

CARACTERIZACIÓN ELECTROQUÍMICA MEDIANTE VOLTAMETRÍA CÍCLICA DE LOS LICORES PROCEDENTES DE LA LIXIVIACIÓN DINÁMICA ÁCIDA DE LA CHATARRA ELECTRÓNICA PARA LA RECUPERACIÓN DE Cu, Ni Y Zn.

Justo-Fabian Montiel Hernández^a, María Isabel Reyes Valderrama^a, Isauro Rivera^a, Mirna Alejandra Mesinas Romero^a, Alfonso Sáez^b, Vicente Montiel^b.

^aÁrea Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales, Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo, Carretera Pachuca-Tulancingo Km. 4.5, C.P.42074, Mineral de la Reforma, Hidalgo, México.
jfabian_mh@hotmail.com.

^bInstituto Universitario de Electroquímica, Departamento de Química Física, Universidad de Alicante Apdo. 99, Alicante 03080, España.

RESUMEN

En el presente trabajo se reportan estudios potenciodinámicos con el fin de caracterizar electroquímicamente el Cu, Ni y Zn contenidos en los licores de lixiviación procedentes de la chatarra electrónica. Los metales se lixiviaron en soluciones de ácido sulfúrico a distintos valores de pH (1.5, y 3). A partir de estudios potenciodinámicos, se determinaron los potenciales de reducción para cada metal de manera individual; por lo tanto la electrodeposición selectiva de los metales se llevó a cabo a diferentes potenciales. De tal manera que los estudios potenciodinámicos utilizando voltametría cíclica revelan que la selectividad es una función del pH, en el proceso de recuperación electroquímica de los metales.

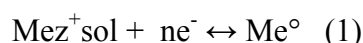
1. INTRODUCCIÓN

En algunos materiales un efectivo sistema de reciclaje no puede ser implementado de forma espontánea, ya que es un tema concerniente de la tecnología, planeación, economía y una regulación ambiental, de tal modo que en la actualidad debido al incremento en la rigurosidad de las políticas de reciclado, países como México, China, Japón, Taiwán, Corea del Sur, el Reino Unido, incluso la Unión Europea y algunos estados de Estados Unidos de América, han establecido normas para el manejo y regulación de los desechos electrónicos[1-7]. Las estrategias para la implementación de un apropiado sistema de reciclado se establece básicamente en tres puntos: i) viabilidad técnica, ii) sustentabilidad económica del proceso y iii) un alto y real nivel de soporte social para el programa [8].

El oro, plata, cobre, níquel y zinc, son ejemplos de elementos presentes en los desechos electrónicos. Estos, básicamente, consisten en componentes de computadoras, tarjetas de circuitos impresos, teléfonos celulares, etc. Específicamente, las tarjetas de circuitos impresos de computadora tienen un diseño consistente de una capa de oro depositado sobre un substrato de un metal no noble como puede ser níquel, zinc y/o cobre, a su vez, todo esto insertado en una base polimérica [1-4, 9, 10]. Obviamente, hay una enorme fuente potencial de oro y de los metales base mencionados, que hoy en día se recuperan parcialmente. Existen estudios previos sobre la lixiviación de los desechos electrónicos que forman la disolución de cobre, níquel y zinc, y la posterior recuperación de oro

metálico con una pureza del 99% [1]. Siendo más amigables con el medio ambiente los procesos hidrometalúrgicos que están usando ácido sulfúrico y oxígeno, en comparación con aquellos que implican el uso de ácido nítrico, ácido clorhídrico, peróxidos e incluso agua regia, ya que son una potencial fuente de contaminación y de daños a la salud. Un mecanismo óptimo para la recuperación de productos metálicos presentes en los desechos electrónicos es someterlos a una lixiviación dinámica ácida utilizando oxígeno y ácido sulfúrico (pH 1.5) para disolver el cobre, el níquel y el zinc, para la posterior recuperación del oro [1, 2, 4, 9 10, 11, 12].

Trabajos anteriores sobre la recuperación electrolítica de cobre y otros metales, describen la recuperación de unas pocas ppm de iones metálicos con un bajo consumo energético y que funcionan a una relativamente alta densidad de corriente eléctrica [13]. La deposición catódica de metal es el principio que conduce la eliminación de iones metálicos (Mez^+) de aguas residuales [14]:



Desde un punto de vista termodinámico, la ecuación de Nernst predice, el potencial individual de electrodeposición de diferentes metales y su desplazamiento incrementando la concentración como muestran los diagramas de Pourbaix. Las estrategias de proceder para la recuperación de los lixiviados no están perfectamente definidas con esos valores termodinámicos. En este sentido, es necesario realizar estudios potenciodinámicos para caracterizar la composición de los lixiviados.

En este caso, el objetivo de este trabajo es la obtención de metales preciosos contenidos en los desechos electrónicos mediante un tratamiento amigable para el medio ambiente. En primer lugar los residuos electrónicos se lixiviaron con ácido sulfúrico y oxígeno obteniendo oro metálico con 99.9% de pureza, y siendo este un proceso verde, en segundo lugar se desarrollaron estudios de voltametría cíclica con soluciones reales para caracterizar cualitativamente las soluciones de lixiviación ácida. A través de estos estudios de las estrategias que marcamos la recuperación electroquímica de los metales no nobles.

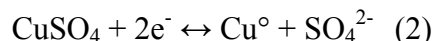
2. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL

Los estudios potenciodinámicos se llevaron a cabo utilizando una celda electroquímica típica de tres electrodos: referencia, contraelectrodo y de trabajo. Como referencia se utilizó un electrodo de plata/cloruro de plata, un alambre de platino sirvió como contraelectrodo y “Toray paper TGPH-120” (papel carbonoso fabricado por Toray) fungió como electrodo de trabajo, la configuración de los electrodos dependió del modo de los experimentos realizados. Las voltametrías cíclicas se realizaron en una solución de lixiviación ácida, que contenían 5 mM de Cu, 1 mM Ni y 1 mM de Zn a pH 1.5 (medio sulfúrico). De la misma manera, se realizaron voltametrías cíclicas en soluciones de ácido sulfúrico a pH 3 sin cobre lixiviado en las soluciones con contenido de 1 mM de Ni y 1 mM de Zn. El potencial del electrodo se controló mediante un sistema AUTOLAB PGSTAT30. Todas las voltametrías cíclicas se llevaron a cabo a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} y a temperatura ambiente. Las soluciones fueron purgadas con nitrógeno durante 20 minutos antes de que se llevaran a cabo los experimentos.

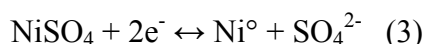
Además, el análisis morfológico y de composición del metal electrodepositado sobre el electrodo de trabajo se realizó mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM, Hitachi S-3000N a 20 kV) y Espectroscopía por Dispersión de Energía de Rayos X (EDS, Bruker XFlash detector de 3001). Los metales se electrodepositaron sobre el Toray paper fijándose en el electrodo de trabajo a un potencial -1.6 V vs Ag/AgCl durante 600 segundos para cada una de las soluciones descritas anteriormente.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

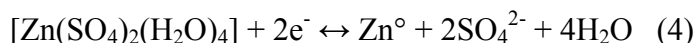
En trabajos anteriores, las especies químicas y el potencial de equilibrio en la solución de lixiviado se han establecido por estudios termodinámicos utilizando diagramas de tipo Pourbaix [15-20]. Los resultados relacionados con el Cu, muestran que la especie química predominante es CuSO_4 , llevándose a cabo la reacción:



Para el Ni, la especie química predominante es NiSO_4 , llevándose a cabo la reacción:



y para el Zn, la especie química predominante es $[\text{Zn}(\text{SO}_4)_2(\text{H}_2\text{O})_4]$, llevándose a cabo la reacción:



De la misma manera, fue posible observar la influencia de la concentración de cada metal en el potencial de reducción. En general, se observa un desplazamiento del potencial de reducción para cada metal. Obviamente, los estudios termodinámicos son fundamentales, pero la viabilidad de los procesos químicos se obtiene por estudios cinéticos. En este caso, voltametrías cíclicas para las soluciones de lixiviación se llevaron a cabo.

En primer lugar, se realizaron voltametrías cíclicas de tres soluciones sintéticas a pH 1.5 el cual es al que se llevaron a cabo las lixiviaciones, con 5 mM de Cu, 1 mM de Ni y 1 mM de Zn, respectivamente. En la figura 1a, la voltametría cíclica del Cu muestra una onda a -0.36 V vs Ag/AgCl, donde el depósito de cobre comienza y también aparece a 0.25 V vs Ag/AgCl, una zona de extracción donde el Cu electrodepositado es disuelto. En la figura 1b, la voltametría cíclica del Zn muestra una pequeña zona de extracción a -1.0 V vs Ag/AgCl. Por último, en la figura 1c, la voltametría cíclica del Ni no muestra ningún proceso electroquímico relevante, porque el Ni metálico a pH 1.5 no es estable. Nótese que todos los metales electrodepositados se caracterizan por sus zonas de extracción.

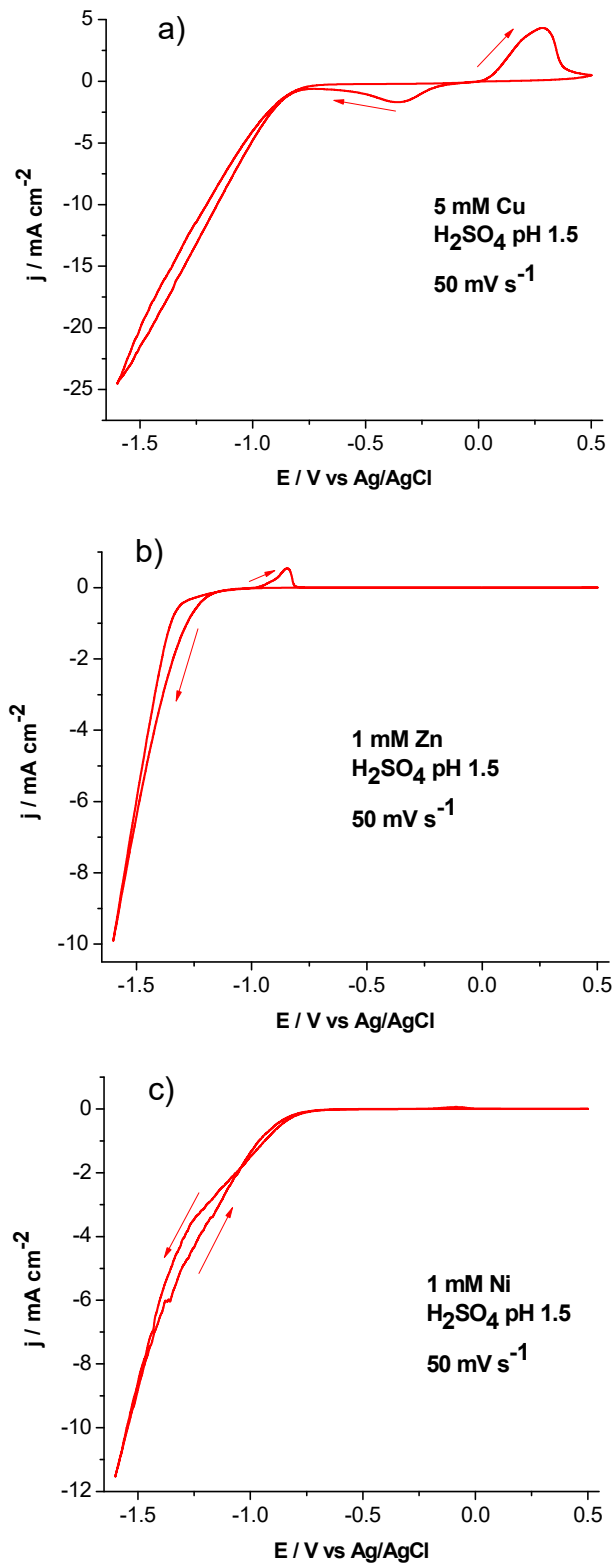


Figura 1. Voltametrías cíclicas en H_2SO_4 , pH de la solución 1.5. Velocidad de barrido: 50 mV s^{-1} , para: a) 5 mM de Cu, b) 1 mM de Zn y c) 1 mM de Ni

Después de estudiar el comportamiento de cada metal, se llevó a cabo la voltametría cíclica de la solución de lixiviación con todos los elementos juntos al mismo pH, como se muestra en la figura 2. En este caso, sólo se muestra el perfil de Cu. Cuando todos los elementos están en la solución, sólo aparece la electrodeposición del Cu porque el Ni y el Zn no son estables en este medio. Se puede afirmar que sólo se obtiene cobre metálico en la recuperación electroquímica de la solución de cobre, níquel y zinc a pH 1.5, porque el Zn y el Ni no son estables en estas condiciones. Esta afirmación es corroborada por la micrografía de SEM y análisis mediante EDS del metal electrodepositado en el Toray paper. Este electrodepósito se llevó a cabo a un potencial del electrodo de trabajo de -1.6 V vs Ag/AgCl durante 600 segundos, como se ha demostrado en la figura 3, de la solución descrita anteriormente. Como muestran las voltametrías cíclicas, los estudios potenciodinámicos son una buena elección para la caracterización cualitativa de las soluciones lixiviantes de los desechos electrónicos y la interpretación de las curvas obtenidas es una buena manera de planear una estrategia correcta en la recuperación electroquímica de los metales.

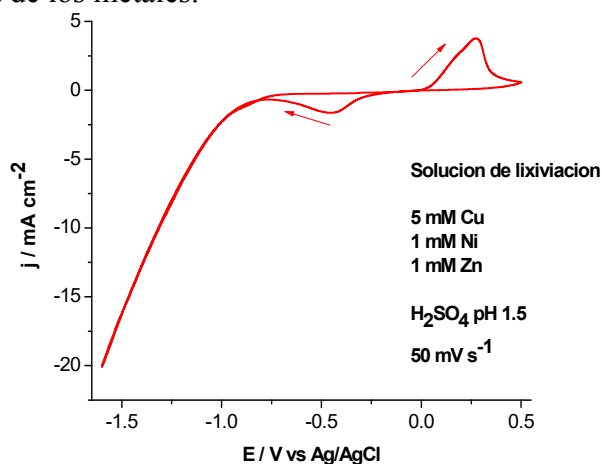


Figura 2. Voltametría cíclica de la solución de lixiviación de H₂SO₄, a pH 1.5. Velocidad de barrido: 50 mV s⁻¹

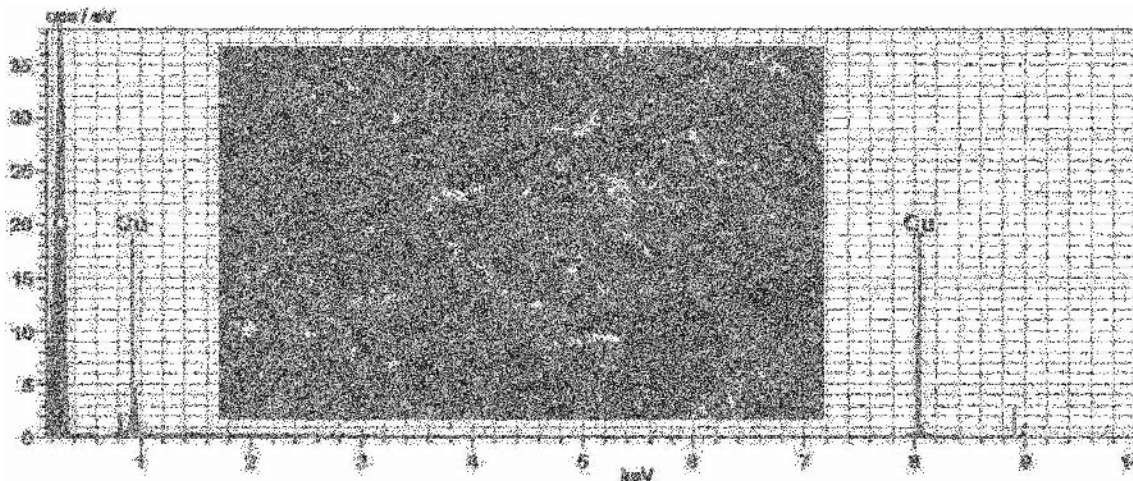


Figura 3. Micrografía de SEM y análisis mediante EDS del electrodepósito a pH 1.5 sobre el Toray paper, ocurriendo a un potencial del electrodo de trabajo de -1.6 V vs Ag/AgCl durante 600 s, de la solución de lixiviación

En segundo lugar (con la misma idea de caracterizar las soluciones involucradas en la recuperación electroquímica de los metales no preciosos) el pH de las soluciones de lixiviación sin cobre se ha elevado a un valor de 5 como una posible opción para la recuperación de Ni y Zn. Del mismo modo, el análisis de la solución a pH 1.5, se realizó la voltametría cíclica de la solución de lixiviación conteniendo únicamente Zn y Ni. Cuando la voltametría cíclica con dos elementos juntos se llevó a cabo, los procesos extracción no se ven debido a la resistencia a la corrosión del codepositado Ni-Zn [20], como se muestra en la figura 4.

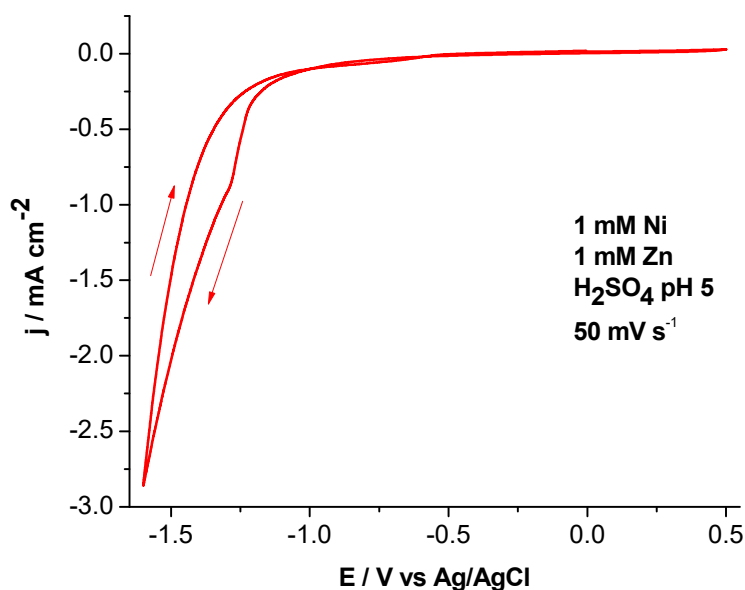


Figura 4. Voltametría cíclica de la solución de lixiviación de H_2SO_4 , a pH 5. Velocidad de barrido: 50 mV s^{-1}

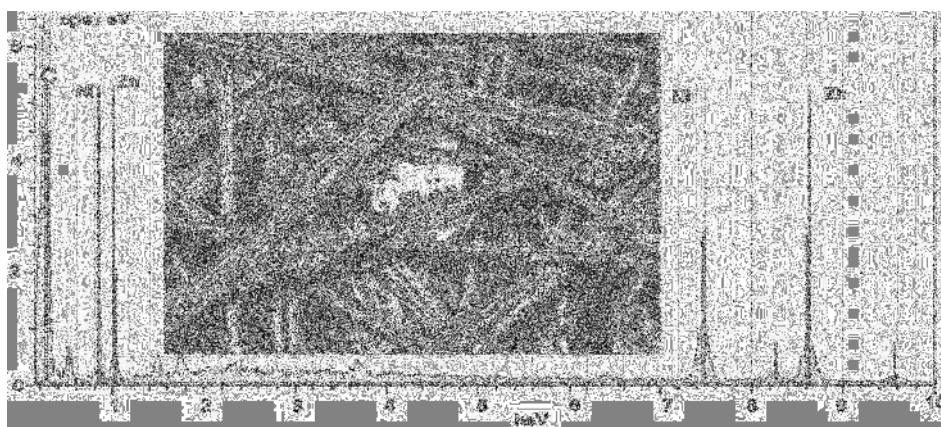


Figura 5. Micrografía de SEM y análisis mediante EDS del electrodeposición a pH 5 sobre el Toray paper, ocurriendo a un potencial del electrodo de trabajo de $-1.6 \text{ V vs Ag / AgCl}$ durante 600 s, de la solución de lixiviación

En este caso, la micrografía de SEM y el análisis mediante EDS del electrodepósito sobre el Toray paper, se llevó a cabo a un potencial del electrodo de trabajo de -1.6 V vs Ag/AgCl en la solución de lixiviación que contenía Ni y Zn durante 600 segundos, como se observa en la figura 5. De hecho, la composición de los sólidos electrodepositados muestra sólo la presencia de Ni y Zn como se observa en el análisis de EDS. Claramente, el uso de un potenciostato y una celda electroquímica simple podría ser suficiente para un análisis cualitativo de los metales en el proceso de lixiviación de los desechos electrónicos.

CONCLUSIONES

En este trabajo estudios potenciodinámicos han sido realizados por los estudios de voltametría cíclica usando soluciones sintéticas y de lixiviación de desechos de circuitos impresos. En este sentido, la interpretación de voltametrías cíclicas muestra una viabilidad en el diseño electroquímico para la recuperación selectiva de Cu, Zn y Ni, a diferentes valores de pH: el Cu se obtiene por electrodeposición a pH 1.5 y Ni y Zn cuando el pH se aumenta a 5 como una opción valiosa, ya que el análisis mediante EDS muestra una composición 50% Ni - 50% Zn. Además, el licor de lixiviación puede ser reutilizado al ajustar el pH.

El uso de la tecnología electroquímica también es adecuado como tratamiento de los licores para los metales estudiados; en este caso se debe controlar y mantener el pH de la disolución durante la electrodeposición.

BIBLIOGRAFÍA

1. M. I. Reyes, I. Rivera, F. Patiño, M. U. Flores, M. Reyes, "Total recovery of gold contained in computer printed circuit boards. Leaching kinetics of Cu, Zn and Ni". *J. Mex. Chem. Soc.*, Vol. 56, 2, 2012, pp. 144-148.
2. I. Rivera, "Estudio cinético de la precipitación/lixiviación de plata en el sistema $O_2 - S_2O_3^{2-} - S_2O_4^{2-}$. Aplicación en efluentes industriales" Ph.D. Thesis, Universitat de Barcelona, España, 2003.
3. J. Cui, L. Zhang, "Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review", *J. Hazard. Mater.*, Vol. 158, 2-3, 2008, pp. 228-256.
4. J. Viñals, E. Juan, A. Roca, M. Cruells, J. Casado, "Leaching of metallic silver with aqueous ozone", *Hydrometallurgy.*, Vol. 76, 3-4, 2005, pp. 225-232.
5. R. Kahhat, J. Kim, M. Xu, B. Allenby, E. Williams, P. Zhang, "Exploring e-waste management systems in the United States", *Resour. Conserv. Recy.*, Vol. 52, 7, 2008, pp. 955-964.
6. F. O. Ongondo, I. D. Williams, T. J. Cherrett, "How are we doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes", *Waste. Manage.*, Vol. 31, 4, 2011, pp. 714-730.
7. L. Rocchetti, F. Vegliò, B. Kopacek, F. Beolchini, "Environmental impact assessment of hydrometallurgical processes for metal recovery from residues using a portable prototype plant", *Environ. Sci. Technol.*, Vol 47, 3, 2013, pp. 1581-1588.
8. H. Y. Kang, J. M. Schoenung, "Electronic waste recycling: A review of US infrastructure and technology options", *Resour. Conserv. Recy.*, Vol. 45, 4, 2005, pp. 368-400.
9. J. F. Montiel, M. I. Reyes, I. Rivera, F. Patiño, J. Hernández, "Caracterización de circuitos impresos vía SEM-EDS y su lixiviación en el sistema $O_2-H_2SO_4$. Efecto de la temperatura", *Boletín de la Sociedad Química de México.* Vol. 6, 1, 2012, pp. 21-23.

10. J. F. Montiel, M. I. Reyes, I. Rivera, F. Patiño, J. Hernández, “Recuperación de Au, Cu, Ni y Zn contenidos en desechos electrónicos. Lixiviación dinámica ácida en el sistema H_2SO_4 - O_2 . Efecto de la concentración de H_3O^+ ”, Boletín de la Sociedad Química de México, Vol. 7, 1, 2013, pp. 13-15.
11. E. Y. Kim, M. S. Kim, J. C. Lee, B. D. Pandey, “Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process”, J. Hazard. Mater., Vol. 198, 2011, pp. 206-215.
12. T. Havlik, D. Orac, M. Petranikova, A. Miskufova, F. Kukurugya, Z. Takacova, “Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment”, J. Hazard. Mater., Vol. 183, 1–3, 2010, pp. 866-873.
13. K. Scott, “Metal recovery using a moving-bed electrode” J. Appl. Electrochem., Vol. 11, 3, 1981, pp. 339-346.
14. K. Jüttner, U. Galla, H. Schmieder, “Electrochemical approaches to environmental problems in the process industry”, Electrochim. Acta, Vol. 45, 15, 2000, pp. 2575-2594.
15. M. Granados-Ner, L.H. M. Huizar, C. H. Rios-Reyes, “Electrochemical study about zinc electrodeposition onto GCE and HOPG substrates”, Quím. Nova, Vol. 34, 3, 2011, pp. 439-443.
16. K. Fukami, S. Nakanishi, T. Tada, H. Yamasaki, S. I. Sakai, S. Fukushima, Y. Nakato, “Self-organized periodic growth of stacked hexagonal wafers in synchronization with a potential oscillation in zinc electrodeposition”, J. Electrochem. Soc., Vol. 152, 7, 2005, pp. C493-C497.
17. E. Espinoza, R. Escudero, F. Tavera, “Waste water treatment by precipitating copper, lead and nickel species”, Res. J. Recent Sci., Vol. 2277, 2012, pp. 2502.
18. I. Puigdomenech, “Hydra/Medusa chemical equilibrium database and plotting software”, KTH Royal Institute of Technology. 2004.
19. J. F. Montiel, M. I. Reyes, I. Rivera, C. H. Rios-Reyes, M. A. Veloz, F. Patiño, V. E. Reyes-Cruz, “Thermodynamic study of leached metals (cu, zn and ni) from waste printed circuits by electrochemical method” Adv. Mater. Res., aceptado en 2014.
20. F. Elkhatabi, M. Benballa, M. Sarret, C. Müller, “Dependence of coating characteristics on deposition potential for electrodeposited Zn–Ni alloys”, Electrochim. Acta, Vol. 44, 10, 1999, pp. 1645-1653.