



UNIVERSIDAD NACIONAL
AUTÓNOMA DE
MÉXICO

UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

FACULTAD DE ESTUDIOS SUPERIORES ZARAGOZA

INGENIERÍA QUÍMICA

MINERÍA URBANA: RECUPERACIÓN DE COBRE A
PARTIR DE RESIDUOS DE APARATOS ELÉCTRICOS Y
ELECTRÓNICOS (RAEE)

T E S I S
QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE:
INGENIERO QUÍMICO

P R E S E N T A :
DAVID URIEL PÉREZ VELÁZQUEZ

JURADO DE EXAMEN

DIRECTOR: M. EN C. FRANCISCO JAVIER ALMAZÁN RUIZ

ASESORA: MTRA. PAULETTE TAPIA TORRES

ASESOR: DR. FRANCISCO VIDAL CABALLERO DOMINGUEZ

SINODAL: DR. EDTSON EMILIO HERRERA VALENCIA

SINODAL: M. EN C. YENNIFER PAOLA ARAUZ TORRES



CIUDAD DE MÉXICO

2022



Universidad Nacional
Autónoma de México



UNAM – Dirección General de Bibliotecas
Tesis Digitales
Restricciones de uso

DERECHOS RESERVADOS ©
PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL

Todo el material contenido en esta tesis esta protegido por la Ley Federal del Derecho de Autor (LFDA) de los Estados Unidos Mexicanos (México).

El uso de imágenes, fragmentos de videos, y demás material que sea objeto de protección de los derechos de autor, será exclusivamente para fines educativos e informativos y deberá citar la fuente donde la obtuvo mencionando el autor o autores. Cualquier uso distinto como el lucro, reproducción, edición o modificación, será perseguido y sancionado por el respectivo titular de los Derechos de Autor.

Agradecimientos

A la vida por permitirme lograr un sueño hermoso, a mi familia por haberme amado, cuidado y guiado desde que tengo memoria. A mis amigos por permitirme formar parte de su vida. A mis profesores quienes a su manera lograron formarme como profesional.

A la UNAM que desde que soy un adolescente me ha transmitido su sentido humanista y que con su conocimiento brindado me mantuvo vivo día a día en sus aulas. A las instituciones académicas y a los académicos nacionales e internacionales que sin pensarlo me brindaron un intercambio de ideas, un punto de vista, una crítica, una pista, una ecuación, un software, un espacio físico, su experiencia, un momento; todo con el único fin de que yo obtuviera éxito en mi investigación. A la industria privada que me brindo la materia prima, el tiempo y los recursos para llevar a cabo el presente trabajo.

A los seres queridos que con su sinceridad me expresaron su cariño en persona y que anhelaron verme convertido en un profesional aunque ahora dolorosamente no se encuentran más conmigo físicamente, ellos continúan presentes en mis pensamientos y latentes en mis acciones.

Gracias a mis inspiraciones en la vida: Paty, Gerard, Bere, Oscar, Toñita y Lupe. Por último, gracias a Vale y Cami por hacerme feliz y devolverme a mi niñez que tanto me alivia.

Contenido

Resumen.....	9
Capítulo 1: Antecedentes	10
Importancia del cobre	13
Minería urbana	13
Situación del reciclaje de metales	14
Tecnologías actuales de recuperación de metales a partir de RAEE	15
Hidrometalurgia	17
Lixiviación de cobre a partir de RAEE.....	17
Electroquímica	22
Ingeniería electroquímica.....	23
Reactores electroquímicos tipo electrodo de cilindro rotatorio	24
Fundamentos teóricos de los procesos electrolíticos	25
Transporte de masa	25
Descripción de los fenómenos involucrados en los procesos electroquímicos.....	27
Transporte de carga.....	29
Electrodeposición del cobre en medio ácido	30
Justificación	31
Objetivos.....	31
Capítulo 2. Desarrollo experimental.....	33

Acondicionamiento de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos	34
Caracterización termodinámica	35
Lixiviación	36
Caracterización electroquímica mediante microelectrólisis	37
Macroelectrólisis: Reactor electroquímico tipo RCE-Lc.....	38
Capítulo 3. Discusión de resultados.....	39
Caracterización fisicoquímica.....	39
Caracterización termodinámica	41
Bloque 1 de lixiviación: L11 y L12	42
L11	42
L12	44
Bloque 2 de lixiviación: L21 y L22	46
L21	46
L22	49
Análisis de Microelectrólisis: estudio E_{λ}	50
Estudio E_{λ} de L11	50
Estudio E_{λ} de L12.....	51
Análisis de Macroelectrólisis	52
ED1	52
ED2	56

Obtención de coeficientes de transferencia de masa a partir de los resultados experimentales	59
Determinación del coeficiente de transporte de masa volumétrico promedio k_{La} en la lixiviación	59
Lixiviación promedio de L11 y L21	62
Lixiviación promedio de L12 y L22	63
Determinación de la constante cinética de reacción k y del coeficiente de transporte de masa k_m	64
El reactor batch simple.....	64
Electrodeposición: ED1	66
Electrodeposición: ED2	68
Capítulo 4. Conclusiones	70
Referencias.....	72

Índice de figuras.

Figura 1. <i>Proceso general de recuperación de metales a partir de RAEE</i>	13
Figura 2. <i>Modelo de núcleo decreciente sin reaccionar</i>	18
Figura 3.	25
Figura 4. <i>Mecanismo del electrodepósito en la superficie del cátodo</i>	27
Figura 5. <i>Tipos de RAEE estudiados</i>	34
Figura 6. <i>Acondicionamiento de los RAEE para el proceso de lixiviación</i>	35
Figura 7. <i>Estrategia de recuperación de Cu(0)</i>	36
Figura 8. <i>Celda de tres electrodos que consta de: a) electrodo de trabajo (DR), contraelectrodo de grafito (CE) y c) electrodo de referencia de sulfatos (RE)</i>	38
Figura 9. <i>Diagrama de zonas de predominio de 0.6 M Cu(II)</i>	41
Figura 10. <i>Porcentaje de recuperación de Cu(II) y Ni(II) en función del tiempo de L11</i> . 43	
Figura 11. <i>Relación del ORP y pH en función del tiempo de L11</i>	44
Figura 12. <i>Porcentaje de recuperación de Cu(II) y Ni(II) en función del tiempo de L12</i> 45	
Figura 13. <i>Relación del ORP y pH en función del tiempo de L12</i>	46
Figura 14. <i>Porcentaje de recuperación de Cu(II) y Ni(II) en función del tiempo de L21</i> . 47	
Figura 15. <i>Relación del ORP y pH en función del tiempo de L21 y L22</i>	48
Figura 16. <i>Porcentaje de recuperación de Cu(II) y Ni(II) en función del tiempo de L22</i> 49	
Figura 17. <i>Eλ de L11: Voltamperometrías cíclicas a 10 mV/s en sentido catódico de -0.15 a -0.35 (V vs NHE) VS j (mA/cm²)</i>	50

Figura 19. <i>ED1: Porcentaje de recuperación de depósito de Cu(0) vs agotamiento de la concentración de Cu(II) en función del tiempo</i>	53
Figura 20. <i>ED1: Desempeño del potencial y de la corriente en función del tiempo</i>	54
Figura 21. <i>ED1: Eficiencia de corriente y consumo de corriente en función del tiempo</i> .	55
Figura 22. <i>ED2: Porcentaje de recuperación de depósito de Cu(0) vs agotamiento de la concentración de Cu(II) en función del tiempo.</i>	56
Figura 23. <i>ED2: Desempeño del potencial y de la corriente en función del tiempo</i>	57
Figura 24. <i>ED2: Eficiencia de corriente y consumo de corriente en función del tiempo.</i> 58	
Figura 25. <i>Obtención del coeficiente de transferencia de masa volumétrico en la lixiviación de Cu(II)</i>	62
Figura 26. <i>Obtención del coeficiente de transferencia de masa volumétrico en la lixiviación de Cu(II)</i>	63
Figura 27. <i>Obtención del coeficiente de transporte de masa en la ED1</i>	67
Figura 28. <i>Obtención del coeficiente de transporte de masa en la ED2</i>	68

Índice de tablas

Tabla 1. <i>Valores típicos de recuperación de 1 t de RAEE</i>	14
Tabla 2. <i>Expresiones conversión-tiempo para partículas esféricas, modelo del núcleo decreciente sin reaccionar</i>	21
Tabla 3. <i>Condiciones de los procesos de lixiviación</i>	37
Tabla 4. <i>Composición en porcentaje por pieza de RAEE</i>	39
Tabla 5. <i>Composición en porcentaje de la mezcla sólida de RAEE</i>	40

Resumen

En este trabajo se presenta una propuesta de recuperación experimental de Cu(0) a partir de RAEE a escala laboratorio. La estrategia experimental se compone de dos etapas principales: la primera consta de un proceso hidrometalúrgico de dos lixiviaciones duplicadas (L11, L21, L12 y L22) para extraer Cu(0)/Cu(II) mediante una disolución acuosa 2 M de H_2SO_4 como agente lixivante y H_2O_2 como agente oxidante. El porcentaje promedio de recuperación de Cu(II) en la primera lixiviación fue 77 % y 89 % para la segunda lixiviación.

La segunda etapa consta de dos procesos electroquímicos (ED1 y ED2) para depositar Cu(II)/Cu(0) mediante la electrólisis de los licores de la primera etapa a corriente controlada de 3.0 y 2.5 A, respectivamente. El porcentaje promedio de recuperación de Cu(0) en la primera electrólisis fue 86 % y 78 % para la segunda lixiviación.

Por último, fue calculado el k_{La} de las lixiviaciones y el k_m de las electrólisis utilizando los resultados experimentales del enriquecimiento y agotamiento de Cu(II) correspondientes a cada proceso.

Capítulo 1: Antecedentes

El arte de extraer metales a partir de menas se remonta a los comienzos de la civilización humana. Los primeros metales utilizados por el hombre fueron el oro y el cobre, los cuales se encontraban en la naturaleza en su forma metálica. Alrededor de 4000 a. C., el ser humano aprendió a producir cobre y bronce —mediante la fusión de algunas menas de cobre y estaño— utilizando como combustible el carbón (Rosenqvist, 1987). Así mismo el ser humano se ha servido de diferentes metales (plomo, hierro, níquel, uranio, titanio y aleaciones como el acero) para fabricar utensilios relacionados con actividades de supervivencia, orfebrería así como acuño de moneda en diferentes culturas del mundo a lo largo de la historia (Ybarra, 2019).

Durante mucho tiempo, se ha llevado a cabo la explotación de los recursos minerales presentes en la corteza terrestre mediante la tecnología disponible en la minería tradicional: basando la viabilidad del proyecto de explotación de los yacimientos en la ponderación del estudio económico sobre el impacto fuentes secundarias de estos metales debido a la diversidad de elementos, en concentraciones superiores a las encontradas en minerales (Akcil et al., 2015). El uso de materias primas secundarias tales como los denominados e-waste (residuos electrónicos o basura electrónica) para la recuperación de valores permite la conservación de minerales primarios, lo que reduce significativamente las huellas de carbono y ecológicas (Tuncuk et al., 2012). Además, se ahorra hasta un 85% de energía al reciclar cobre (Cu) en comparación con la producción de minerales primarios (Cui & Forssberg, 2003); esto revela una oportunidad económica para la recuperación de diferentes valores. Actualmente están en desarrollo grandes esfuerzos de investigación para la recuperación de metales preciosos y metales básicos, tanto para fines económicos, así como de gestión de residuos (Sun et al., 2014).

Por lo anterior, los procesos tales como, el reciclaje, la minería urbana y de rellenos sanitarios, la recuperación de recursos, la reducción de residuos y recuperación de materiales; los conceptos como la economía circular, el diseño de proyectos ecológicos, la huella ecológica y cero residuos son términos que están siendo cada vez más utilizados por los políticos, industriales y empresarios (Hong J et al., 2015). Hay varias razones para este momento significativo, entre ellas: la preocupación por el aumento del consumo mundial de recursos no renovables, la escasez progresiva de las materias primas primarias, la reducción del espacio disponible para la eliminación final de los residuos, la necesidad de reducir la cantidad y el volumen de los residuos generados, la necesidad de controlar la contaminación ambiental causada por las emisiones del tratamiento de los desechos, y el emergente cambio de actitudes sociales hacia la gestión de los desechos (Cossu & Williams, 2015).

La velocidad a la que los aparatos eléctricos y electrónicos (AEE) se desechan y/o reemplazan, contribuye al agotamiento global de recursos y la contaminación (Li et al., 2015) ambiental de los suelos y de las comunidades aledañas (Santillán, 2019).

Actualmente la riqueza de la sociedad depende de varios metales, incluidos los metales base (Cu, Sn, Pb, Ni y Zn), los metales preciosos (Ag, Pd y Au) y las tierras raras, a este conjunto de metales se le denomina metales tecnológicos. Numerosas aplicaciones estimularon el uso de metales tecnológicos a partir de fuentes primarias, y su oferta está en juego, debido a la alta demanda y la distribución geográfica desigual de estos metales. Su suministro estable es crucial para la transición a una economía sostenible y circular. Así, existe un creciente interés en los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) son el flujo de residuos de más rápido crecimiento en el planeta (Hong J. , Shi, Wang, & Chen, 2015) con una generación mundial alcanzando las 41.8 millones de t/año en 2014 (UNU-IAS SCYCLE, 2015), aumentando

anualmente en un 4-5% (Johnson, Fitzpatrick, Wagnerb, & Huisman, 2018). Lo que representa el 8% de todos los residuos sólidos urbanos (Widmer et al., 2005). Dentro de la Unión Europea (UE), 9.1 millones de t/año de e-waste (residuos electrónicos) se generaron en el año 2014 con un incremento proyectado de 12 millones de t/año para 2020 (Charles et al., 2017). Mientras, en las Américas se generaron 11.7 millones de t/año de e-waste en 2014 (América del Norte generó 7.9 millones de t/año, América Central generó 1.1 millones de t/año y América del Sur generó 2.7 millones de t/año), lo que representó 12.2 kg/habitante. Los Estados Unidos (EE. UU.), China, Japón, Alemania y Rusia fueron los principales países generadores de residuos electrónicos en 2012. En Estados Unidos, Australia y el Reino Unido se tuvo la mayor producción de desechos electrónicos per cápita en 2012, con una cantidad de desechos electrónicos de 5 a 30 kg por persona; y crece 3 veces más rápido que los residuos sólidos urbanos (Kaya, 2016). Por su parte, México ocupó el segundo lugar como generador de RAEE en América Latina con 1.1 millones de t/año en el año 2016 (Baldé et al., 2017).

Los RAEE están compuestos de una combinación heterogénea de materiales (Tuncuk et al., 2012), los principales porcentajes de masa a granel son los metales (aluminio, cobre y ferrosos), plásticos y vidrio (Arnold et al., 2010). Una pieza individual puede contener hasta 60 elementos (Charles et al., 2017) incluyendo cantidades traza de materiales críticos económicamente importantes, tales como, metales de tierras raras, indio, metales del grupo del platino (MGP) y metales preciosos (MP) (Buchert et al., 2012). Por otro lado, los RAEE también son peligrosos, ya que contienen metales pesados tóxicos y retardantes de llama halogenados que presentan riesgos para la salud humana y para el ambiente (Baldé et al., 2017).

Importancia del cobre

El cobre es un conductor de la electricidad altamente eficiente y dentro del sector eléctrico industrial comprende cerca del 65% de su consumo anual (Atlantic Cooper, 2009). Este metal tiene un uso importante en las printed circuit board (PCB, por sus siglas en inglés), las cuales soportan y conectan los componentes electrónicos a través de vías conductoras, mediante láminas de cobre grabadas sobre un sustrato de resina epóxica reforzada con fibra de vidrio no conductora (İşildar, 2017).

Minería urbana

El concepto se extiende al proceso de recuperación de compuestos y elementos provenientes de cualquier tipo de fuentes antropogénicas, incluyendo edificios, infraestructuras, industrias, productos (dentro y fuera de uso) y el medio ambiente que reciben emisiones antropogénicas (Cossu & Williams, 2015).

El proceso de la minería urbana de metales preciosos y metales base a partir de RAEE, puede dividirse en cuatro etapas como se esquematiza en la figura 1.

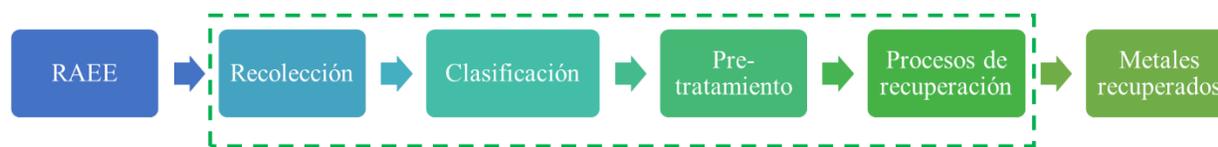


Figura 1. Proceso general de recuperación de metales a partir de RAEE.

Los RAEE inician la cadena del proceso, de reciclaje en la recolección y entrega a las instalaciones de plantas de preprocesamiento donde los artículos se clasifican, se desmontan y sus componentes se separan en distintas corrientes de materiales (por ejemplo metales a granel, plásticos, baterías, cables, fuentes de poder, etc.), dichas corrientes son ricas en materiales son ricas en materiales de interés económico, los cuales, son deseables para los procesos de

recuperación a los que serán enviados (Chancerel, Bolland, & Rotter, 2011). El pretratamiento es llevado a cabo mediante procesos manuales, automatizados, o semiautomatizados, y las fracciones de salida enriquecidas de MP —incluyendo los PCB— se dirigen hacia los procesos de recuperación pirometalúrgicos, hidrometalúrgicos y/o electroquímicos.

Situación del reciclaje de metales

El soporte económico para el reciclaje de los RAEE ha sido la recuperación significativa de los metales plata, oro y cobre a los cuales se les atribuye un valor económico de aproximadamente > 90% de una tonelada de e-scrap típico, (ver tabla 1), y con > 86.5% atribuido solamente al oro (Sodhi & Reimer, 2001).

Tabla 1. Valores típicos de recuperación de 1 t de RAEE

Material	Porcentaje masa (%)	Cantidad (kg)	Valor ^a (\$/kg)	Valor total (\$)	Porcentaje valor (%)
Cu	20.00	181.44	5.97	1082.40	1.87
Fe	8.00	72.57	0.10	7.20	0.01
Ni	2.00	18.14	13.42	243.44	0.42
Sn	4.00	36.29	17.46 ^b	188.00	1.10
Pb	2.00	18.14	1.90	34.44	0.06
Al	2.00	18.14	1.75	31.80	0.06
Zn	1.00	9.07	2.31	21.00	0.04
Au	0.10	0.91	55090.80	49977.49	86.52
Ag	0.20	1.81	631.97	1146.62	1.98
Pd	0.01	0.05	80011.39	3629.25	6.28
Plásticos	30.00	272.16	3.53	960.00	1.66

Fuente: Actualización de Sodhi & Reimer (2001)^a
 Sistema Integral sobre Economía Minera (2020)^b
 Temáticas.org (2020)

Tecnologías actuales de recuperación de metales a partir de RAEE

Las tecnologías de recuperación de metales existentes se basan en pirometalurgia, hidrometalurgia o combinaciones de ambos procesos. Según las normas ambientales occidentales, la fundición parece ser el principal método de recuperación empleado. Si bien se realiza principalmente en grandes fundiciones en Europa y Asia, la investigación académica e industrial continúa buscando técnicas más limpias (Kaya, 2016). Las fundiciones modernas aprovechan la carga orgánica (polímeros) de los desechos electrónicos para reducir el consumo de coque, como energía y agente reductor en el proceso de fundición. Los metales base —como el cobre y el plomo— se recuperan a través de rutas pirometalúrgicas, mientras que los procesos hidrometalúrgicos —en algunas plantas después del proceso pirometalúrgico— se utilizan para la extracción y refinación de metales preciosos. La planta de fundición y refinación de metales integrada de Umicore en Bélgica es un ejemplo de un proceso operativo basado en pirometalurgia de Pb, Cu, Ni; con una capacidad total de 250 kt de materia prima que incluye, entre otros, placas de circuitos impresos y componentes electrónicos. Esta planta produce Au, Ag, metales del grupo del platino (Pd, Pt, Rh, Ir, Ru), metales especiales (Se, Te, In), metales secundarios (Sb, As, Bi) y metales base (Cu, Sn, Pb, Ni) como flujos de valor.

Existen varios desafíos para el procesamiento de desechos electrónicos en instalaciones de fundición. Entre ellos se encuentran el alto consumo de energía, los grandes costos de capital y las emisiones peligrosas de dioxinas generadas por la presencia de retardantes de llama halogenados en los desechos electrónicos (Zhang & Xu, 2016). Este problema limita el procesamiento de desechos electrónicos a las fundiciones existentes. Por lo tanto, se requieren plantas de operación a gran escala para la sostenibilidad del proceso pirometalúrgico.

Los procesos hidrometalúrgicos a menudo se describen como una alternativa más limpia y menos costosa que la pirometalurgia; además, de que se pueden implementar a escalas más pequeñas. Sin embargo, los altos costos operativos y un impacto ambiental significativo son el resultado de las lentas tasas de procesamiento, la alta proporción de líquido a sólido y el uso extensivo de productos químicos. Estos problemas son causados por la compleja distribución elemental de metales en los RAEE, debido a que más del 80% del valor económico total de recuperación se encuentra en los metales preciosos (principalmente oro), que son menos del 1% en peso del contenido total de metales (Kim et al., 2021). Este fenómeno puede explicarse a escala laboratorio, en un sistema de lixiviación de oro en medio ácido usando como agente lixivante tiourea e ión férrico como agente oxidante, por la presencia de cobre en gran cantidad en los RAEE, elemento que tiene una influencia de degradación sobre el consumo de tiourea y la cinética de lixiviación del oro. El cobre no solo oxida la tiourea, sino que también cataliza la oxidación de la tiourea por el ión férrico. Además, la presencia de ion cúprico y/o ion cuproso acelera la descomposición de la tiourea en azufre elemental glutinoso (Krzewska & Podsiadły, 1980).

El azufre elemental pasiva rápidamente la superficie de oro. Se espera que la pasivación de oro por cobre en un sistema ácido de tiourea-sulfato férrico, podría conducir a una baja lixiviación de oro y una baja extracción de oro (Birloaga et al., 2013).

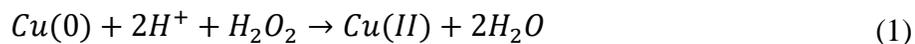
Hidrometalurgia

En la hidrometalurgia el proceso de lixiviación utiliza disoluciones acuosas con reactivos químicos específicos, cuyo objetivo es extraer un constituyente soluble de una matriz de sólidos con carácter metálico, tales como minerales o materias metalíferas. De manera general, la extracción se lleva a cabo al disolver el ion metálico (oxidación) y de mantenerlo complejado o ionizado en la disolución (Rosenqvist, 1987).

Los materiales para lixiviación directa son aquellos que contienen suficientes valores metálicos para ser triturados en tamaños apropiados y/o molidos (aproximadamente 300 μm) y ser sometidos a lixiviación por agitación, como es el caso de los RAEE con previo acondicionamiento de los sólidos (Birloaga & Vegliò, 2015).

Lixiviación de cobre a partir de RAEE

El Cu(II) se extrae de manera efectiva empleando una disolución convencional de $\text{H}_2\text{SO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$ (agente lixivante/agente oxidante) de acuerdo con la reacción de la ecuación 1. Dicha disolución es altamente corrosiva (Kim et al., 2021).



En esta lixiviación el peróxido de hidrógeno aumenta el poder oxidante del agente lixivante, el cual, permite realizar una extracción adecuada del Cu(II). Por otro lado, es un oxidante que únicamente produce agua como residuo.

Existen diferentes modelos que describen el comportamiento cinético del proceso de extracción de metales por lixivitaciones hidrometalúrgicas en sistemas sólido-líquido; entre los más

usados se encuentran: el de conversión progresiva y el de núcleo decreciente sin reaccionar: para partículas esféricas de tamaño constante o para partículas de tamaño decreciente.

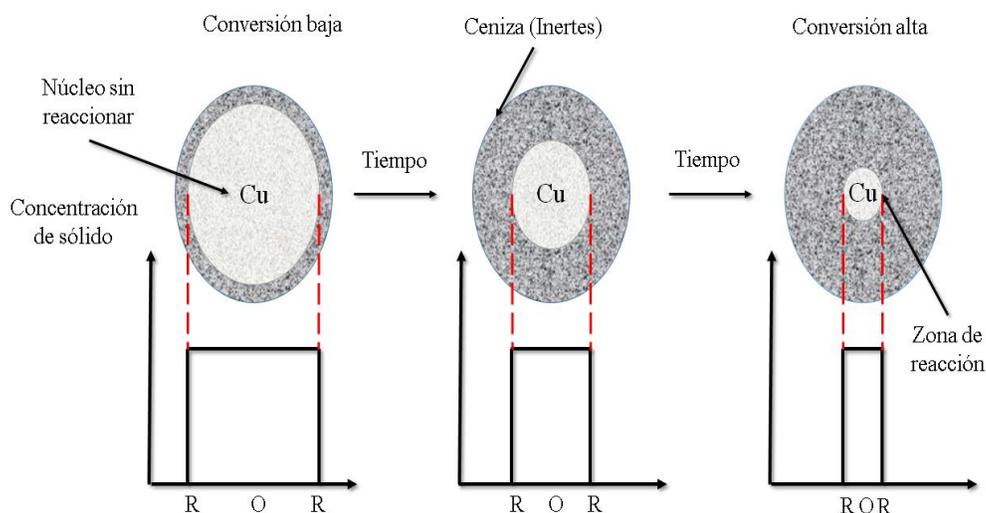


Figura 2. Modelo de núcleo decreciente sin reaccionar

Nota. De acuerdo con el modelo de conversión progresiva, la reacción se produce continuamente en toda la partícula sólida.

El modelo de núcleo decreciente se aplica a partículas no porosas y ha demostrado, en la mayoría de los casos y con base en evidencia experimental, ser el que representa de manera más adecuada el comportamiento real de lixiviación en concentrados minerales y de sólidos provenientes de RAEE. Este modelo considera que el reactivo fluido inicia la reacción en la capa externa de la partícula sólida. El reactivo sólido se convierte en productos fluidos y/o sólidos y material inerte (“cenizas”), ver figura 2. La reacción se desarrolla entonces en forma sucesiva hacia adentro, reduciendo constantemente el tamaño del núcleo del material que no ha reaccionado. Se pueden considerar dos casos diferentes en relación con este modelo. El primero de ellos supone que la formación continua de producto sólido y material inerte (ceniza), sin desprendimiento de “escamas”, mantiene invariable el tamaño de la partícula. En el segundo, el tamaño de la partícula

varía en función del desarrollo de la reacción, debido a la formación de productos gaseosos y el desprendimiento de escamas de los sólidos.

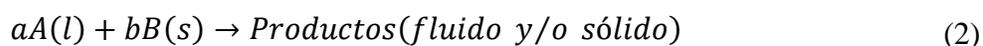
La lixiviación selectiva de metales base como el Cu(0) contenidos en los RAEE, tiene un comportamiento que se adapta al modelo de núcleo decreciente puesto que las partículas no son porosas; además, dado que la mezcla de RAEE contiene un alto porcentaje de materiales inertes, se asume que en conjunto con los productos de la reacción, forman la capa de inertes. Por lo anterior, se asume que la partícula conserva su tamaño durante el transcurso del proceso.

En este sistema se considera que la reacción presenta las cinco etapas siguientes:

1. Transporte de masa (convección) de las especies lixivante y oxidante (H_2SO_4 y H_2O_2), desde el bulk de la disolución a la parte exterior de la partícula.
2. Difusión de las especies lixivante y oxidante (H_2SO_4 y H_2O_2) a través de la capa de sólidos inertes, hasta el núcleo o superficie de reacción.
3. Reacción química del H_2SO_4 y H_2O_2 con el cobre metálico Cu(0) en la superficie sólida del núcleo.
4. Difusión del cobre ionizado Cu(II) y otros productos de la reacción formados, a través de la capa de inertes hacia la superficie exterior del sólido.
5. Transporte de masa de los productos oxidados desde la superficie de la partícula al bulk de la disolución.

Si bien todos estos procesos ocurren, cualquiera o una combinación de los mismos pueden controlar la velocidad de reacción de la lixiviación. La formulación del modelo matemático tradicional usado para verificar el paso controlante de un sistema a partir de datos experimentales se basa además en las siguientes suposiciones (Levenspiel, 2013):

1. El sistema se considera isotérmico, es decir, que no existe gradiente de temperatura entre la disolución lixivante y la partícula sólida.
2. Se considera que la partícula del sólido es aproximadamente esférica, y mantiene esta forma y tamaño durante el transcurso del proceso de lixiviación.
3. Se considera una cinética irreversible de orden n con respecto a la concentración del $\text{Cu}(0)$ del tipo:



4. El agente oxidante H_2O_2 y lixivante H_2SO_4 se encuentran en exceso estequiométrico, por lo que puede considerarse que la concentración es constante durante todo el tiempo de lixiviación.

En este trabajo, la agitación utilizada es suficiente para despreciar la resistencia por la transferencia de masa en la película de fluido externa al sólido. Dado que, las concentraciones de las especies químicas en la superficie de la partícula, son consideradas iguales a las del seno de la disolución.

Para estas partículas esféricas de tamaño constante, el tiempo de lixiviación para alcanzar una conversión determinada, X_B , varía de acuerdo con la etapa controlante. Dichas funciones se resumen en la tabla 2.

Tabla 2. Expresiones conversión-tiempo para partículas esféricas, modelo del núcleo decreciente sin reaccionar

Partícula esférica	Controlada por la difusión en la película	Controlada por la difusión en las cenizas	Controlada por la cinética de reacción
$X_B = \left(\frac{R_c}{R_p}\right)^3$	$\frac{t}{\tau} = X_B$ $\tau = \frac{\rho_B R_p}{3b k_g C_{Ag}}$ <p>Donde, ρ_B=densidad molar del metal k_g=coeficiente de transferencia de masa b=relación estequiométrica</p>	$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B)$ $\tau = \frac{\rho_B R_p^2}{6b D_e C_{Ag}}$ <p>Donde, D_e= difusividad efectiva de A en la capa de inertes C_{Ag}=concentración de A en el bulk del fluido</p>	$\frac{t}{\tau} = 1 - (1 - X_B)^{1/3}$ $\tau = \frac{\rho_B R_p}{b k'' C_{Ag}}$ <p>Donde, k''=constante cinética de reacción de orden n</p>

Dado que las resistencias actúan en serie, el tiempo necesario para alcanzar cualquier grado de conversión es igual a la suma de los tiempos necesarios, si cada resistencia actuara aisladamente.

Finalmente, con la obtención de la determinación de la cinética y de las etapas controlantes de la velocidad en la reacción sólido-fluido, se grafica la conversión de las partículas (expresiones de la tabla 2) con respecto al tiempo, dando una línea recta que pasa a través del origen cuando alguna de las etapas controla.

Electroquímica

Hay dos tipos fundamentales de celdas y en ambas tiene lugar una reacción redox; la celda galvánica transforma una reacción química espontánea en una corriente eléctrica; un ejemplo de estas son las pilas y baterías. Por otro lado, la celda electrolítica transforma una corriente eléctrica en una reacción química de oxidación-reducción que no tiene lugar de modo espontáneo. En muchas de estas reacciones se descomponen sustancias químicas en otras especies, por lo cual, dicho proceso recibe el nombre de electrólisis.

A partir de la segunda ley de la termodinámica, ver ecuación 3,

$$dG \leq -\delta w' \quad (3)$$

con presión y temperatura constantes, denota el trabajo adicional al trabajo de volumen y el signo de igualdad se refiere a procesos reversibles en tanto que el signo de desigualdad se refiere a procesos irreversibles. En los procesos electroquímicos, w' es igual a la energía eléctrica que la celda puede producir. Si una reacción química se efectúa reversiblemente, es decir, a densidad de corriente infinitamente pequeña, el voltaje de la celda se denota por E y se denomina fuerza electromotriz (fem). En tal caso, se tiene entonces ecuación 4,

$$\Delta G = -nFE \quad (4)$$

en donde ΔG es el cambio en la energía de Gibbs, n es el número electrones transferidos y F es la constante de Faraday igual a 96485 C/mol. Observe que E es positiva para valores negativos de ΔG , es decir, para reacciones espontáneas, y es negativa para valores positivos de ΔG , es decir, para las reacciones que no se pueden llevar a cabo a menos de que se aplique trabajo desde el exterior.

Si en una reacción de celda todos los componentes se encuentran presentes en sus estados estándar, la energía de Gibbs se denota por ΔG^0 y la fem por E^0 . Si para una reacción $AX=A+X$ los componentes se encuentran presentes con actividades a_{AX} , a_A , y a_X , de la ecuación 4 se establecen las ecuaciones 5 y 6,

$$\Delta G = \Delta G^0 + RTLN \left(\frac{a_A a_X}{a_{AX}} \right) \quad (5)$$

$$E = E^0 + RTLN \left(\frac{a_A a_X}{a_{AX}} \right) \quad (6)$$

Ingeniería electroquímica

La ingeniería electroquímica implica el diseño, caracterización y operación de componentes, dispositivos y procesos que se involucran en la interconversión de energía química y eléctrica. Por lo que, requiere un tratamiento integro de los conceptos de la electroquímica y de la ingeniería. Por lo tanto, puede definirse como la aplicación y desarrollo de materiales prácticos y procesos que involucran la transferencia de carga en las superficies de los electrodos (Walsh, 1993).

La ingeniería electroquímica es la rama de la ingeniería que abarca todos los siguientes aspectos:

1. Los procesos electroquímicos en que los materiales se someten a cambios requeridos en la composición, distribución de energía o estado físico.
2. Los medios de procesamiento (especialmente el reactor electroquímico).
3. Los productos resultantes.
4. La aplicación de los procesos o productos para un fin útil.

El reactor electroquímico es el dispositivo clave en el procesamiento electroquímico y puede definirse como un dispositivo controlado que es capaz de soportar una reacción electroquímica práctica (Walsh, 1993). Como ya se mencionó anteriormente, el reactor electroquímico es el corazón de los procesos electrolíticos, y su configuración depende principalmente de la aplicación. Uno de los más comunes es el reactor de cilindro rotante.

El escalamiento de una operación electroquímica puede indicarse por la corriente útil involucrada (que es proporcional a la velocidad de reacción) o por el área total del electrodo (que representa el sitio de reacción disponible).

Reactores electroquímicos tipo electrodo de cilindro rotatorio

Los reactores con electrodos bidimensionales de cilindro rotatorio (ver figura 3), trabajan con un electrodo de cilindro rotatorio interno que gira a velocidades angulares entre 200-1200 RPM (régimen turbulento), este reactor de electrodo de cilindro rotatorio (RCE, por sus siglas en inglés Rotating Cylinder Electrode), es de las tecnologías más empleadas para la remoción de metales desde 10 hasta 10000 ppm.

El RCE se opera generalmente en condiciones tales que el proceso catódico se encuentre limitado por transferencia de masa. El control por transporte de masa se logra mediante la velocidad angular aplicada al electrodo, a través del motor de velocidad variable y por la densidad de corriente (flux) aplicada al proceso. A densidades de corriente muy bajas, los sobrepotenciales son pequeños y por ello, las probabilidades de nucleación son escasas; por consiguiente, los metales se depositan en forma de grano grueso. A medida que se aumenta la densidad de corriente y el sobrepotencial, aumenta la frecuencia de nucleación y los depósitos se hacen más finos.

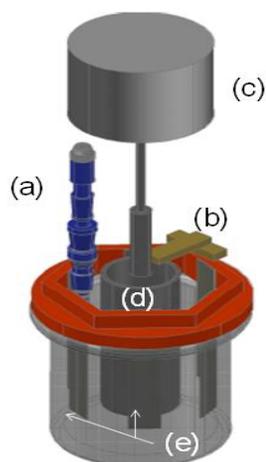


Figura 3. Reactor de electrodo de cilindro rotatorio escala laboratorio.

- a) Electrodo saturado de sulfatos $\text{Hg}/\text{Hg}_2\text{SO}_4/\text{K}_2\text{SO}_4$, b) Alimentador de corriente, c) Motor de revolución variable Caframo ®, d) Cátodo de acero inoxidable S316, e) Ánodos Dimensionalmente Estables (DSA, por sus siglas en inglés).

Fundamentos teóricos de los procesos electrolíticos

Para poder describir de manera adecuada una unidad electroquímica, es necesario tomar en cuenta modelos de las diferentes ramas de la ingeniería química; de tal modo, que se puedan esbozar los fenómenos que se llevan a cabo durante el proceso de electrólisis.

Transporte de masa

El transporte de masa en sistemas electroquímicos es una contribución que considera tres modos de transporte y se expresan mediante la ecuación (7) de Nernst-Planck:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -D_i \nabla C_i - \frac{z_i F}{RT} C_i D_i \nabla \phi_s + C_i v + R_i \quad (7)$$

$-D_i \nabla C_i$	I	
$-\frac{z_i F}{RT} C_i D_i \nabla \phi_s$	II	
$C_i v + R_i$	III	

En primer lugar, el transporte de masa por difusión se encuentra expresado en la ecuación 7 I. Este medio de transporte es debido a un gradiente de concentración, en los reactores electroquímicos existirá un gradiente entre una superficie (electrodo) cargada y el seno de la disolución o *bulk* de la solución.

Por otro lado, el término II en la ecuación 7 representa el transporte de masa debido a la migración, es decir, el movimiento de especies con carga debido a un gradiente en potencial eléctrico y mediante el cual la carga pasa a través de la disolución. Finalmente, el término III es el transporte de las especies debido al movimiento del fluido y de reacción química, en este caso el movimiento se debe por un gradiente de presión.

La contribución del término II puede omitirse bajo la condición de agregar una cantidad suficiente de electrólito soporte (iones en disolución), debido a la concentración de los iones estos son las especies que se mueven por efecto de campo eléctrico, estas especies deben ser inertes en las condiciones energéticas en el proceso de reducción de estudio, dejando una contribución despreciable del transporte de carga a la especie electroactiva de interés. Como consecuencia la ecuación de Nernst-Planck (Bard & Faulkner, 2001) (Rivero, Cruz-Díaz et al., 2015) para la especie reducida de interés (Cu(II)) toma la forma de la ecuación convección-difusión ecuación 8:

$$\frac{\partial C_i}{\partial t} = -D_i \nabla C_i + C_i v + R_i \quad (8)$$

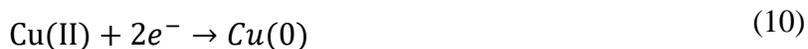
$$\frac{\partial c_i}{\partial t} = -\mathbf{u} \cdot \nabla c_i + \nabla \cdot (D_i + D_{i,T}) \nabla c_i \quad (9)$$

Donde, c_i es la concentración de la especie de interés en mol/m³, D_i es el coeficiente de difusión en m²/s, $D_{i,T}$ es el coeficiente de difusión de Eddy en m²/s, este coeficiente toma en cuenta la contribución de las turbulencias generadas por la hidrodinámica y \mathbf{u} es el campo de velocidad obtenido de la resolución de las ecuaciones de Navier-Stokes.

Descripción de los fenómenos involucrados en los procesos electroquímicos

Desde el punto de vista electroquímico, la descripción de los reactores requieren la evaluación del grado de conversión que tiene el reactor y para ello es fundamental conocer de qué tipo de reacciones se llevan a cabo, y cuáles son los procesos que limitan el grado de conversión de un reactivo. En términos generales, el proceso de electrodeposición en las superficies de los electrodos se basa en tres pasos fundamentales y se muestran en la figura 4:

1. Transferencia de masa de la especie oxidada Cu(II) del seno de la disolución a la superficie del electrodo.
2. Transferencia de carga en la interfase metal/disolución.



3. Formación de los primeros núcleos que inician la aparición de una estructura cristalina.

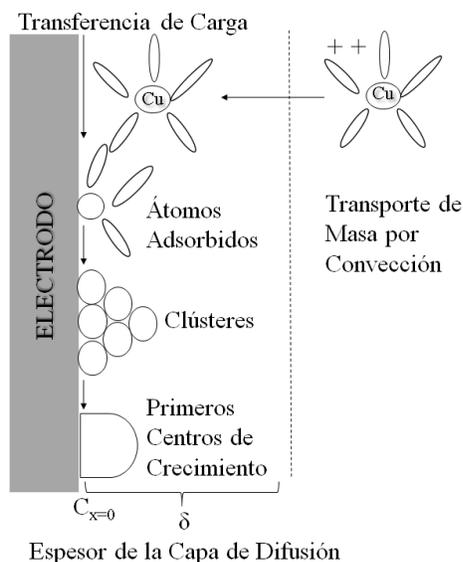


Figura 4. Mecanismo del electrodeposito en la superficie del cátodo

Fuente: Tomado (Elsevier, 2007)

El transporte de la especie desde el bulk de la disolución hacia la capa de difusión es lograda por la convección; sin embargo como el depósito de una especie iónica metálica en una superficie es una reacción de tipo catalítica, el reactivo tiene que alcanzar la superficie para que se pueda llevar a cabo la reacción. El primer paso involucra el transporte del reactivo hacia la superficie; sin embargo, en la frontera con la superficie se desarrollan diferentes perfiles de flujo. Se sabe que existe una zona de flujo turbulento, una zona de transición y una zona viscosa o flujo laminar. En esta región el transporte de masa se encuentra limitado por difusión.

$$N_{i,z} = D_i \frac{\partial C_i}{\partial z} = \frac{D_i}{\delta} (C_{i,w} - C_i^*) = k_m (C_{i,w} - C_i^*) \quad (11)$$

La ecuación 11 describe el transporte de la especie *i* o reactivo de estudio hacia la zona de reacción, el flux depende únicamente de la difusión a través de una capa límite (δ) en m, el espesor de la capa límite lo establecen las condiciones hidrodinámicas o intensidad turbulenta en la región cercana a la pared. La fuerza que impulsa el flux es la diferencia de concentración del reactivo en la superficie de la pared ($C_{i,w}$) en mol/m³, y entre aquella que corresponde al bulk de la disolución (C_i^*) en mol/m³ y la velocidad con que se transporta es el coeficiente de transferencia de masa (k_m) en m/s.

Con respecto al punto número 3, se dice que, cuando esa corriente se lleva a cabo únicamente en reacciones donde hay transferencia de carga con solo una especie ocurre un proceso faradaico.

Transporte de carga

En la zona cercana a la superficie catalítica se lleva a cabo el proceso de transferencia de carga, o reacción electroquímica y toma la forma de la ecuación 12 — es la ecuación de la reducción del cobre Cu(II)/Cu(0) — la reacción electroquímica involucra el salto de un electrón al ión metálico que se encuentra, ya sea adsorbido en la superficie catalítica o en las cercanías. De igual forma que las reacciones químicas, la velocidad con la que se transforma el reactivo depende de la cantidad del reactivo que se encuentra en la superficie.

$$\text{Velocidad de reacción} = \frac{dC}{dt} = kC^n \quad (12)$$

La velocidad de reacción está determinada por una constante k , está en función de la cantidad de energía suministrada al proceso, así como de las especies involucradas en la reacción. La siguiente expresión de la constante de velocidad de reacción es derivada de la ecuación de Butler-Volmer, para reacciones heterogéneas (Bard & Faulkner, 2001).

$$k_{red} = k_{0,i} e^{\left(\frac{-\alpha_i z F \eta_i}{RT}\right)} \quad (13)$$

Donde, $k_{0,i}$ es la constante estándar está se refiere a la rapidez con que ocurre la reacción y es proporcional al potencial implicado; α_i es el coeficiente de transferencia; este representa la fracción de energía desplazada respecto al potencial de equilibrio y está en función del perfil de energía, η_i es el sobrepotencial que está en función del potencial aplicado (E_{app}) y el potencial estándar (E^0) y se describe como:

$$\eta_i = E_{app} - E^0 \quad (14)$$

La selectividad de las reacciones es probable, ya que, a los potenciales característicos donde ocurren los procesos óxido-reducción de diferentes especies, su valor varía en función de la concentración de especies y se encuentra descrito en términos de la ecuación de Nernst:

$$E_{eq} = E^0 + \frac{RT}{zF} \ln \left(\frac{C_o}{C_r} \right) \quad (15)$$

Donde, E_{eq} se le atribuye al potencial en el equilibrio medido en V, E^0 es el potencial eléctrico estándar de par redox en V, R es la constante de los gases reportada en 8.314 J/kmol, la variable T representa a la temperatura en k, por su parte F es la constante de Faraday 96485 C/mol, C_o representa a la concentración de las especies oxidadas contrariamente C_r representa la concentración de las especies reducidas llevadas a cabo en la interfase, por último z es la carga transferida en el proceso redox.

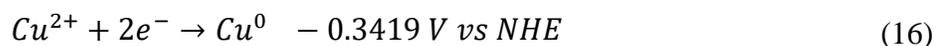
Adicionalmente, la ecuación de Nernst nos permite describir termodinámicamente los diferentes tipos de interacciones que se presentan entre las especies en disolución, ya que fundamenta la construcción de los diagramas tipo Pourbaix. Dichos diagramas se construyen a partir de equilibrios termodinámicos, medidos en V, y se obtienen aplicando la ecuación 15 de Nernst, así como de datos de solubilidad a diferentes potenciales de hidrógeno (pH) para las diferentes especies.

Electrodeposición del cobre en medio ácido

Este método consiste en la producción de depósitos metálicos mediante la aplicación de energía eléctrica. Este proceso se lleva a cabo mediante reacciones electroquímicas heterogéneas que ocurren vía transferencia de carga a través de la interfaz entre un electrodo (metal) y un electrólito (disolución).

Una vez que los iones metálicos se encuentran en disolución, se lleva a cabo la electrodeposición de cobre a través de procesos electroquímicos los cuales son amigables con el ambiente, poseen alta eficiencia energética y pueden ser realizados con una mínima participación de materiales auxiliares. De la misma manera, los metales provenientes de RAEE pueden ser recuperados a través de métodos electroquímicos sin pérdidas considerables durante el proceso (Kim et al., 2021). El método electrolítico puede ser utilizado en disoluciones concentradas en reactores electroquímicos de cátodo rotatorio.

La reacción de semicelda correspondiente al proceso de electrodeposición para el ión Cu(II) y el potencial estándar vs NHE correspondiente se menciona en la ecuación (16).



Justificación

Esta investigación nace de la inquietud de generar alternativas tecnológicas con la intención de colaborar en la solución de un problema mundial de agotamiento de recursos no renovables. Actualmente, la creciente cantidad de RAEE per cápita en el mundo genera una oportunidad de recuperación de metales tecnológicos empleando diferentes técnicas y a partir de fuentes secundarias. Por tal razón es un campo de oportunidad para la aplicación de tecnologías industriales alternas a las tradicionales, con la finalidad de reducir la generación de efluentes y contaminantes tóxicos para el ambiente.

Objetivos

Se ha mencionado el papel de la electroquímica como alternativa tecnológica de recuperación de metales y a la minería urbana como una práctica en favor del ambiente, ya que los RAEE constituyen una fuente secundaria de metales importante. Sin embargo, en la recuperación

de metales se requiere identificar las variables críticas para obtener una operación adecuada y que a su vez permitan modelar los procesos involucrados. Es por ello que el objetivo principal de este trabajo es:

“Establecer las condiciones de operación en los procesos de lixiviación de cobre metálico a partir de RAEE y en el reactor de cilindro rotante para la electrodeposición de cobre presente en los licores”.

Al analizar el objetivo planteado en el presente estudio, se propuso la conjunción de dos procesos: un proceso hidrometalúrgico y otro electroquímico. La estrategia se conforma de los siguientes puntos:

1. Realizar la caracterización fisicoquímica de los diferentes RAEE y de una mezcla de sólidos.
2. Desarrollar la caracterización termodinámica del agente lixivante H_2SO_4 , agente oxidante H_2O_2 y del reactivo limitante, $Cu(0)$.
3. Establecer las condiciones de operación para la lixiviación que permita obtener un licor alto en concentración del ión $Cu(II)$.
4. Identificar el intervalo energético en donde se reduce el ión $Cu(II)/Cu(0)$, con base en el estudio electroquímico E_λ de los licores de lixiviación.
5. Establecer las condiciones energéticas que permitan recuperar selectivamente $Cu(0)$ en un reactor de electrodo de cilindro rotatorio escala laboratorio (RCE-Lc).

Capítulo 2. Desarrollo experimental

Para llevar a cabo el trabajo experimental y alcanzar el objetivo del presente trabajo, la estrategia experimental se dividió en cinco partes: a) la caracterización fisicoquímica de las e-scrap de los RAEE (ver figura 5) y de la mezcla determinada mediante digestión ácida y la caracterización termodinámica del sistema de lixiviación, utilizando el software *Hydra-Medusa*, para establecer las condiciones de lixiviación ubicando las zonas de predominio de las especies generando el diagrama de tipo Pourbaix ; b) la lixiviación de la mezcla de RAEE para extraer el cobre utilizando una disolución de 2 M H_2SO_4 como agente lixivante y H_2O_2 30% w/w como agente oxidante; c) la caracterización electroquímica determinada por microelectrólisis (cátodo de acero *S316*) utilizando el licor proveniente de la lixiviación; d) la macroelectrólisis en el reactor RCE-Lc para electrodepositar el cobre catiónico presente en los licores de lixiviación; y e) la evaluación de la eficiencia de corriente en la electrólisis así como la obtención del k_{La} y k_{m} .

Se utilizó agua desionizada *Milli-Q* para las disoluciones y todos los reactivos utilizados fueron de grado analítico *JT BakerTM*, tanto para las digestiones ácidas, así como en las lixivaciones. Para dar seguimiento a la cinética del proceso $\text{Cu}(0)/\text{Cu}(\text{II})$, durante la lixiviación y en la electrodeposición, se extrajeron alícuotas de 0.5 mL las cuales fueron analizadas en un espectrofotómetro de absorción atómica *VarianTM* modelo 220 FS. Por otro lado, los estudios electroquímicos de microelectrólisis y macroelectrólisis se llevaron a cabo en un potencióstato-galvanostato *Biologic Science InstrumentsTM* modelo MP3A vinculado a una computadora mediante una interfase, con la cual se obtuvieron los datos utilizando el software *EC-Lab*. Para el caso de la macroelectrólisis le fue acoplado al potencióstato una fuente de poder Booster *VMP3B*.

Acondicionamiento de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos

Con la finalidad de conocer la concentración de los diferentes metales de los RAEE así como de la mezcla para la lixiviación fueron realizadas digestiones ácidas de los materiales. Para las piezas individuales de RAEE se utilizaron tres ácidos con la misma cantidad de sustancia concentrada en una proporción 1:1:1 por un tiempo promedio de 3 h, excepto para los e-scrap A y B ver figura 5, a estos se les realizó doble digestión.

Posterior a la digestión se realizaron lavados en caliente con agua desionizada, se filtró y se aforó el licor en 250 mL y se analizó mediante absorción atómica. Para el caso de la digestión de la mezcla de sólidos fue utilizado el mismo procedimiento que el de los RAEE individuales.

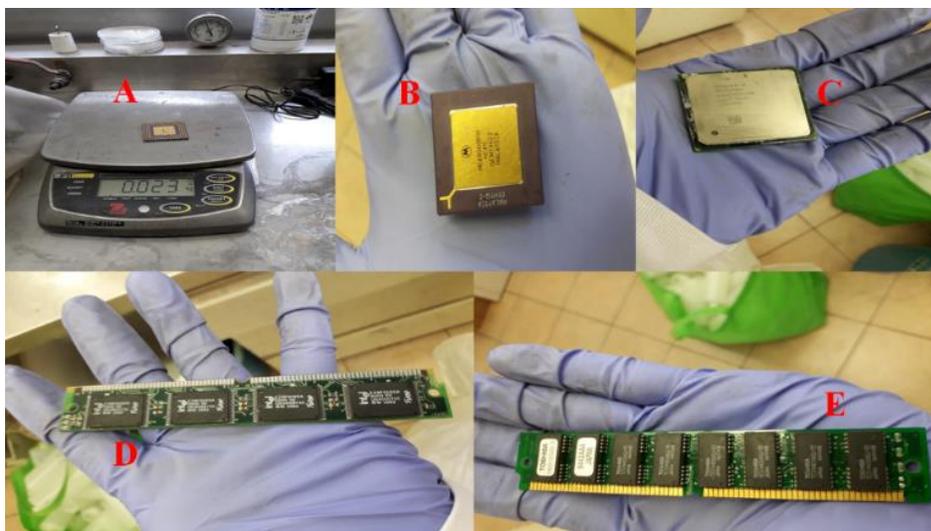


Figura 5. Tipos de RAEE estudiados.

Fuente: Elaboración propia.



Figura 6. Acondicionamiento de los RAEE para el proceso de lixiviación

Fuente: Elaboración propia.

El acondicionamiento de la mezcla sólida para lixiviación (ver figura 6), se constituyó de una cantidad de RAEE de diferente tipo (6 A), la cual, fue triturada en un molino de martillos (6 B). De esta trituración se obtuvieron sólidos gruesos (6 C) y finos de tamaño de partícula variable. A los sólidos finos se les aplicó una separación magnética (6 D).

Caracterización termodinámica

Se cuantificó la composición de la mezcla de RAEE, ya que ésta fue utilizada para las lixiviaciones del cobre. Una vez realizada la caracterización fisicoquímica; se estableció como agente lixivante una disolución 2 M H_2SO_4 y como agente oxidante H_2O_2 para lixiviar el cobre; posteriormente, se realizó un diagrama de zonas de predominio de especies tipo Pourbaix para identificar los equilibrios electroquímicos.

Una vez identificadas las zonas de predominio de las especies del cobre mediante el diagrama tipo Pourbaix, se diseñó una propuesta experimental escala laboratorio como la que se muestra en la figura 7.

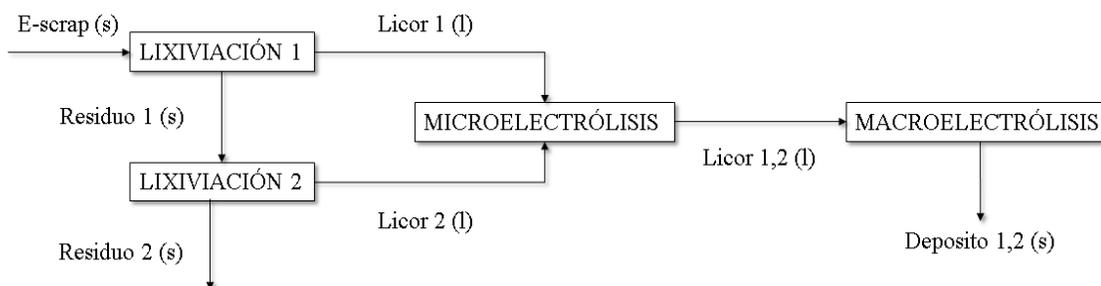


Figura 7. Estrategia de recuperación de Cu(0)

Fuente: elaboración propia.

La estrategia experimental se compone de dos procesos generales de estudio. Uno es el hidrometalúrgico, en el cual se estudiaron las lixiviaciones y el proceso electroquímico asociado con la microelectrólisis y la macroelectrólisis.

Lixiviación

Los procesos de lixiviación de Cu(0)/Cu(II) fueron llevados a cabo en los procesos denominados L1 y L2 por duplicado a temperatura estándar ($T=298.15$ K) y presión atmosférica ($P=1$ atm), ambos lixivadores operan bajo las condiciones del reactor intermitente de volumen constante (tipo batch durante la lixiviación), una sola carga inicial de sólidos, se asume operación isotérmica entre las fases. Las condiciones promedio de ambos procesos de lixiviación se resumen en la tabla 3.

Durante la lixiviación fue monitoreado el ORP (Oxidation reduction potential) y pH, para poder controlar las condiciones de preestablecidas de la lixiviación en tiempos determinado, empleando un potenciómetro.

Tabla 3. Condiciones de los procesos de lixiviación

Variable	Proceso	
	L1	L2
$m_{e\text{-scrap}}$ (g)	50	23-28
V_{lix} (L)	0.5	
V_{ox} (L)	0.1	
W(rpm)	300	
Relación S/L	1:10	1:20
V_{licor} (L)	0.475	0.537

Fuente: elaboración propia.

De igual manera se llevó a cabo, el correspondiente muestreo de la lixiviación en los intervalos establecidos, para realizar la curva de enriquecimiento de Cu(II) en la fase líquida, fueron tomadas alícuotas de 0.5mL. La agitación de la disolución fue realizada mediante un motor de revolución variable marca Caframo®.

Caracterización electroquímica mediante microelectrólisis

El estudio electroquímico se realizó en dos partes: a) la microelectrólisis fue utilizada, en primer lugar, para evaluar el sustrato adecuado mediante la técnica de OCP (Open circuit potential), ya que, se requiere que la superficie del cátodo —donde ocurre el proceso catalítico— sea estable químicamente con las especies disueltas y con el medio; b) una vez determinado el sustrato, se realizó mediante la técnica de CV (Cyclic voltammetry) el estudio E_{λ} con la finalidad de realizar un escáner general del comportamiento de los procesos redox presentes en el licor;

posteriormente, se identificó el proceso redox de interés acotando el potencial en función de la dosificación de la energía suministrada.

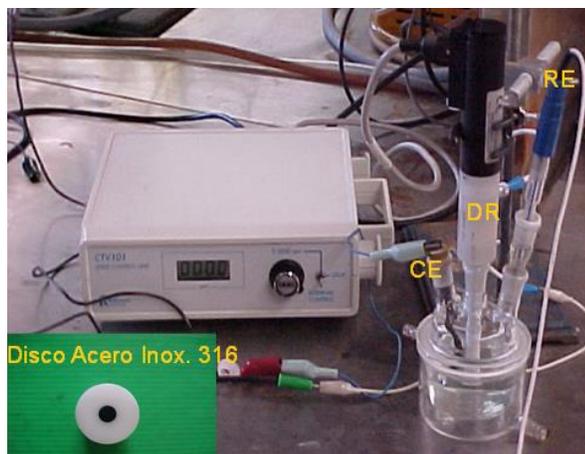


Figura 8. *Celda de tres electrodos que consta de: a) electrodo de trabajo (DR), contraelectrodo de grafito (CE) y c) electrodo de referencia de sulfatos (RE)*

Macroelectrólisis: Reactor electroquímico tipo RCE-Lc

La macroelectrólisis fue realizada con agitación mediante la técnica de CP (Chronopotentiometry). En este proceso fueron utilizados los resultados de la microelectrólisis de potencial y corriente. La recuperación electroquímica de Cu(0) se llevó a cabo en un reactor RCE-Lc escala laboratorio. El RCE-Lc consiste en un reactor de vidrio de 0.50 L (Fig. 2a). Un cilindro de acero inoxidable tipo 316 de 3.8 cm de diámetro y 7 cm de largo como cátodo rotatorio controlado por un controlador de motor de revolución variable (Caframo™). Se fijaron a la pared del reactor seis DSA (dimensional stable anodes) de RuO₂/TiO₂, de 13 cm de largo, 2 cm de ancho y 0.3 cm de espesor, y se conectaron entre sí. Fue utilizado como RE un electrodo de sulfatos saturado Hg/HgSO₄/K₂SO₄ (sat) (SSE) (0.641 V vs NHE).

Capítulo 3. Discusión de resultados

Los resultados de la estrategia experimental se muestran y se discuten en el presente capítulo.

Caracterización fisicoquímica

Asumiendo que las piezas individuales de RAEE (ver figura 5) contienen diferentes metales, fue realizada una digestión ácida a cada pieza. Posteriormente, fueron elaboradas curvas patrón de diferentes metales para determinar la concentración de éstos mediante la técnica de absorción atómica, los resultados se resumen en la tabla 4.

Tabla 4. Composición en porcentaje por pieza de RAEE

Componente	% W_C/W_{RAEE}				
	A	B	C	D	E
Cu	0.08	0.09	51.06	12.69	8.07
Fe	3.54	7.87	0.07	0.01	2.94
Ag	0.02	0.30	0.00	0.01	0.03
Ni	2.82	4.90	0.50	0.34	2.35
Pd	0.00	0.00	0.00	0.01	0.01
Pt	0.03	0.06	0.02	0.03	0.40
Au	0.44	0.88	0.06	0.01	0.34
Al	0.01	0.03	0.16	0.02	0.04
Mg	0.01	0.03	0.01	0.01	0.01
Otros	93.06	85.83	48.11	86.87	85.81

Fuente: elaboración propia.

En general los e-scrap presentan una concentración alta de metales de valor bajo; destacando la presencia de Fe, Ni y Cu. Contrariamente a los metales preciosos y de alto valor agregado, estos están presentes en porcentajes bajos.

De manera particular, se puede observar que los e-scrap A y B contienen Au en un porcentaje alto respecto de los otros; la pieza B presenta una concentración alta de Ag en comparación con el resto. Por su parte, los e-scrap C, D y E presentan un porcentaje alto de Cu.

Una vez realizado el análisis por e-scrap, se realiza una mezcla la cual denominaremos “mezcla sólida de RAEE”, el cual, fue analizado siguiendo el mismo procedimiento. Los resultados se muestran en la tabla 5.

Tabla 5. Composición en porcentaje de la mezcla sólida de RAEE

Componente	(%) W_C/W_M
Cu	36.18
Ni	0.42
Ag	0.10
Au	0.03
Otros	63.24

Fuente: elaboración propia.

La mezcla de sólidos muestra que el Cu es el metal de mayor porcentaje. Además, fueron detectadas concentraciones bajas de Ni, Ag y Au. Por lo anterior, el Cu es el objeto de lixiviación y de electrólisis del presente trabajo.

Caracterización termodinámica

Se realizó una búsqueda en la literatura con la finalidad de establecer la disolución adecuada para extraer el cobre presente en la mezcla de e-scrap. Debido a la alta concentración relativa de cobre se eligió utilizar una disolución 2 M H_2SO_4 (agente lixiviante).

Una vez identificadas la caracterización fisicoquímica y la disolución para lixiviar el cobre se realizó un diagrama de predominio de especies tipo Pourbaix para identificar los equilibrios electroquímicos ver figura 9. se observó que la especie de interés Cu(II) es soluble en condiciones ácidas, intervalo de pH desde valores muy cercanos a cero hasta dos; para el caso del potencial el par redox Cu(0)/Cu(II) se encuentra en equilibrio termodinámico aproximadamente a +0.34 V vs NHE sin contribución del medio acuoso.

Este tipo de diagramas termodinámicos permiten identificar:

1. El equilibrio químico (líneas continuas verticales) entre diferentes especies.

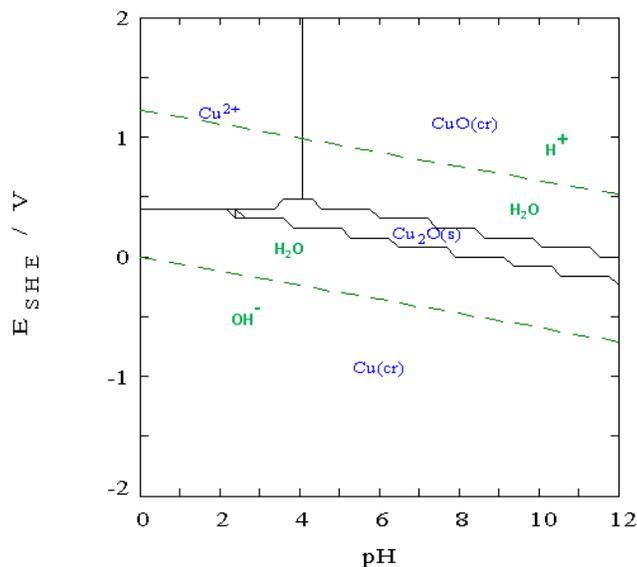


Figura 9. Diagrama de zonas de predominio de 0.6 M Cu(II)

Fuente: elaboración propia.

2. El equilibrio electroquímico (líneas continuas horizontales) donde ocurren procesos oxido-reducción.
3. Debido a que la dilución de los metales, así como su recuperación se llevan a cabo en agua como medio diluyente, es necesario tomar en cuenta la contribución del medio en la especiación, es por eso que las líneas discontinuas sesgadas muestran bajo qué condiciones el medio contribuye con la generación in situ de iones hidroxilo e $H_2(g)$ y/o protones H^+ y $O_2(g)$.

Análisis de las lixiviaciones

Para analizar los resultados las lixiviaciones con sus correspondientes duplicados fueron organizadas en bloques. Así al bloque 1 le corresponde la L11 y L12; por su parte, al bloque 2 le corresponde la L21 y L22. La letra hace referencia al proceso de estudio, el primer número corresponde al bloque y el segundo número a la secuencia de la estrategia de lixiviación.

Bloque 1 de lixiviación: L11 y L12

L11

En la lixiviación L11 (ver figura 10) se observa que las especies solubles Cu(II) y Ni(II) alcanzan un máximo porcentaje de extracción desde los primeros 45 min del proceso, 74% y 64%, respectivamente. A tiempo mayores, el proceso se mantiene constante (desde 60 hasta 240 min), debido a que la concentración del agente oxidante disminuye, el ORP se incrementa y la actividad del agente lixivante se merma, esto posiblemente se debe a que el proceso se limita por difusión.

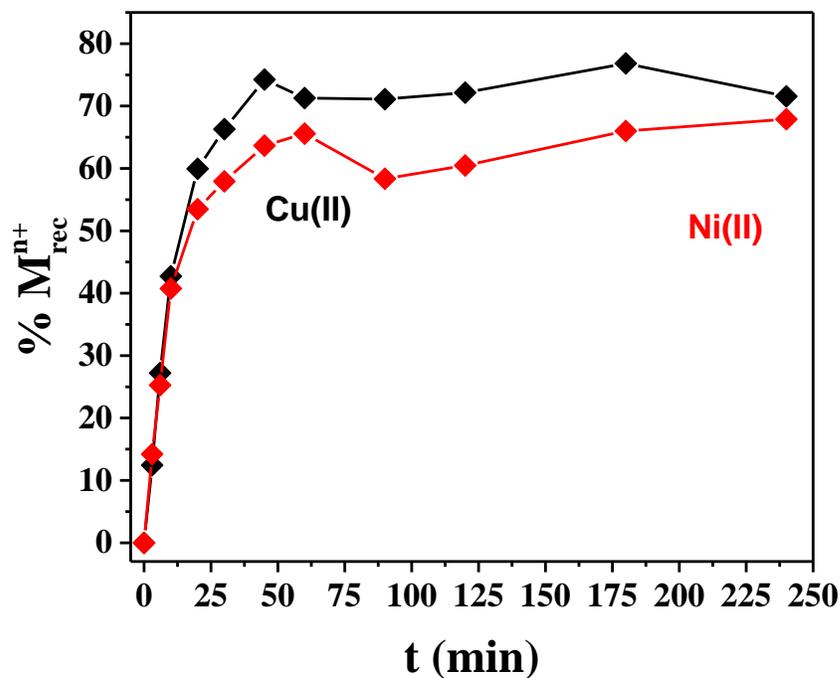


Figura 10. Porcentaje de recuperación de Cu(II) y Ni(II) en función del tiempo de LII.

Fuente: elaboración propia.

La actividad del agente lixivante en conjunto con el agente oxidante se muestra en la figura 10, en donde el ORP se incrementa de 578 hasta 618 mV vs NHE, en este tiempo (25 min) se obtiene la máxima concentración de metales recuperados durante la lixiviación. Después de los 25 y antes de los 90 min, el ORP disminuye posiblemente por la disminución en la actividad del agente oxidante y la tasa de recuperación de valores se estabiliza y no cambia.

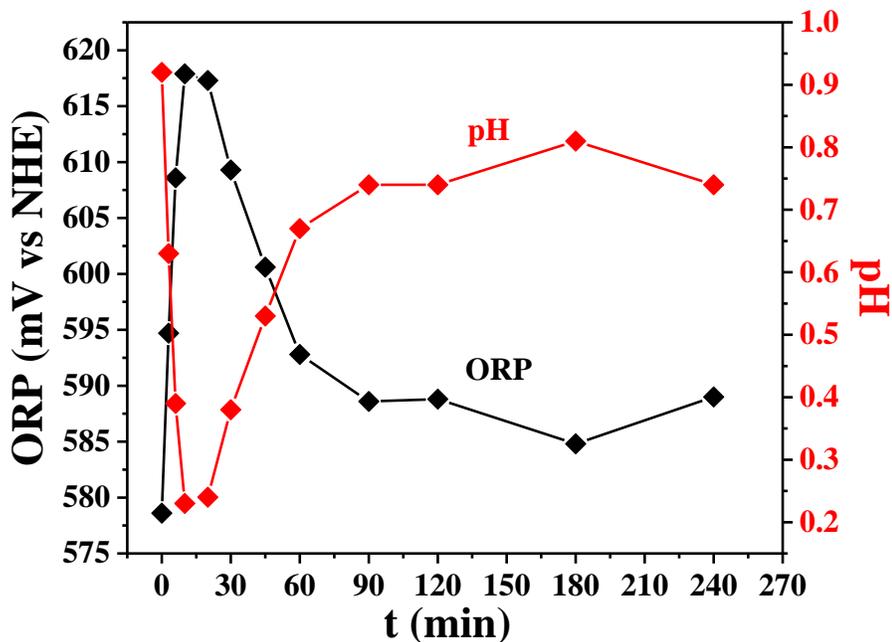


Figura 11. Relación del ORP y pH en función del tiempo de L11

Fuente: elaboración propia.

Lo anterior sugiere que el control adecuado de ORP y pH permite la mayor extracción de metal de interés, debido a que las especies lixiviantes aumentan su poder oxidante en un intervalo de $ORP \geq 600$ mV y $pH \leq 0.6$.

L12

La lixiviación L12 (ver figura 12) es un análisis de reproducibilidad en donde se observa que las especies solubles Cu(II) y Ni(II) mantienen en una primera región un rápido crecimiento lineal, en la cual, alcanzan un porcentaje máximo de extracción desde los primeros 20 min del proceso, 73% y 65%, respectivamente.

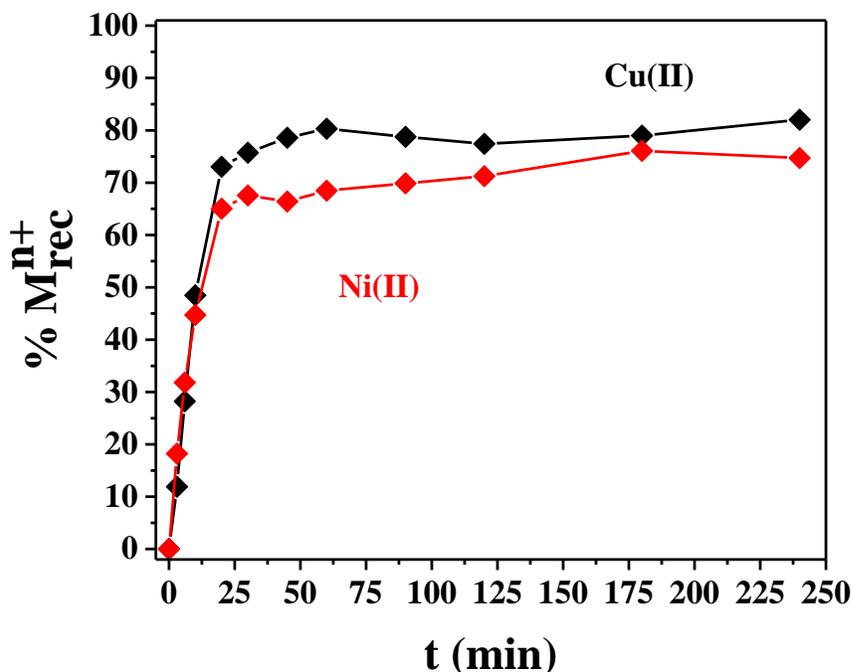


Figura 12. Porcentaje de recuperación de Cu(II) y Ni(II) en función del tiempo de L12

Fuente: elaboración propia.

En una segunda región desde 30 hasta 240 min y conforme el proceso continua se aprecia que la extracción de metal soluble se mantiene con una menor rapidez de recuperación, comportamientos similares a lo ya observado en el ensayo anterior.

En la figura 13 se observa que en el intervalo de 20 a 30 min existe un valor máximo promedio de ORP de 605 mV y un mínimo de pH de -0.4 coinciden; estos datos coinciden con la recuperación máxima del Cu(II) es esa primera región; a medida que el proceso continua se observa que la actividad de las especies dan como respuesta en el ORP una tendencia decreciente hasta llegar a un valor de 580 mV y el efecto contrario en pH alcanzando un valor de 0.1; lo anterior presenta valores cercanos al punto de cruce de las curvas correspondiente al minuto con ORP de 580 y pH de 0.

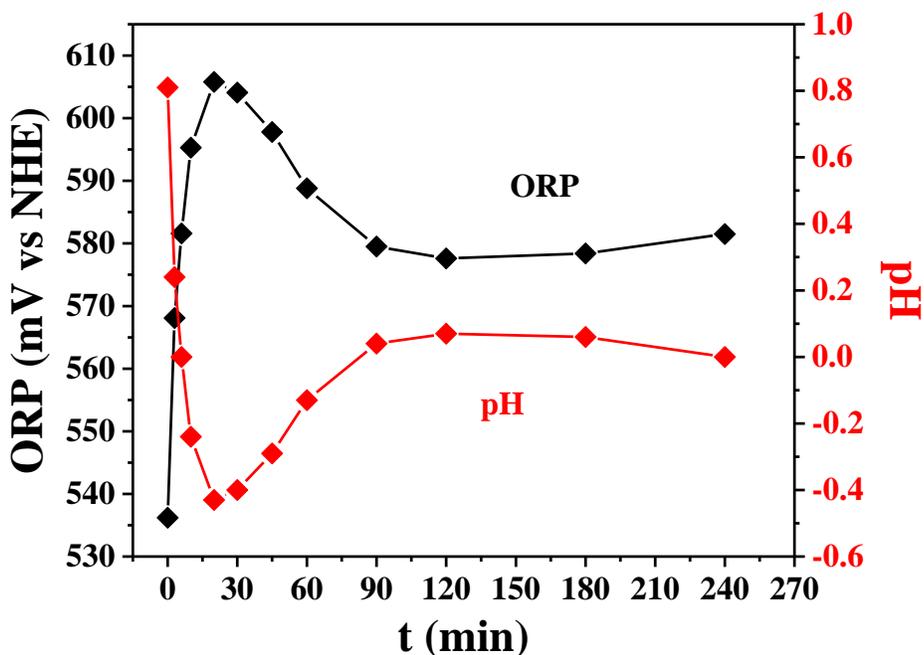


Figura 13. Relación del ORP y pH en función del tiempo de L12

Fuente: elaboración propia.

Al realizar el análisis descriptivo de los procesos de lixiviación se encuentra que existe una correlación entre el porcentaje de extracción (cinética de reacción) y las curvas de ORP y pH; dicha correlación permite identificar los valores de ORP (600 mV) en los que la tasa de recuperación de metales alcanza porcentajes entre 70 y 80 %.

Bloque 2 de lixiviación: L21 y L22

L21

Para la lixiviación L21 (ver figura 14), se parte del sólido previamente lixiviado con la finalidad de recuperar en su totalidad los metales contenidos en la materia sólida, en la figura se muestra que la especie soluble de Cu(II) tiene la máxima velocidad de extracción antes de los 90

min, después de ese tiempo la velocidad disminuye, pero se mantiene creciente hasta obtener una tasa de recuperación de 83%.

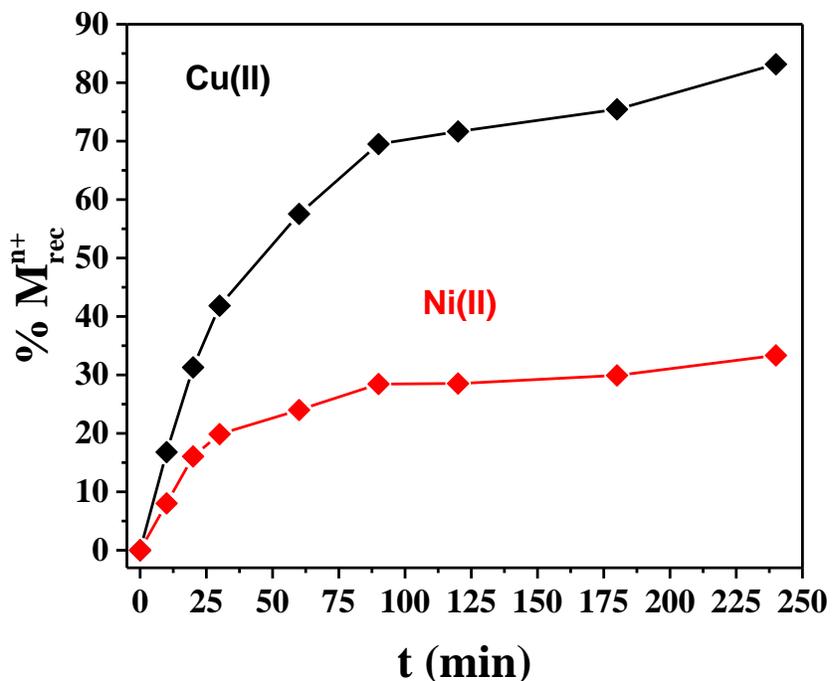


Figura 14. Porcentaje de recuperación de Cu(II) y Ni(II) en función del tiempo de L21.

Fuente: elaboración propia.

Por otro lado, las especies de Ni(II) muestran un máximo de extracción a tiempos menores de 60 min, después de ese tiempo alcanza la estabilidad y tasas de recuperación del 33%. Lo anterior permite considerar que el proceso está controlado por la cinética de extracción.

Se debe mencionar que la L21 es un proceso aplicado al residuo sólido de la L11 y que la relación S/L cambió debido a que la cantidad de sólido disminuyó; así que las interacciones cambian el comportamiento de la cinética de extracción del Cu(II). Esto se refleja en el comportamiento de las curvas de ORP y pH, ver figura 15 a); se observa que el ORP presenta un crecimiento hasta el minuto 90, posterior se observa un comportamiento no lineal de la curva con

tendencia creciente, lo cual coincide con la extracción creciente del Cu(II). Los valores de ORP se aproximan a 600 mV.

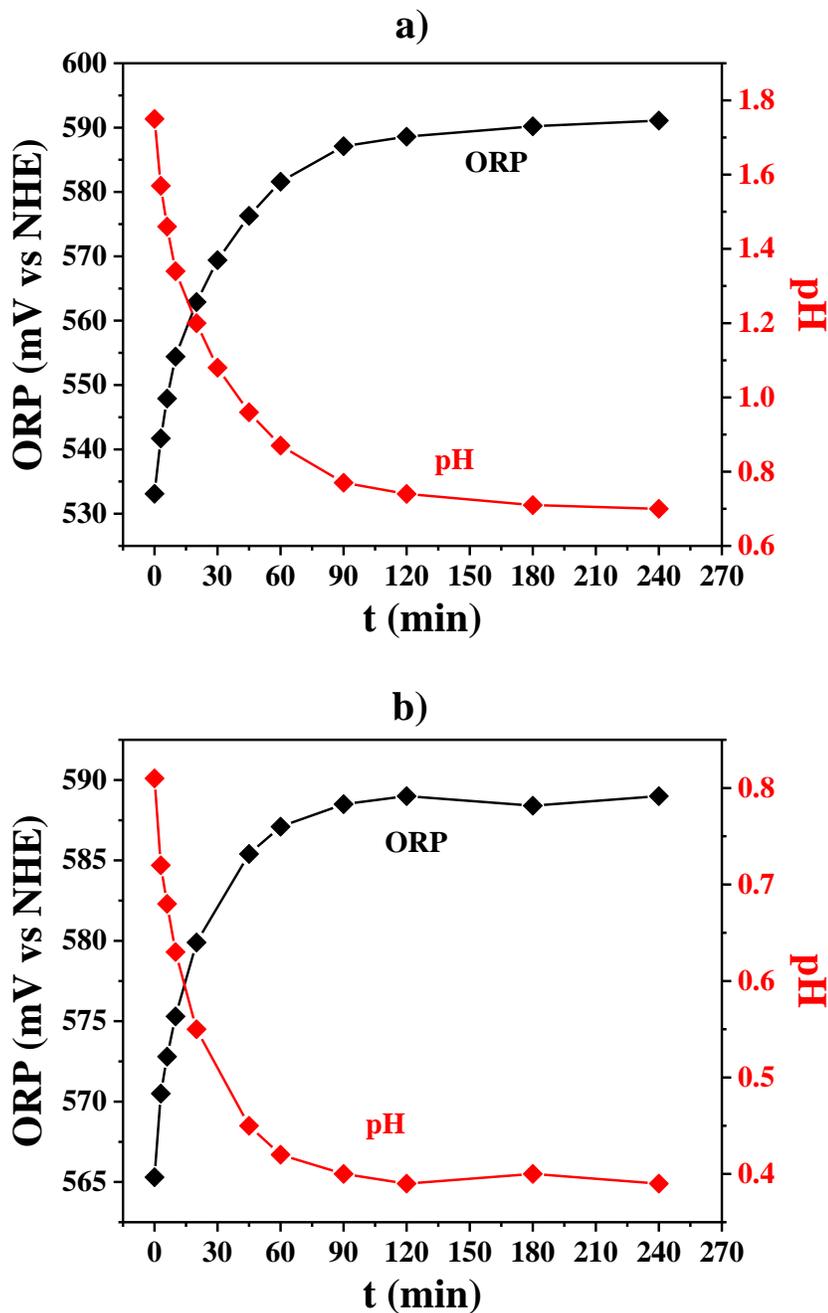


Figura 15. Relación del ORP y pH en función del tiempo de L21 y L22

Fuente: elaboración propia.

L22

La lixiviación L22 (ver figura 16) se inicia a partir del residuo sólido del proceso L12, se observa que la mayor tasa de recuperación de Cu(II) se obtiene en tiempos menores a 100 min, posterior a este tiempo se estabiliza el proceso. Debido a que la concentración inicial en el sólido del Ni(II) es baja, la tasa de recuperación es inferior con relación al primer ensayo.

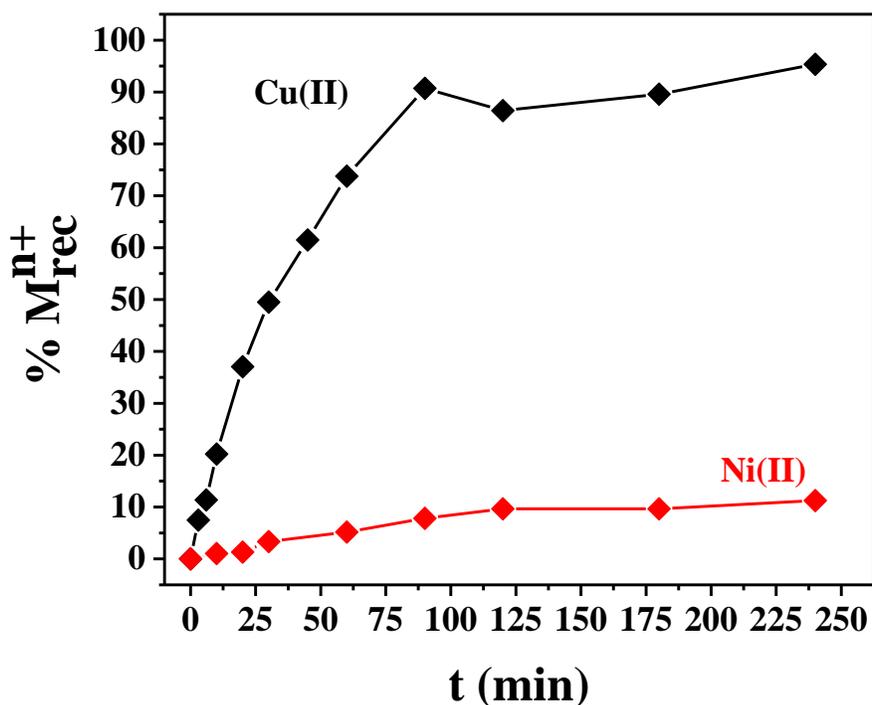


Figura 16. *Porcentaje de recuperación de Cu(II) y Ni(II) en función del tiempo de L22*

Fuente: elaboración propia.

En la figura 15 b), se observa que el ORP se asemeja al ensayo de L21, este duplicado presenta un valor máximo antes de los 100 min, se deduce que existe una correlación con el porcentaje de extracción de Cu(II).

Análisis de Microelectrólisis: estudio E_{λ}

Estos estudios fueron realizados sin agitación, uno para cada licor correspondiente a los procesos de L11 y L12 ya que éstos estarán sujetos a electrodeposición en macroelectrólisis. Por lo anterior, se requieren identificar el intervalo de potencial donde ocurre el proceso de reducción de Cu(II)/Cu(0) .

Estudio E_{λ} de L11

En la figura 17, se presentan una serie de voltamperogramas correspondientes a experimentos realizados en el licor del proceso L11, en los cuales, se lleva a cabo un barrido del potencial en sentido catódico a una velocidad de 10 mV/s partiendo del OCP igual con +0.365 V vs NHE promedio, hasta un potencial de inversión desde -0.15 hasta -0.35 V vs NHE.

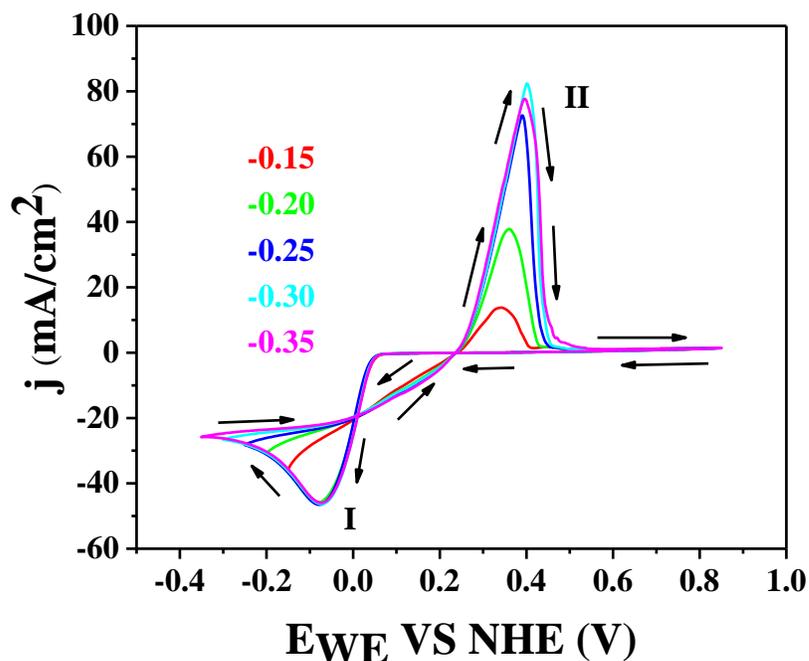


Figura 17. E_{λ} de L11: Voltamperometrías cíclicas a 10 mV/s en sentido catódico de -0.15 a -0.35 (V vs NHE) VS j (mA/cm²)

Fuente: elaboración propia.

En esta región se observa un pico I, el cual, incrementa en función de la magnitud del potencial impuesto y se asocia con el proceso de reducción Cu(II)/Cu(0) . Al invertir el potencial en dirección anódica hasta un potencial de $+0.850 \text{ V vs NHE}$; en esta región se observa que el metal depositado se redissuelve en el medio, pico II. Por último, el ciclo termina cambiando de sentido en el potencial impuesto hasta el OCP.

Estudio E λ de L12

En la figura 18 se presentan una serie de voltamperogramas correspondientes a experimentos realizados en el licor del proceso L12, en los cuales, se lleva a cabo un barrido del potencial en sentido catódico a una velocidad de 10 mV/s partiendo del OCP igual con $+0.51 \text{ V vs NHE}$ promedio hasta un potencial de inversión impuesto que va desde -0.15 hasta -0.35 V vs NHE .

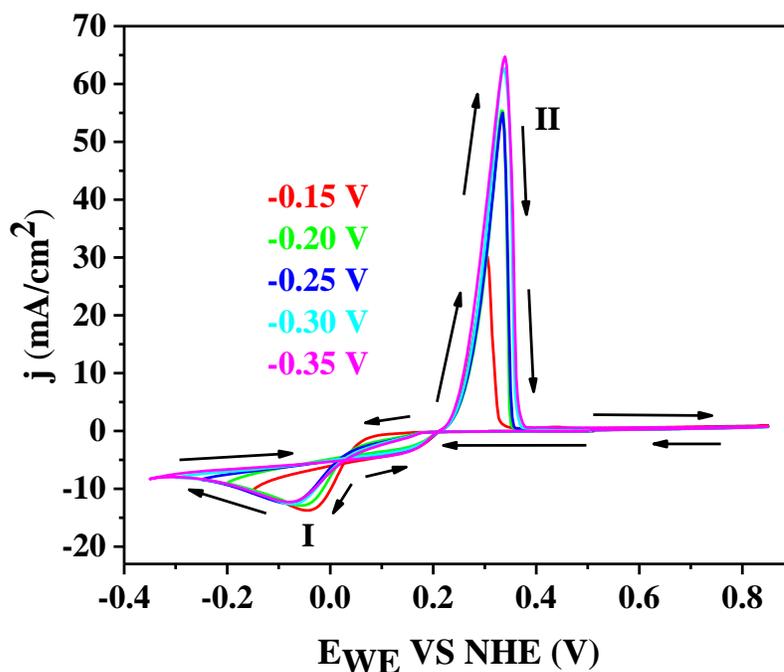


Figura 18. *E λ de L12: Voltamperometrías cíclicas a 10 mV/s en sentido catódico de -0.15 a -0.35 (V vs NHE) VS $j \text{ (mA/cm}^2\text{)}$*

Fuente: elaboración propia.

En esta región se observa un pico I, el cual, incrementa en función de la magnitud del potencial impuesto y se asocia con el proceso de reducción Cu(II)/Cu(0) . Al invertir el barrido en dirección anódica hasta un potencial impuesto de $+0.850 \text{ V vs NHE}$; en esta región se observa que el metal depositado se redisuelve en el medio, pico II. Por último, el ciclo termina cambiando de sentido en el potencial hasta el OCP.

En ambos estudios voltamperométricos se observa un comportamiento de la corriente similar, lo cual, sugiere que las condiciones energéticas para llevar a cabo la electrodeposición de Cu(II) son: potenciales mayores a -0.35 V vs NHE o intensidades de corriente en el intervalo de -2.0 a 3.0 A .

Análisis de Macroelectrólisis

Fueron realizadas dos electrólisis correspondientes a los licores L11 y L12, dichas electrólisis se denominaron como ED1 y ED2, respectivamente.

ED1

En la figura 19, se muestra el decaimiento de concentración de Cu(II) durante la electrólisis a corriente controlada (3.0 A), esta condición fue obtenida de los estudios voltamperométricos presentados en la sección anterior. El licor estudiado en este proceso corresponde a la lixiviación L11.

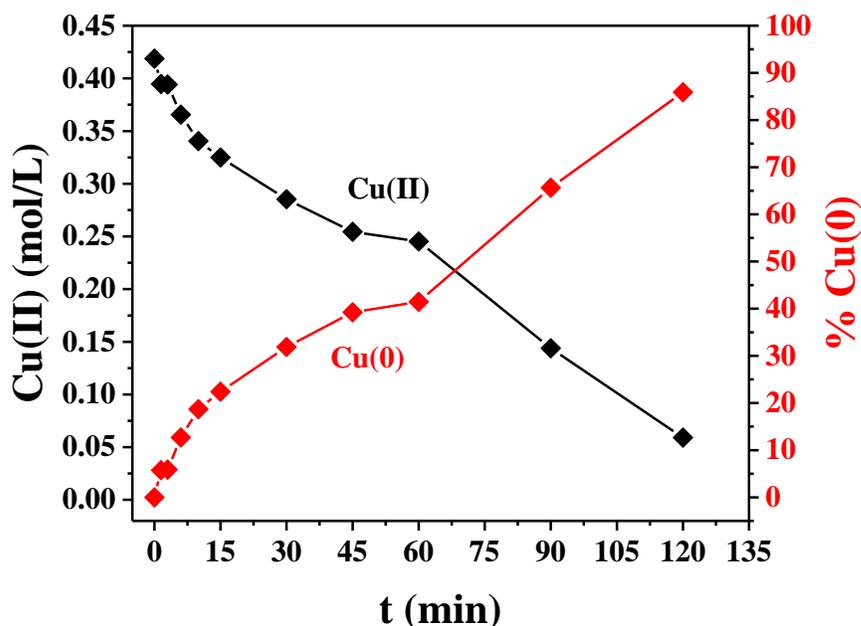


Figura 19. ED1: Porcentaje de recuperación de depósito de Cu(0) vs agotamiento de la concentración de Cu(II) en función del tiempo

Fuente: elaboración propia.

Se observa que durante la electrólisis se agota la especie de interés hasta el intervalo de 10-15 % en 120 min, a 500 RPM de agitación, presión y temperatura ambiente.

Además del decaimiento de la concentración fue medido el potencial del WE, CE en (V vs NHE) así como la corriente en (A). En la figura 20 muestra el desempeño de la energía durante la electrodeposición, en los primeros minutos se presentó evolución de hidrógeno en gran magnitud, por lo que se reduce la corriente (de 4.5 a 3.0 A). En los primeros 15 minutos se observa la formación de los primeros núcleos sobre el acero (potenciales más negativos del WE), aumenta la energía. Una vez formada la primera capa de Cu(0) el potencial decrece hasta los 60 min, ya que,

el deposito se realiza sobre Cu(0). Finalmente, disminuye la concentración de la especie en el bulk, por lo que el potencial de WE se hace más negativo.

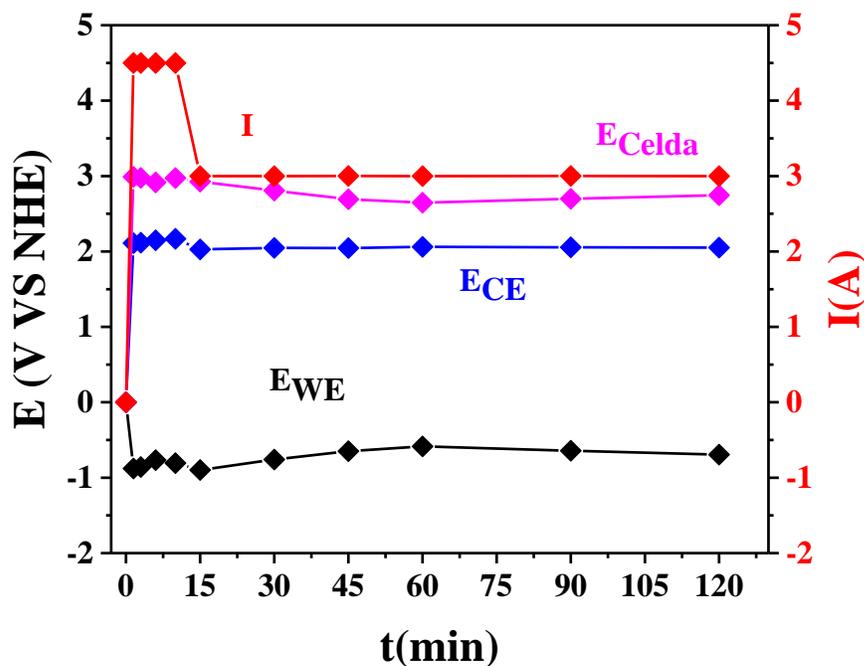


Figura 20. EDI: Desempeño del potencial y de la corriente en función del tiempo

Fuente: elaboración propia.

Una vez realizada la electrólisis se realizaron los cálculos de la eficiencia del proceso. Estos cálculos se obtuvieron de los experimentos realizados mediante cronopotenciometría a 3.0 A. La eficiencia de corriente (φ) se puede estimar en función del tiempo de la electrólisis (Almazán-Ruiz et-al., 2015) de la siguiente manera:

$$(\varphi) = \frac{zFV_r(\Delta C)}{Q_t} \quad (17)$$

Donde z es el número de electrones transferidos en la reacción electroquímica (2), F es la constante de Faraday ($96\,480\text{ C mol}^{-1}$), V_r es el volumen del electrolito (0.340 L en el RCE-LC), $\Delta C = (C_0 - C_t)$ es la diferencia de concentración molar (mol L^{-1}), y Q_t es la carga que pasa durante la electrólisis en función del tiempo. Por su parte, el consumo de energía (E_{con} , kW h kg^{-1}) es función de la eficiencia de corriente (Almazán-Ruiz, et-al., 2015):

$$E_{con} = \frac{zFE_{cel}}{\varphi M_{Cu}} \left(\frac{1}{3.6 \times 10^6} \right) \quad (18)$$

Donde E_{cel} es el potencial de celda (V), y M_{Cu} es la masa molar del níquel ($0.06354\text{ kg mol}^{-1}$).

En la figura 21 se observa que en los primeros minutos la eficiencia del proceso es alta, se sugiere que la energía suministrada está ocupándose por completo en el depósito del $\text{Cu}(0)$.

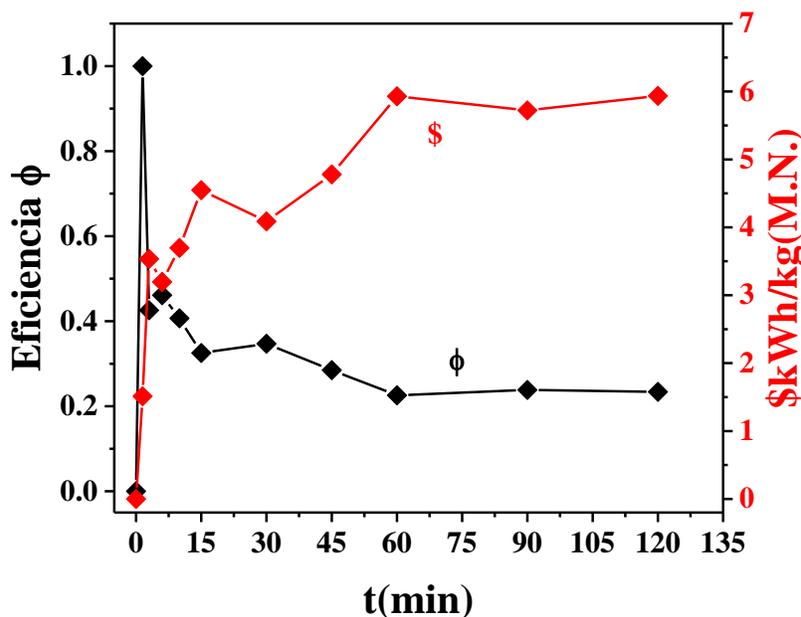


Figura 21. EDI: Eficiencia de corriente y consumo de corriente en función del tiempo

Fuente: elaboración propia.

Por otro lado, a tiempos mayores de 60 min el proceso se encarece y la eficiencia disminuye.

ED2

En la figura 22 se muestra el decaimiento de concentración de Cu(II) durante la electrólisis a corriente controlada (2.5 A), esta condición fue obtenida de los estudios voltamperométricos presentados en la sección anterior. El licor estudiado en este proceso corresponde a la lixiviación L21.

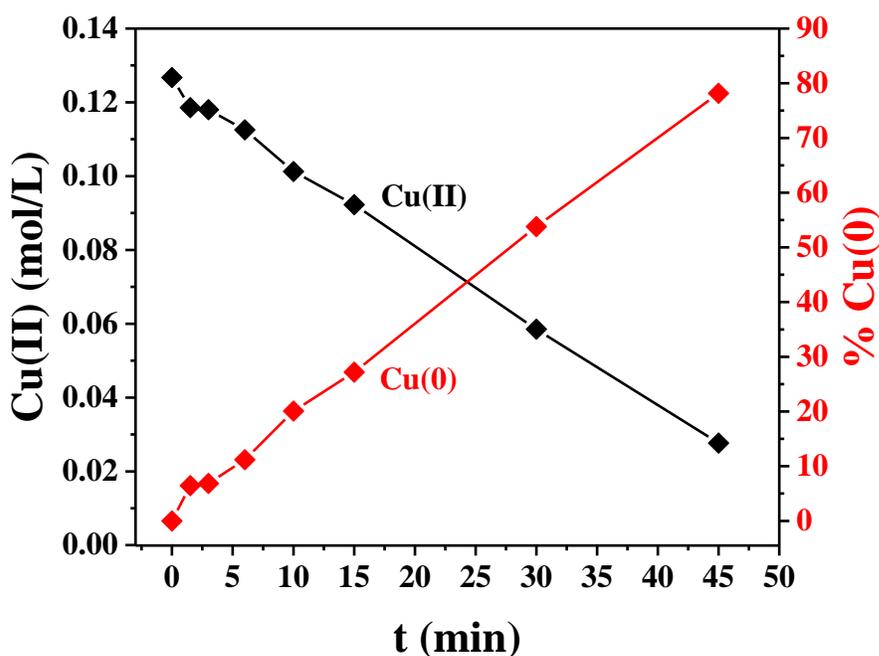


Figura 22. ED2: Porcentaje de recuperación de depósito de Cu(0) vs agotamiento de la concentración de Cu(II) en función del tiempo.

Fuente: elaboración propia.

Se observa que durante la electrólisis se agota la especie de interés hasta el intervalo de 20 % en 45 min, a 400 RPM de agitación, presión y temperatura ambiente.

Además del decaimiento de la concentración fue medido el potencial del WE, CE en (V vs NHE) así como la corriente en (A). En la figura 23 muestra el desempeño de la energía durante la electrodeposición. En los primeros 20 minutos, se observa la formación de los primeros núcleos sobre el acero (potenciales más negativos del WE), aumenta la energía. Una vez formada la primera capa de Cu(0) el potencial decrece hasta los 45 min, ya que, el deposito se realiza sobre Cu(0).

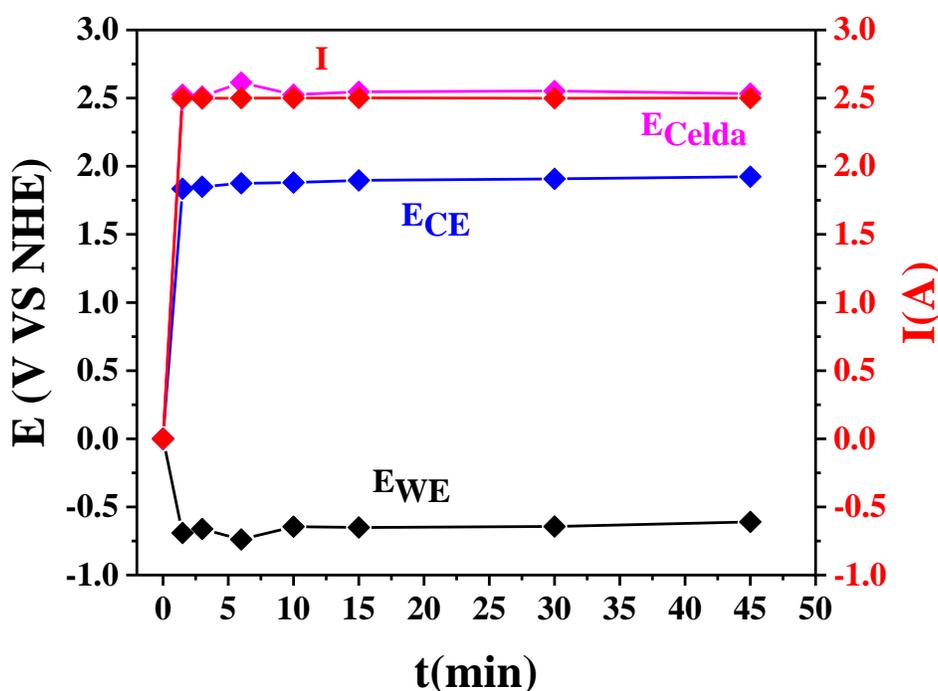


Figura 23. ED2: Desempeño del potencial y de la corriente en función del tiempo

Fuente: elaboración propia.

En la figura 24, se observa que en los primeros minutos la eficiencia del proceso es alta, se sugiere que la energía suministrada está ocupándose por completo en el proceso de deposición del

Cu(0). Una vez realizada la electrólisis se realizaron los cálculos de la eficiencia del proceso. Estos cálculos se obtuvieron de los experimentos realizados mediante cronopotenciometría a 2.5 A.

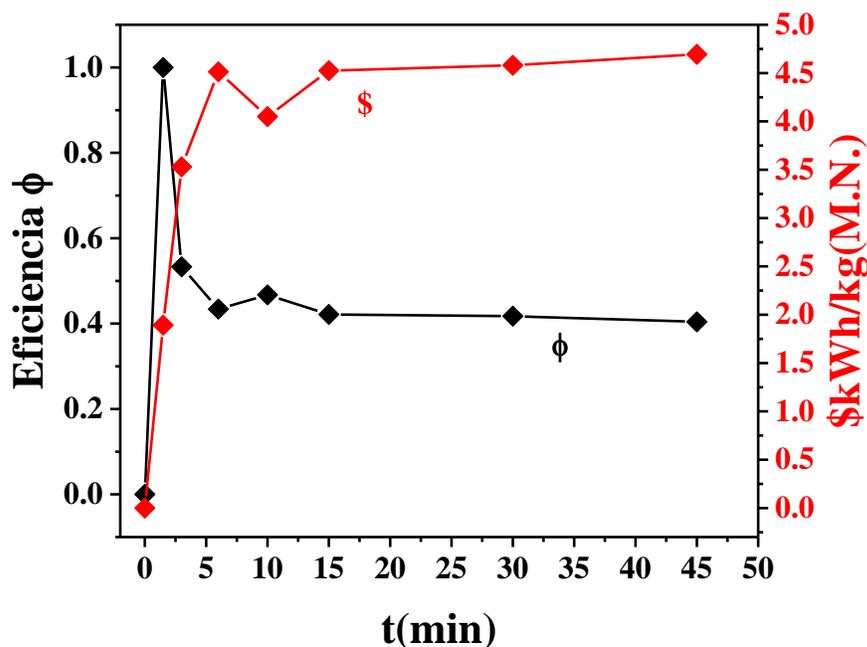


Figura 24. ED2: Eficiencia de corriente y consumo de corriente en función del tiempo

Fuente: elaboración propia.

En la figura 24 se observa que en los primeros minutos la eficiencia de corriente normalizada del proceso es alta, lo cual, sugiere que la energía suministrada está ocupándose en el proceso de deposición del Cu(0).

Por otro lado, a tiempos mayores de 10 min el proceso se encarece y la eficiencia disminuye esto se debe a que existen diferentes tipos de iones que están utilizando la energía suministrada durante la electrólisis.

Por lo anterior, se concluye que las condiciones en los procesos de electrólisis son adecuados; debido a que, los licores han sido agotadas en Cu(II) en un porcentaje promedio de 85 %. Por otro lado, al medir las masas de ambos depósitos se obtuvo que en la ED1 se cuantificaron 7.4 g y en la ED2 se obtuvieron 3.1 g de Cu(0).

Obtención de coeficientes de transferencia de masa a partir de los resultados experimentales

Cuando se estudia la cinética y el diseño de reactores químicos para sistemas heterogéneos se tiene la complicación de la velocidad de reacción y la complicación del esquema de contacto para sistemas de dos fases (Levenspiel, 2013). Las complicaciones en la ecuación de velocidad se presentan ya que el sistema está conformado por más de una fase, debe considerarse en la ecuación de velocidad el movimiento de materia de una fase a otra. Así, la expresión de velocidad en general incorporará términos referidos a la transferencia de masa, además del término usual de reacción química.

Determinación del coeficiente de transporte de masa volumétrico promedio k_{LA} en la lixiviación

El método consiste en recurrir a los datos experimentales, para calcular el coeficiente de transferencia de masa mediante la regresión de los datos.

Se parte de realizar el balance de masa en la disolución, donde el componente A (Cu(II)) no entra a la disolución lo igualamos a cero. El compuesto A sale de la disolución a través de la superficie interfacial con el sólido, por lo que este término es igual al flux interfacial de N_{Ai} multiplicado por el área interfacial A_i . Es importante notar que el ácido no se está consumiendo en

la disolución si no en la interfase líquido-sólido, por lo que el término de generación de balance en la disolución es cero. Finalmente, como resultado de la salida de A de la interface, se producirá un cambio en el número de moles del ácido por unidad de tiempo en la disolución. Entonces el balance de masa sobre A queda como:

$$V_R \frac{dC_a}{dt} = A_i [vC_{a,0} - vC_{a,t}] + N_{a,i} \quad (19)$$

$$N_{a,i} = k_L A_i (C_{a,i} - C_{a,t}) \quad (20)$$

$$V_R \frac{dC_a}{dt} = [Q(C_{a,0} - C_{a,t})] + k_L A (C_{a,i} - C_{a,t}) \quad (21)$$

$$\frac{dC_a}{dt} = \frac{1}{\tau} [C_{a,0} - C_{a,t}] + \frac{k_L A}{V_R} (C_{a,i} - C_{a,t}) \quad (22)$$

Para que ocurra un cambio quien limita el proceso es el flux de masa en la interface, por consiguiente;

$$\frac{1}{\tau} [C_{a,0} - C_{a,t}] = 0 \quad (23)$$

Entonces la ecuación 22, se reescribe tenemos la ecuación 23;

$$\frac{dC_a}{dt} = \frac{k_L A}{V_R} (C_{a,i} - C_{a,t}) \quad (24)$$

$$\frac{dC_a}{dt} = k_L a (C_{a,i} - C_{a,t}) \quad (25)$$

$$\frac{dC_a}{(C_{a,i} - C_{a,t})} = k_L a dt \quad (26)$$

$$\int_{C_{a,0}}^{C_{a,t}} \frac{dC_a}{(C_{a,i} - C_{a,t})} = k_L a \int_0^t dt \quad (27)$$

$$\int_{C_{a,0}}^{C_{a,t}} \frac{dC_{a,t}}{(C_{a,i} - C_{a,t})} = k_L a \int_0^t dt \quad (28)$$

$$LN \left[\frac{C_{a,i} - C_{a,t}}{C_{a,i} - C_{a,0}} \right] = -k_L a t \quad (29)$$

Si ponemos nuestra atención en en la interfase sólido- líquido y hacemos uso de la condición de equilibrio en la interfase (Lobo, 2007), veremos que;

$$C_{a,i} = C_a^{sat} = C_a^* = cte. \quad (30)$$

Donde C_a^{sat} es la concentración de saturación de A en el ácido, mientras exista sólido A sin disolverse. Se combinan las ecuaciones 30 y 29, finalmente tenemos la ecuación 31;

$$LN \left[\frac{C_a^{sat} - C_{a,t}}{C_a^{sat} - C_{a,0}} \right] = -k_L a t \quad (31)$$

Donde $k_L a$ representa el coeficiente de transferencia volumétrico promedio entre el inicio de la disolución y el tiempo t . De esta ecuación es evidente que si la graficamos el logaritmo natural de los datos experimentales de la concentración normalizada en función del tiempo, la pendiente de la línea resultante será el $k_L a$.

Lixiviación promedio de L11 y L21

A continuación, se muestra la regresión lineal para calcular ($k_L a$), ver figura 25, de la curva de enriquecimiento de la concentración de Cu(II) correspondiente a los licores de L11 y L21.

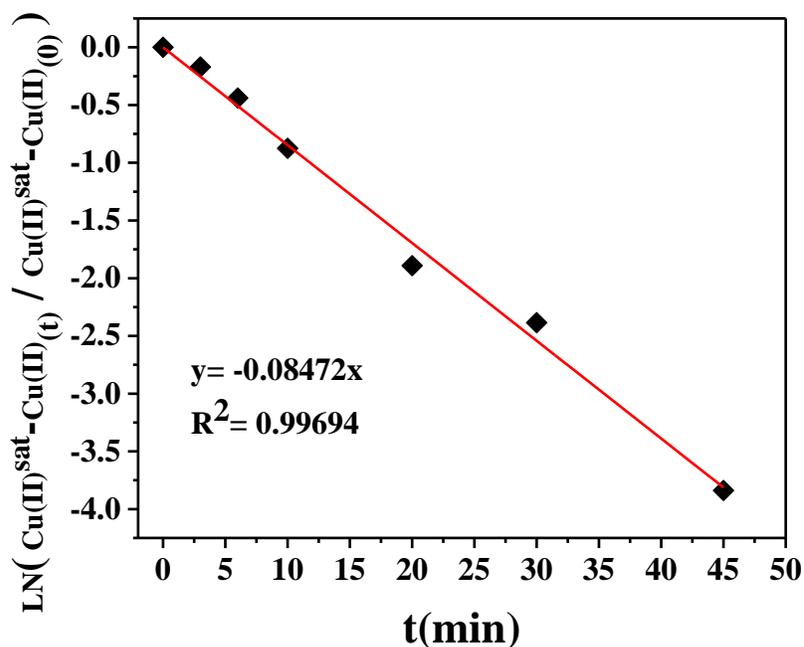


Figura 25. Obtención del coeficiente de transferencia de masa volumétrico en la lixiviación de $Cu(II)$

Fuente: elaboración propia.

Se calculó el coeficiente de transporte de masa ($k_L a$), a partir de la ecuación 31, como sigue:

$$-0.0874 \text{ min}^{-1} = -k_L a \quad (32)$$

$$k_L a = 8.74 \times 10^{-2} \text{ min}^{-1} \quad (33)$$

$$k_L a = 1.45 \times 10^{-3} \text{ s}^{-1}$$

(34)

Lixiviación promedio de L12 y L22

A continuación, se muestra la regresión lineal para calcular (k_{LA}), ver figura 26, de la curva de enriquecimiento de la concentración de Cu(II) correspondiente a los licores de L12 y L22.

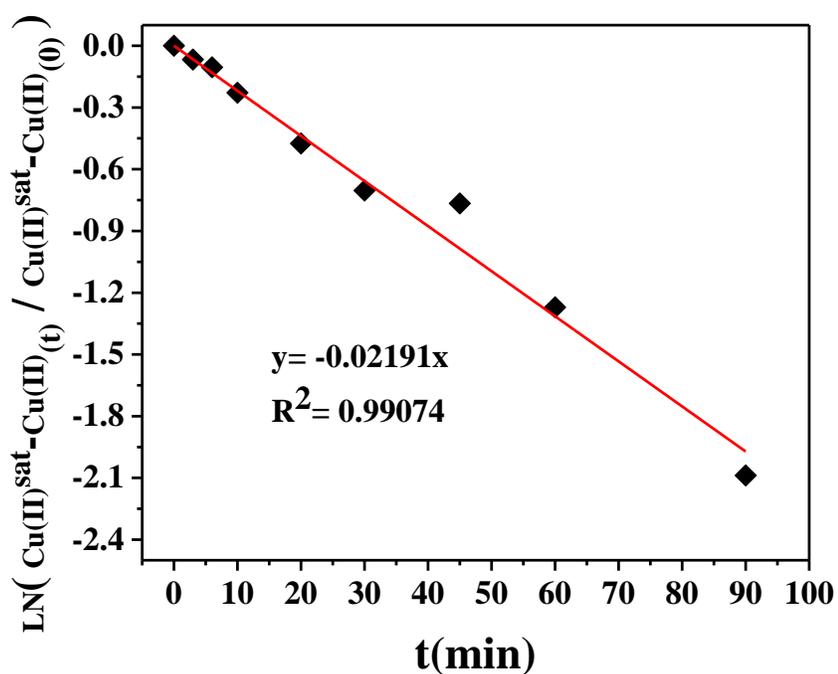


Figura 26. Obtención del coeficiente de transferencia de masa volumétrico en la lixiviación de Cu(II)

Fuente: elaboración propia.

Se calculó el coeficiente de transporte de masa (k_{LA}), a partir de la ecuación 31, como sigue:

$$-0.02191 \text{min}^{-1} = -k_L a \quad (35)$$

$$k_L a = 2.19 \times 10^{-2} \text{min}^{-1} \quad (36)$$

Ó

$$k_L a = 3.65 \times 10^{-4} \text{min}^{-1} \quad (37)$$

Determinación de la constante cinética de reacción k y del coeficiente de transporte de masa

k_m

El reactor batch simple

Este tipo de reactor es ampliamente utilizado debido a su simplicidad y a la posibilidad de estudiar las velocidades de reacción en un amplio rango de concentraciones de reactivos (y, por lo tanto, de productos). Se asume que el electrolito está bien mezclado en todo el tiempo, de modo que no se producen gradientes de concentración en el bulk del electrolito, el cual, tiene un volumen constante, V_R . La concentración de reactivo decaerá de un valor inicial de $C(0)$ a un valor $C(t)$ en el tiempo t . Para simplificar, se puede suponer que la velocidad de reacción general sigue una cinética de primer orden con respecto al reactivo. La tasa de cambio de la concentración de reactivo con el tiempo es la descrita por:

$$\frac{dC(t)}{dt} = -kC(t) \quad (38)$$

donde k es una constante de velocidad aparente de primer orden (Walsh, 1993). Se puede escribir un balance de masa en el reactor, igualando la tasa de disminución en la concentración del reactivo con la tasa de transferencia de electrones:

$$-\frac{dC(t)}{dt} = \frac{I(t)}{nFV_R} \quad (39)$$

Donde $I(t)$ es la corriente instantánea en el tiempo t . Si la corriente está completamente bajo el control de transporte de masa,

$$I(t) = I_L = nFAk_m C(t) \quad (40)$$

Donde k_m es el coeficiente de transporte de masa y A es el área del electrodo. La sustitución de $I(t)$ de la ecuación (40) en la ecuación (39) lleva a:

$$-\frac{dC(t)}{dt} = \frac{k_m A C(t)}{V_R} \quad (41)$$

Una comparación de las ecuaciones (41) y (38) muestra que la constante de velocidad en la última ecuación está dada por:

$$k = \frac{k_m A}{V_R} \quad (42)$$

y la velocidad de descomposición dependerá del coeficiente de transporte de masa y del área del electrodo para un volumen fijo de electrolito. La integración de la ecuación (41) entre los límites, en $t=0$, $C=C(0)$ y en $t=t$, $C=C(t)$ tenemos:

$$C(t) = C(0) \exp\left(-\frac{k_m A t}{V_R}\right) \quad (43)$$

La cual describe el decaimiento de la velocidad de concentración como una función exponencial del tiempo. La ecuación (43) puede ser rescrita en términos del área del electrodo, por unidad del volumen del reactor;

$$A_s = \frac{A}{V_R} \quad (44)$$

Como

$$C(t) = C(0)\exp(-k_m A_s t) \quad (45)$$

para examinar los datos experimentales, a menudo es útil reorganizar la ecuación (43) a:

$$\text{LN} \frac{C(t)}{C(0)} = -\frac{k_m A}{V_R} t \quad (46)$$

y una gráfica del logaritmo natural de la concentración normalizada en el tiempo t debe ser lineal, tener una pendiente $-k_m A/V_R$ y pasar por el origen.

Electrodeposición: ED1

A continuación, se muestra la regresión lineal para una reacción de primer orden, ver figura 27, de la curva de agotamiento de la concentración de Cu(II) correspondiente a la electrodeposición ED1. Este proceso se realizó con el licor de la L11.

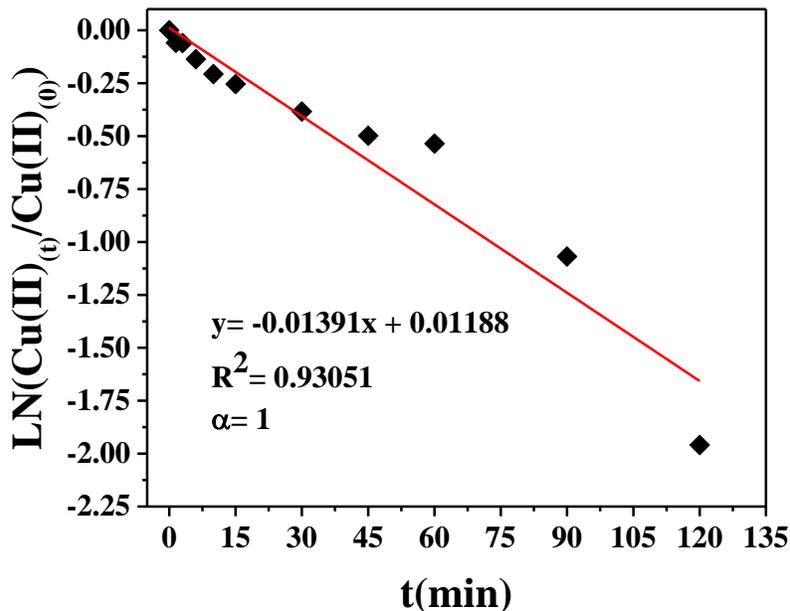


Figura 27. Obtención del coeficiente de transporte de masa en la ED1

Fuente: elaboración propia.

Por la información mostrada en la figura 27, se propone la ecuación (47) de velocidad de reacción para el proceso ED1:

$$-r_{Cu(II)} = -\frac{dCu(II)}{dt} = (0.01391 \text{min}^{-1})Cu(II) \quad (47)$$

Integrando,

$$Cu(II)(t) = Cu(II)(0)\exp((-0.01391 \text{min}^{-1}) * t) \quad (48)$$

Pero tenemos,

$$Cu(II)(t) = Cu(II)(0)\exp\left(-\frac{k_m A t}{V_R}\right) \quad (49)$$

Por otro lado, se calculó el coeficiente de transporte de masa (k_m), a partir de la constante de velocidad de reacción:

$$k_m = 5.91 \times 10^{-4} \text{ m} \cdot \text{min}^{-1} \quad (50)$$

Ó

$$k_m = 9.84 \times 10^{-6} \text{ m} \cdot \text{s}^{-1} \quad (51)$$

Electrodeposición: ED2

A continuación, se muestra la regresión lineal para una reacción de primer orden, ver figura 28, de la curva de agotamiento de la concentración de Cu(II) correspondiente a la electrodeposición ED2. Este proceso se realizó con el licor de la L21.

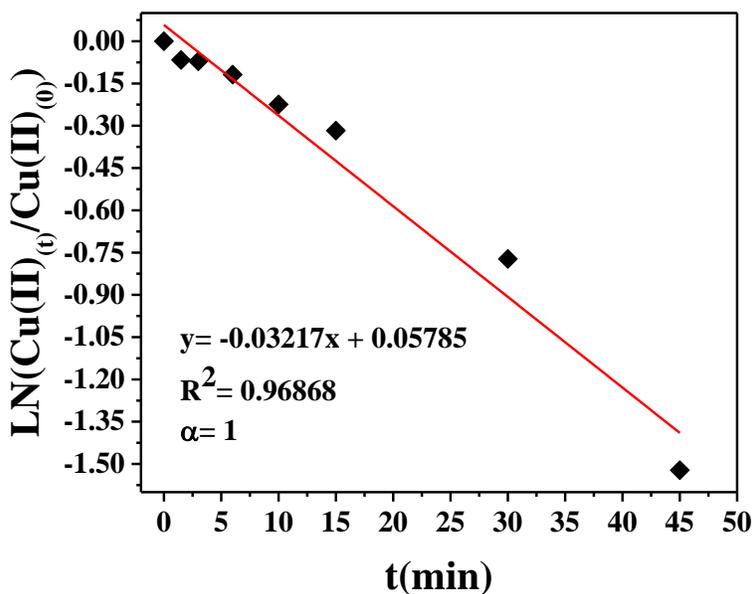


Figura 28. Obtención del coeficiente de transporte de masa en la ED2

Fuente: elaboración propia.

Por la información mostrada en la figura 28, se propone la ecuación 52 de velocidad de reacción para el proceso ED2:

$$-r_{Cu(II)} = -\frac{dCu(II)}{dt} = 0.03217 \text{ min}^{-1} Cu(II) \quad (52)$$

Integrando,

$$Cu(II)(t) = Cu(II)(0) \exp((-0.03217 \text{ min}^{-1}) * t) \quad (53)$$

Pero tenemos,

$$Cu(II)(t) = Cu(II)(0) \exp\left(-\frac{k_m A t}{V_R}\right) \quad (54)$$

Por otro lado, se calculó el coeficiente de transporte de masa (k_m), a partir de la constante de velocidad de reacción:

$$k_m = 1.37 \times 10^{-3} \text{ m} * \text{min}^{-1} \quad (55)$$

Ó

$$k_m = 2.28 \times 10^{-5} \text{ m} * \text{s}^{-1} \quad (56)$$

Capítulo 4. Conclusiones

Realizando la documentación del tema y con la caracterización fisicoquímica de los e-scrap, se determinó que en el acondicionamiento de la mezcla sólida se requería tener una cantidad menor de metales de baja ley presentes en los RAEE durante la lixiviación. Se considera que la trituración y la separación magnética ayudaron a extraer de manera selectiva al Cu(II): la trituración generó mayor área de contacto entre el sólido y la disolución. Por su parte, la separación magnética ayudó a que la relación de S/L empleada en los procesos de lixiviación resultara adecuada, al retirar la fracción de especies ferromagnéticas y concentrando el metal de interés (Cu(0)). Además, el acondicionamiento evitó la competencia con reacciones parasitas de especies afines químicamente con el agente oxidante y el agente lixivante.

La caracterización fisicoquímica de la mezcla sólida permitió calcular la composición representativa y cuantitativamente de los elementos. Lo anterior, sirvió para identificar las condiciones termodinámicas del proceso de lixiviación mediante la construcción del diagrama tipo Pourbaix. Las condiciones donde el Cu(II) es estable en el medio es en pH desde cero hasta dos y potencial de 0.34 V a 1.0 V. Así como de la elección de la disolución 2 M de H_2SO_4 del agente lixivante y del H_2O_2 como agente oxidante.

Una vez revisada las etapas de lixiviación se identificó un aspecto por mejorar en el proceso propuesto: éste, considera que en este proceso, en lugar de llevar a cabo dos etapas de extracción se podría simplificar en una sola etapa, debido a que se puede incrementar la concentración de peróxido empleado como agente oxidante, siempre y cuando se lleve a cabo un monitoreo constante del ORP durante la operación, esto permitirá mantener estable a esta variable como parámetro de control y no permitirá exponer al operador a riesgos debido a la reacción violenta durante la lixiviación.

Por su parte, se propone una mejora para el proceso de electrodeposición. Durante la electrólisis se puede cambiar el modo de operación del reactor en donde en la primera etapa se disminuya la concentración de casi 3000 ppm a un intervalo de 600 a 400 ppm, en ese instante se cambia el modo a operación en continuo y se alimenta el licor fresco para electrolizar manteniendo la intensidad de corriente, esto permitirá mantener la concentración en el intervalo de 600 a 400 ppm.

Uno de los aspectos por mejorar en la estrategia experimental, es medir el comportamiento del agente oxidante, así como del lixiviante, con el objetivo de generar más elementos para una descripción más representativa de la cinética durante los procesos de lixiviación.

Referencias

- Akcil, A., Erust, C., Gahan, C. S., Ozgun, M., Sahin, M., & Tuncuk, A. (15 de 01 de 2015). Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants – A review. *Waste Management*. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>
- Almazán-Ruiz, F. J., Caballero, F., Cruz-Díaz, M. R., Rivero, E. P., Vazquez-Arenas, J., & González, I. (2015). Nickel recovery from an electroplating rinsing effluent using RCE bench scale and RCE pilot plant reactors: The influence of pH control. *Chemical Engineering Research and Design*.
- Arnold, J. C., Watson, T., Alston, S., Carnie, M., & Glover, C. (06 de 2010). The use of FTIR mapping to assess phase distribution in mixed and recycled WEEE plastics. *Polymer testing*, 29, 459-470. doi:<https://doi.org/10.1016/j.polymertesting.2010.02.006>
- Atlantic Cooper. (2009). *Atlantic cooper*. Recuperado el 04 de 08 de 2020, de Curiosidades del Cobre: https://www.atlantic-copper.es/images/documentos/20140508102157_0.pdf
- Baldé, C., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R., & Stegmann, P. (2017). Observatorio Mundial de los Residuos Electrónicos. *Universidad de las Naciones Unidas (UNU), Unión Internacional de Telecomunicaciones (UIT) y Asociación de Residuos Sólidos (ISWA)*. Bonn/Ginebra/Viena. Obtenido de https://www.itu.int/dms_pub/itu-d/opb/gen/D-GEN-E_WASTE.01-2017-SUM-PDF-S.pdf
- Bard, A. J., & Faulkner, L. R. (2001). *Electrochemical methods: fundamentals and applications*. Jhon Wiley & sons.

- Birloaga, I., & Vegliò, F. (19 de Noviembre de 2015). Study of multi-step hydrometallurgical methods to extract the valuable content of gold, silver and copper from waste printed circuit boards. *Journal of environmental chemical engineering*. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jece.2015.11.021>.
- Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M., & Vegliò, F. (29 de Enero de 2013). Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste management*.
- Buchert, M., Manhart, A., Bleher, D., & Pingel, D. (24 de 02 de 2012). Recycling critical raw materials from waste electronic equipment. *Oeko Institute e.V. Darmstadt*. Recuperado el 30 de 06 de 2020
- Chancerel, P., Bolland, T., & Rotter, V. (2011). Status of pre-processing of waste electrical and electronic equipment in Germany and its influence on the recovery of gold. *Waste Management & Research*. doi:10.1177/0734242X10368303
- Charles, R. G., Douglas, P., Hallin, I. L., Matthews, I., & Liversage, G. (2017). An investigation of trends in precious metal and copper content of RAM. *Waste Management*, 60, 505-520. doi:<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.11.018>
- Cossu, R., & Williams, I. D. (2015). Urban mining: Concepts, terminology, challenges. *Elsevier*, 1-3.
- Cui, J., & Forssberg, E. (30 de 05 de 2003). Mechanical recycling of waste electric and electronic. *Journal of Hazardous Materials*, B99, 243-263. doi:[https://doi.org/10.1016/s0304-3894\(03\)00061-x](https://doi.org/10.1016/s0304-3894(03)00061-x)

Elsevier. (2007). *Handbook of electrochemistry*. (C. G. Zoski, Ed.) Oxford.

Hong, J., Shi, W., Wang, Y., & Chen, W. (2015). Life cycle assessment of electronic waste.

Waste Management, 38, 357–365. doi:<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.022>

Hong, J., Shi, W., Wang, Y., Chen, W., & Li, X. (23 de 01 de 2015). Life cycle assessment of electronic waste treatment. *Waste Management*, 38, 357-365.

doi:<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.12.022>

Işıldar, A. (2017). Electronic waste as a secondary source of critical metals: Management and. *Resources, Conservation & Recycling*.

doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.07.031>

Johnson, M., Fitzpatrick, C., Wagnerb, M., & Huisman, J. (2018). Modelling the levels of historic waste electrical and electronic equipment in. *Resources, Conservation & Recycling*, 131, 1–16. doi:<https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.11.029>

Kaya, M. (2016). Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Management*, 57, 64-90.

doi:<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.004>

Kim, K., Candeago, R., Rim, G., Raymond, D., Park, A.-H. A., & Su, X. (21 de Mayo de 2021). Electrochemical approaches for selective recovery of critical elements in

hydrometallurgical processes of complex feedstocks. *iScience* 24.

doi:<https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102374>

Kim, K., Candeago, R., Rim, G., Raymond, D., Park, A.-H. A., & Su, X. (2021). Review: Electrochemical approaches for selective recovery of critical elements in

- hydrometallurgical processes of complex feedstocks. *iScience*, 5.
doi:<https://doi.org/10.1016/j.isci.2021.102374>
- Krzewska, S., & Podsiadły, H. (1980). Studies on the reaction of copper(II) with thiourea—I: silver–silver thiourea electrode for determination of free thiourea concentration in HClO₄ medium. *J. Inorg. Nucl. Chem.*, 83-85.
- Levenspiel, O. (2013). *Ingeniería de las reacciones químicas*. CDMX: Limusa Wiley.
- Li, J., Zeng, X., & Stevels, A. (2015). Ecodesign in Consumer Electronics: Past, Present, and Future. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 45, 840-860.
doi:<http://www.tandfonline.com/action/showCitFormats?doi=10.1080/10643389.2014.900245>
- Lobo, R. A. (2007). *Principios de transferencia de masa* (Segunda edición ed.). CDMX: Universidad Autónoma Metropolitana Unidad Iztapalapa.
- Rivero, E. P., Cruz-Díaz, M. R., Almazán-Ruiz, F. J., & González, I. (2015). Modeling the effect of non-ideal flow pattern on tertiary current distribution in a filter-press-type electrochemical reactor for copper recovery. *Chemical Engineering Research and Design*, 422-433. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.cherd.2015.04.036>
- Rosenqvist, T. (1987). *Fundamentos de metalurgia extractiva*. D.F.: Editorial Limusa.
- Santillán, M. L. (12 de 08 de 2019). *Ciencia UNAM*. Recuperado el 31 de 07 de 2020, de Actividad minera y problemáticas sociales. El caso Cerro Jumil:
<http://ciencia.unam.mx/leer/890/actividad-minera-y-problematicas-sociales>

- Sodhi, M., & Reimer, B. (2001). Models for recycling electronics end-of-life products. 23, 97-115. Recuperado el 08 de 07 de 2020
- Sun, Z., Xiao, Y., Sietsma, J., Agterhuis, H., Visser, G., & Yang, Y. (23 de 09 de 2014). Characterisation of metals in the electronic waste of complex mixtures. *Waste Management*. doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.021>
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yaizici, E. Y., & Deveci, H. (01 de 2012). Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering*, 25, 28-37. doi:<https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019>
- UNU-IAS SCYCLE. (2015). *Solving the E-Waste Problem (StEP) Initiative*. Recuperado el 23 de 06 de 2020, de StEP E-Waste World: <http://step-info.org/overview-world.html>
- Walsh, F. C. (1993). *A first course in electrochemical engineering*. Hampshire: The Electrochemical Consultancy.
- Widmer, R., Oswald, K., Sinha-Kheetriwal, D., Schnellmann, M., & Boni, H. (2005). Global perspectives on e-waste. *Environmental Impact Assessment Review*, 25, 436– 458.
- Ybarra, T. (17 de Enero de 2019). *Historia, presente y futuro del oro, el metal máspreciado del mundo*. Obtenido de www.gentleman.elconfidencial.com:
https://www.gentleman.elconfidencial.com/reportajes/2019-01-17/historia-oro-metal-mas-preciado_1541181/#:~:text=Hist%C3%B3ricamente%2C%20ha%20sido%20uno%20de,alto%20para%20obtener%20diferentes%20colores.

Zhang, L., & Xu, Z. (12 de Abril de 2016). A review of current progress of recycling technologies for metals from. *Journal of cleaner production*.

doi:<http://dx.doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.004>.