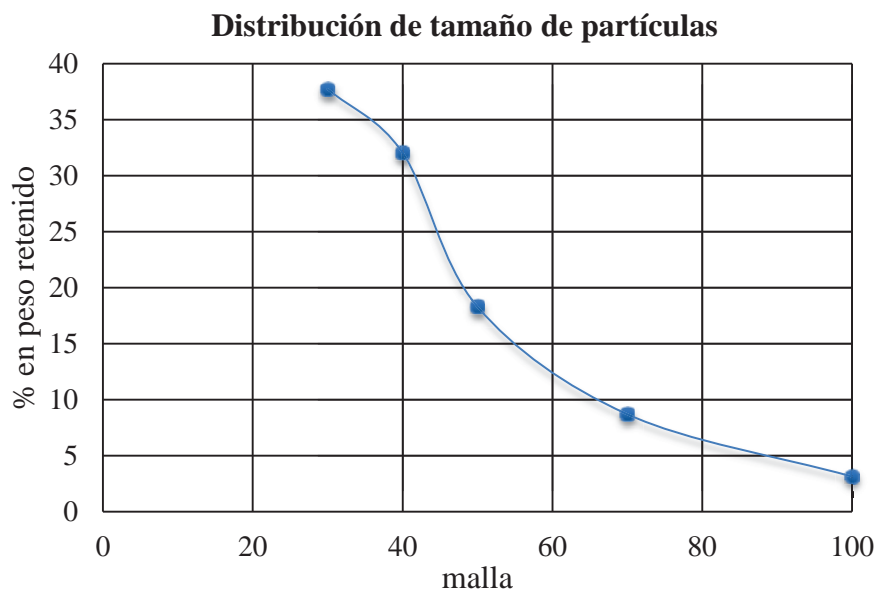
A partir del método del cuarteo se tomaron muestras las cuales fueron caracterizadas vía MEB-EDS y DRX; de acuerdo con las imágenes obtenidas por MEB-EDS se seleccionó la malla 50 para los trabajos de lixiviación, ya que en éste tamaño de partícula es donde encontramos mayor cantidad retenida con la finura suficiente para su tratamiento.

**b) MICROSCOPIA ELECTRÓNICA DE BARRIDO (MEB-EDS)**

En la tabla 2, se presenta el microanálisis realizado al polvo de cobre contenido en circuitos impresos de computadoras correspondiente a la malla 50 en el cual se aprecia que efectivamente el cobre es el elemento mayoritario con un porcentaje de 77.67%, seguido por el aluminio y el plomo, la presencia de silicio se justifica ampliamente ya que este se encuentra presente en la estructura de la fibra de vidrio con la cual están hechas las placas de circuitos impresos.

*Tabla 1. Distribución de tamaño de partículas de acuerdo a la serie de tyler del polvo metálico de Cu.*

mallá	peso (g)	% en peso retenido
30	346	37.73
40	294	32.06
50	168	18.32
70	80	8.72
100	29	3.16
		100 %

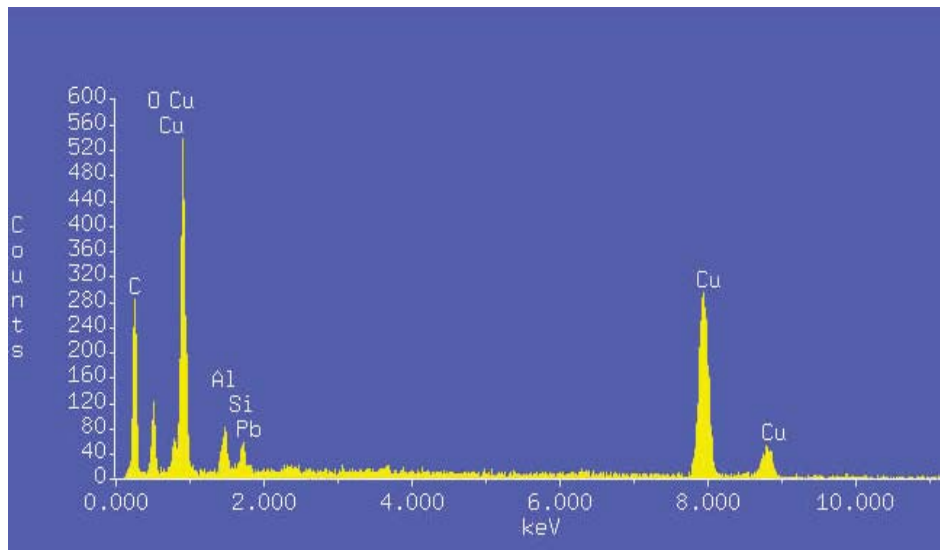


*Gráfico 1. Distribución del tamaño de partículas del polvo metálico de cobre.*

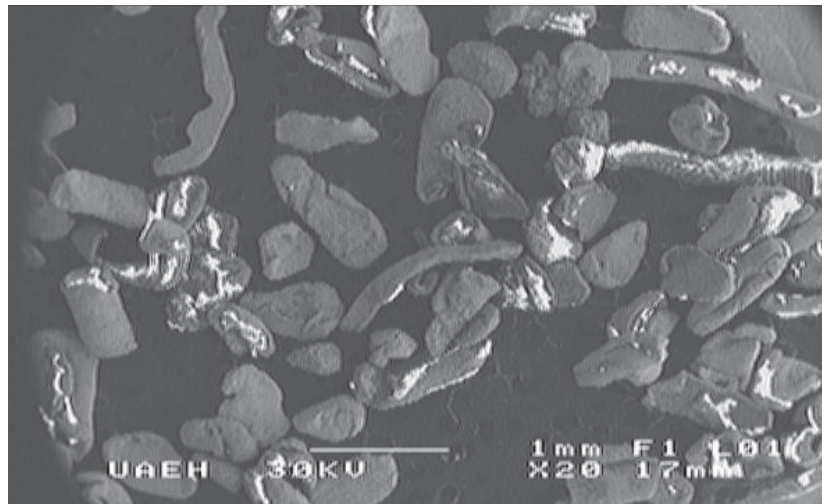
**Tabla 2.** Microanálisis del polvo de cobre contenido en circuitos impresos de computadoras (malla 50).

PROZA Correction Acc.Volt.= 30 kV Take-off Angle=42.73 deg Number of Iterations = 5					
Element	k-ratio (calc.)	ZAF	Atom %	Element Wt %	Wt % Err. (1-sigma)
Ni-K	0.0000	0.968	0.00	0.00	0.00
Fe-K	0.0013	0.842	0.00	0.00	0.28
Cu-K	0.7548	1.028	64.18	77.67	2.09
Zn-K	0.0000	1.000	0.00	0.00	0.00
Au-L	0.0000	1.350	0.00	0.00	0.00
Au-M	0.0000	1.956	0.00	0.00	0.00
Sn-L	0.0049	1.282	0.28	0.00	0.54
Pb-M	0.0195	1.706	1.02	3.95	0.94
Al-K	0.0255	4.617	22.92	11.76	0.58
Si-K	0.0159	3.567	11.60	6.62	0.44
Total			100.00	100.00	

En la figura 2, se muestra el espectro EDS realizado al polvo metálico de cobre (malla 50), observando que las señales con mayor intensidad corresponden al cobre; mientras que en la figura 3, se presenta la imagen obtenida por MEB en la cual se aprecia la morfología de la malla 50.



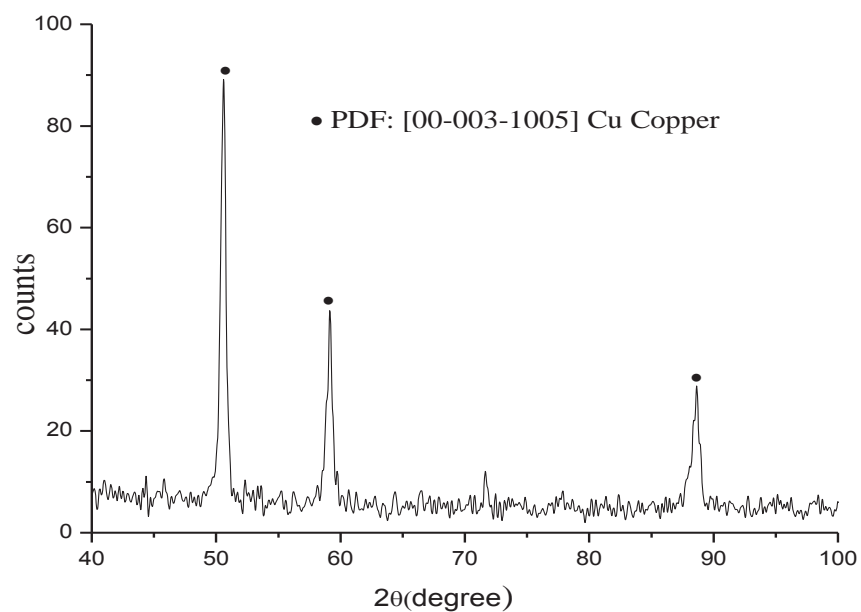
**Figura 2.** Espectro EDS del polvo de cobre contenido en circuitos impresos de computadoras. Malla 50.



**Figura 3.** Imagen obtenida por MEB en la cual se aprecia la morfología del polvo de cobre contenido en circuitos impresos de computadoras. Malla 50.

### c) DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

En la figura 4, se muestra el espectro de difracción de rayos-X del polvo de cobre contenido en circuitos impresos de computadoras, en este se observan 3 picos característicos del cobre que indexan satisfactoriamente con la ficha PDF [00-003-1005] que corresponde al cobre.



**Figura 4.** Difractograma de rayos X del cobre.

### 3.2 ESTUDIO CINÉTICO DE LIXIVIACIÓN EN MEDIO $O_2$ - $S_2O_3^{2-}$ DEL POLVO DE COBRE CONTENIDO EN CIRCUITOS IMPRESOS DE COMPUTADORAS.

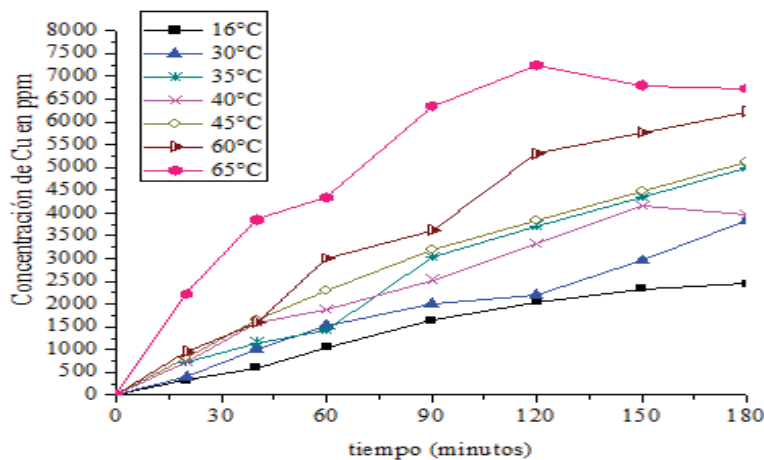
#### a) EFECTO DE LA TEMPERATURA

Se evaluó el efecto de la temperatura en un rango de 16°C-65°C, manteniendo constantes los parámetros que se muestran a continuación:

Parámetros constantes	
$[S_2O_3^{2-}]$	0.5 M
pH	10
Muestra	5 g
Volumen de solución	500 mL
Velocidad de agitación	750 $min^{-1}$
Presión parcial de $O_2$	1 atm

Parámetro variable	
Temperatura (°C)	16,30,35,40,45,60,65

En el gráfico 2, se representa la concentración en ppm de cobre versus el tiempo de reacción en minutos; en éste se observa el efecto que tiene la temperatura sobre la lixiviación del polvo de cobre, ya que se advierte que al aumentar la temperatura se incrementa la concentración de cobre en solución lo cual se aprecia a un  $t = 180$  minutos; tiempo en el cual el sistema de lixiviación para las diferentes temperaturas estudiadas alcanzan un punto máximo de formación del complejo de cobre. En la tabla 3 se muestran las concentraciones obtenidas en ppm.



**Gráfico 2.** Representación gráfica de las partes por millón lixiviadas, en función del tiempo,  $[S_2O_3^{2-}] = 0.5M$ , 500 mL, 750  $min^{-1}$ ,  $P_{O_2} = 1$  atm, masa de la muestra=5g, pH=10, T=variable. Efecto temperatura.

**Tabla 3.** Concentración en ppm de cobre en solución.

Tiempo (minutos)	16°C	30°C	35°C	40°C	45°C	60°C	65°C
0	0	0	0	0	0	0	0
20	335	404	729	718	813	962	2227
40	605	1018	1152	1592	1648	1598	3854
60	1047	1540	1434	1872	2309	3001	4343
90	1651	2018	3032	2532	3181	3623	6349
120	2044	2206	3721	3327	3832	5302	7245
150	2336	2955	4351	4158	4477	5763	6800
180	2446	3838	4981	3972	5121	6224	6731

En la tabla 4 se muestran los valores de las constantes experimentales las cuales se calcularon mediante regresión lineal de la serie de valores obtenidos. La energía de activación del sistema fue calculada de acuerdo a la ecuación de Arrhenius (ec. 1).

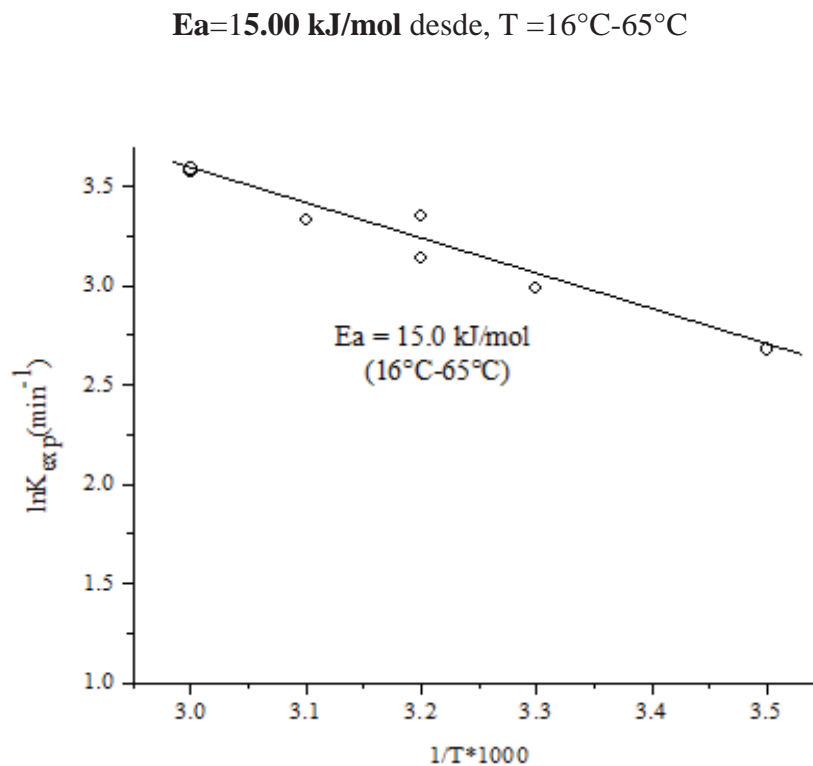
$$\ln k = \ln A - \frac{E_A}{R} \frac{1}{T} \quad (1)$$

La representación gráfica de los valores de  $\ln k_{\text{exp}}$  frente  $1/T \cdot 1000$ , mostrada en la figura 5 da una línea recta de pendiente negativa cuyo valor es  $-E_a/R$  obteniéndose finalmente el valor de la energía de activación del sistema de  $E_a=15.00 \text{ kJ/mol}$  desde  $T=16 \text{ °C}$  a  $T=65 \text{ °C}$ , este valor indica que la velocidad de reacción depende en menor grado de la temperatura y que posiblemente se tiene un control por transporte.

**Tabla 4.** Dependencia de  $K_{\text{exp}}$  con la temperatura.

T(K)	1/T*1000 (K)	$k_{\text{exp}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )	$\ln k_{\text{exp}}$ ( $\text{min}^{-1}$ )
289	3.460	14.536	2.677
303	3.300	19.908	2.991
308	3.247	28.540	3.351
313	3.195	23.013	3.14
318	3.145	27.890	3.328
333	3.003	35.947	3.582
338	2.959	36.213	3.589





**Figura 5.** Dependencia de  $k_{exp}$  con la Temperatura.  
Energía de activación  $E_a = 15.00$  kJ/mol.

#### 4. CONCLUSIONES

La caracterización por MEB-EDS y DRX del concentrado metálico muestran que el elemento mayoritario es el cobre con un contenido de 77.67 %. Las características de lixiviación indican que la cinética de la reacción está controlada por el transporte de oxígeno a la interfase. La temperatura presenta una ligera influencia sobre la velocidad de lixiviación en el rango estudiado de 16°C-65°C, obteniendo una energía de activación de  $E_a = 15.00$  kJ/mol. Bajo las condiciones estudiadas de: 65°C, pH de 10, 750 min<sup>-1</sup>, 5g de muestra y 180 minutos es posible recuperar hasta 7245 ppm de cobre en solución.

#### AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología con número de apoyo 370508 y al Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales de la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo así como al Ingeniero Martín Alamilla de la Compañía Real del Monte y Pachuca por las facilidades prestadas para llevar a cabo la caracterización química.

**BIBLIOGRAFÍA**

1. RUDNIK, E., PIERZYNKA, M. and HANDZLIK, P. Ammoniacal leaching and recovery of copper from alloyed. Kraków, Poland. *Spinger Japan*, 2014, p. 01-11.
2. BEHNAMFARD, A., SALARIRAD, M. M., and VEGLIO, F. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. Theran, Irán, *Elsevier* 2013, vol. 33, no. 11, p. 2354–2363.
3. VEITH, H., DIEHL, R., SALAMI, P., RODRIGUES, S. and BERNARDES, A. Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. Porto Alegre, Brazil, *Elsevier*, 2005, vol. 25, no. 1, p. 67-74.
4. NASERI, J. N. and RASHCHI, F. Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps. Theran, Iran , *Elsevier*, 2012, vol. 92, p. 36-42.
5. SZALATKIEWICZ, J. Metals Content in Printed Circuit Board Waste. Warszawa, Poland, *Journal of Environmental Studies*, 2014, vol. 23, no. 6, p. 2365-2369.
6. BARBIERI, L, GIOVANARDI, R., LANCELLOTTI, I. and MICHELAZZI, M. A new environmentally friendly process for the recovery. Modena, Italy. *Elsevier*, 2010, vol. 8, no. 2, p. 171-178.
7. JIAN-GUANG YANG, YONG-TIAN WU, JING Li. Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards. China, *Elsevier*, 2012, vol. 121–124, p. 1-6.
8. LI JING-YING, XU XIU-LI, LIU WEN-QUAN. Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. PR China, *Elsevier*, 2012, vol. 32, no. 6, p. 1209–1212.