



UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

**PROGRAMA DE MAESTRÍA Y
DOCTORADO EN CIENCIAS QUÍMICAS**

**SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE NANOPARTÍCULAS DE ORO A PARTIR DE
PROCESADORES RECICLADOS INTEL PENTIUM 4 (BASURA ELECTRÓNICA)**

TESIS

PARA OPTAR POR EL GRADO DE

DOCTOR EN CIENCIAS

PRESENTA

M. en C. JAVIER SU GALLEGOS

TUTOR

**DR. EDGAR JESÚS BORJA ARCO
FACULTAD DE QUÍMICA**

COMITÉ TUTOR

**DRA. ANA LILIA OCAMPO FLORES
FACULTAD DE QUÍMICA**

**DRA. AMÉRICA ROSALBA VÁZQUEZ OLMOS
INSTITUTO DE CIENCIAS APLICADAS Y TECNOLOGÍA**

CIUDAD DE MÉXICO, JULIO DE 2023



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.

Jurado asignado

- Presidenta: Dra. Silvia Elena Castillo Blum
- Vocal: Dr. Joseph Sebastian Pathiyamattom
- Vocal: Dra. América Rosalba Vázquez Olmos
- Vocal: Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe
- Secretario: Dr. Juan Carlos Durán Álvarez

Sitio donde se realizó el proyecto

Laboratorio 212, Edificio F, Facultad de Química, Cd. Universitaria, Col. Copilco, Del. Coyoacán, Ciudad de México, C.P. 04510.

Tutor principal:



Dr. Edgar Jesús Borja Arco

Sustentante:



M. en C. Javier Su Gallegos

Agradecimientos

Este trabajo habría sido imposible sin la ayuda y contribuciones de numerosas personas e instituciones. Por lo tanto, me gustaría expresar mi más sincero agradecimiento:

- A la UNAM por formarme como profesionista dentro de sus aulas en los últimos 17 años.
- Al Dr. Edgar Jesús Borja Arco que durante mi estancia académica dentro de su laboratorio, depositó su confianza y me formó como químico y maestro.
- Al CONAHCYT por la beca otorgada durante el doctorado (CVU: 711478).
- Al comité tutor integrado por las Doctoras: Ana Lilia Ocampo Flores y América Rosalba Vázquez Olmos. Gracias por sus observaciones y palabras de aliento.
- A los miembros del jurado: Dra. Silvia Elena Castillo Blum, Dr. Joshep Sebastian Pathiyamattom, Dra. América Rosalba Vázquez Olmos, Dr. Bernardo Antonio Frontana Uribe y el Dr. Juan Carlos Durán Álvarez. Sus valiosos comentarios y sugerencias han dejado una huella significativa en este trabajo.
- Al Dr. Rodolfo Zanella por las facilidades otorgadas para realizar la síntesis y caracterización del Au/TiO_2 .
- A la Técnico Académico M. en C. Viridiana Maturano Rojas por su guía y ayuda en el ICAT.
- A la Dra. Lorena Magallón Cacho por su invaluable apoyo durante la realización de este proyecto.
- Al M. en C. Jesús E. Ortega G. por su ayuda en la obtención de las micrografías de HR-TEM.
- Y a los Técnicos Laboratoristas: Alberto Huerta Delfino y Pablo López Arriaga, por el soporte brindado.

Este trabajo fue apoyado por el proyecto UNAM PAIP-5000-9014.

Trabajos publicados

Gran parte de los resultados mostrados en este trabajo se encuentran publicados en la revista *Materials*, bajo la referencia:

- **Su-Gallegos, J.**; Magallón-Cacho, L.; Ramírez-Aparicio, J.; Borja-Arco, E. Synthesis of Gold Nanoparticles from Gold Coatings Recovered from E-Waste Processors. *Materials* 2022, 15, 7307. doi:/10.3390/ma15207307

Al final del presente trabajo puede encontrarse una copia del artículo para su consulta. Además, durante la permanencia en el programa de Doctorado en Ciencias Químicas se publicaron los siguientes trabajos:

- Bernal-López, M.; Selva-Ochoa, A.; Borja-Arco, E.; Magallón-Cacho, L.; **Su-Gallegos, J.** Microwave Assisted Synthesis of Metallic Ru for the HOR and ORR. *Mater. Res. Express* 2020, 7, 25503, doi:/10.1088/2053-1591/ab6e7f.
- **Su-Gallegos, J.**; Magallón-Cacho, L.; Borja-Arco, E.; García-Valdés, J.; Sebastian, P.J. Oxygen Reduction and Hydrogen Oxidation Reactions on Ru-Fe Electrocatalyst Synthesized by a Microwave-Assisted Synthesis. *Mater. Res. Express* 2020, 7, 0–11, doi:/10.1088/2053-1591/ab7dff.
- Sandoval, A.; Borja, E.; Magallón, L.; **Su, J.** Green Microwave-Assisted Synthesis of CoFeRu-Based Electrocatalyst for the Oxygen Reduction Reaction. *Materials* 2021, 14, 1662, doi:/10.3390/ma14071662.
- Selva-Ochoa, Á.; **Su-Gallegos, J.**; Sebastian, P.J.; Magallón-Cacho, L.; Borja-Arco, E. Hydrogen Oxidation and Oxygen Reduction Reactions on an OsRu-Based Electrocatalyst Synthesized by Microwave Irradiation. *Materials* 2021, 14, 5692. doi:/10.3390/ma14195692.

Dedicatoria

Quiero dedicar este trabajo a todos los seres queridos que ya no están con nosotros debido a la pandemia, en particular a mi abuelo Ramón Su † y a mi eterna amiga Linda Tajonar †. Su ausencia deja un vacío en nuestros corazones, pero quiero que sepan que siempre estarán en nuestros pensamientos y recuerdos. No es un adiós definitivo, sino un "hasta luego", porque sé que nos volveremos a encontrar en algún lugar más allá. Este trabajo es un tributo a su memoria y un recordatorio de la importancia de valorar cada momento con quienes amamos.

Agradecimientos especiales

Mi crecimiento y desarrollo personal han sido fuertemente influenciados por la increíble red de amigos y familiares que me han acompañado a lo largo de mi vida. El apoyo incondicional y el amor que he recibido de ellos ha sido fundamental para convertirme en la persona que soy hoy. Les estoy profundamente agradecido a todos ellos, pero quisiera mencionar de manera especial a las siguientes personas:

- Mi gran amor, Paulina Ruiz, por estar a mi lado en los momentos buenos y malos, por ser mi apoyo incondicional.
- A mi hermana Mey, gracias por todo el amor y la complicidad que compartimos.
- Mis tías Carmen y Tere, les agradezco por sus valiosos consejos y por su apoyo incondicional a lo largo de mi vida.
- Mis padres por darme la vida.
- A mis grandes amigos Rebeca Méndez y José A. López, que nuestras aventuras nunca dejen de ser emocionantes.
- A mis otros grandes amigos Edgar Borja, Lore Magallón y Lila Borja, gracias por tantos años.
- A mis amigos de siempre y de ahora: Jorge Javier Pedrozo, Mauro Velasco., Eli Tenorio, Luisa Tortolero., Eli Avilan, Paty Ayala, Edith Martínez, Carlos Ruiz , Dulce Martinez.
- A mis nuevas amigas: Mariana Baruch, Marianela López y Fabiola Hernández, gracias por su amistad y por sumar alegría a mi vida.
- A todos los Hernández y a todos los Ruiz: Sra. Mari Hernández, Nidy Ruiz, Sra. Andrea Hernández †, Sra. Julieta Hernández, Ronaldo Elizalde, Ana Soto, Felix Cruz, Alisson Cruz, Santiago Cruz, Sr. Lauro Soto, Sr. Eustaquio Hernández, Sr. Efrén Hernández, Sra. Mari Ruiz, Pame Hernández, Liz Hernández, Osvaldo Carmona, Elias Mejia, Sr. Jaime Hernández, Sra. Mari Jiménez, Cinthya Hernández, Gael Balcaza, Tadeo Balcaza, Emmanuel Hernández, Lupita Hernández, Aranza Hernández, Adrian Hernández, Wicho Hernández, Sr. Leo Ruiz, Sr. Ramón Luna, Nat Luna, Tania Luna y Adrian Hernández. Agradezco su presencia en mi vida y el vínculo especial que hemos creado.
- A todos mis estudiantes, quienes a lo largo de estos años me han enseñado lecciones valiosas y han enriquecido mi perspectiva de la vida.

Índice

1	Resumen	1
2	Introducción	3
3	Antecedentes	7
3.1	Oro (Au)	7
3.2	Nanopartículas de Au (NPAu)	8
3.2.1	Plasmón de superficie localizado (PSL)	10
3.2.2	Propiedades catalíticas	13
3.2.3	Otras propiedades	14
3.3	Aplicaciones catalíticas de las NPAu	14
3.3.1	Oxidación de monóxido de carbono	14
3.3.2	Oxidación de metanol	15
3.4	Metodologías para la síntesis de NPAu	16
3.4.1	Síntesis con citrato (Método de Turkevich)	17
3.4.2	Síntesis con borohidruro de sodio ($NaBH_4$)	19
3.4.3	Síntesis con otros agentes reductores y estabilizantes	20
3.4.4	Síntesis por métodos electroquímicos	20
3.4.5	Síntesis asistida por microondas	21
3.4.6	Resumen de metodologías de síntesis de NPAu	21
3.5	Metodologías para la síntesis del $HAuCl_4$	22
3.6	Basura electrónica	24
3.7	Procesadores	26
3.7.1	Procesador Intel Pentium 4 (IP4)	27
3.8	Procesos de reciclaje	28
3.8.1	Proceso Hidrometalúrgico	29
3.8.2	Proceso Pirometalúrgico	29
3.8.3	Procesos biometalúrgicos	30
3.9	Marco general	30
4	Justificación	33
5	Hipótesis	35
6	Objetivo general	37
7	Objetivos específicos	37
8	Metodología experimental	39
8.1	Recolección y caracterización de las muestras	39
8.1.1	Recolección	39
8.1.2	Caracterización por EDS, Mapeo elemental y MP-AES	39
8.2	Separación y caracterización de las capas superficiales de Au	41
8.2.1	Separación de las capas superficiales de Au	41
8.2.2	Caracterización del CuO , SnO_2 y de las capas superficiales de Au	42

8.3	<i>Síntesis y caracterización de $HAuCl_4$</i>	42
8.3.1	Síntesis asistida por microondas	42
8.3.2	Caracterización por UV-VIS de las disoluciones al 1 %, 5 % y 10 %	43
8.3.3	Síntesis tradicional	43
8.3.4	Caracterización UV-VIS y MP-AES de las disoluciones 1.1 y 1.2	43
8.3.5	Caracterización electroquímica de las disoluciones 1.1 y 1.2	43
8.4	<i>Síntesis y caracterización de las NPAu</i>	44
8.4.1	Método de Turkevich	44
	NPAu a partir de recubrimientos de Au	44
	NPAu a partir del reactivo de Aldrich	44
8.4.2	Caracterización por UV-VIS SEM y TEM de las NPAu de Aldrich y de los recubrimientos de Au	44
8.4.3	Método de Depósito-Precipitación con Urea (DPU)	45
	Síntesis del Au/TiO_2 a partir de los recubrimientos de Au	45
8.4.4	Caracterización por TEM, SEM, TPR, UV-VIS y DRX del Au/TiO_2	45
8.5	<i>Oxidación de monóxido de carbono con Au/TiO_2</i>	45
9	Resultados y análisis de resultados	48
9.1	<i>Recolección y caracterización de las muestras</i>	48
9.1.1	Recolección	48
9.1.2	Caracterización por SEM, EDS, Mapeo elemental y MP-AES de los pines	48
	Mapeo del cuerpo interno	48
	Mapeo de la base y superficie	49
	Composición química de los pines (EDS y MP-AES)	50
9.2	<i>Separación y caracterización de las capas superficiales de Au</i>	51
9.2.1	Separación de las capas superficiales de Au	51
9.2.2	Caracterización por Difracción de Rayos X	52
	Capas superficiales	52
	Óxido de Cobre(II)	52
	Óxido de Estaño(IV)	53
9.2.3	Caracterización por SEM	54
	Óxido de Cobre(II)	54
	Óxido de Estaño(IV)	54
9.2.4	Eficiencia de las separaciones	55
9.2.5	Aspectos a considerar de la metodología de separación	56
9.3	<i>Síntesis y caracterización del $HAuCl_4$</i>	57
9.3.1	Síntesis asistida por microondas	57
9.3.2	Caracterización UV-VIS de las disoluciones al 1 %, 5 % y 10 %	57
9.3.3	Síntesis tradicional	59
9.3.4	Caracterización UV-VIS de las muestras 1.1 y 1.2	59
9.3.5	Caracterización electroquímica de las disoluciones 1.1 y 1.2	61
9.3.6	Aspectos generales de la síntesis de $HAuCl_4$ a partir de las capas superficiales	61
9.4	<i>Síntesis y caracterización de las NPAu</i>	61
9.4.1	Síntesis por el método de Turkevich	61
	Identificación del plasmón de superficie	63
	Distribución de tamaños de las NPAu obtenidas del reactivo de Aldrich	64

	Distribución de tamaños de las NPAu obtenidas de los procesadores . . .	65
	Análisis microestructural de las NPAu obtenidas del reactivo de Aldrich	67
	Análisis microestructural de las NPAu obtenidas de procesadores . . .	68
9.4.2	Síntesis de Au/TiO_2 por el método de Depósito-Precipitación con Urea (DPU)	68
	Composición química	68
	Distribución de tamaños de Au/TiO_2	69
	Análisis microestructural de Au/TiO_2	70
	Difracción de Rayos X y análisis de Rietveld	70
	Identificación del plasmón de superficie localizado	71
	Análisis por TPR	72
9.5	<i>Oxidación de CO con Au/TiO_2</i>	73
10	Conclusiones	76
11	Bibliografía	78
12	Anexo	83
12.1	<i>Eficiencias</i>	83
12.2	<i>Curva de calibración de $HAuCl_4$</i>	84
12.2.1	Preparación de las muestras	84
12.2.2	Caracterización UV-VIS de las disoluciones obtenidas por microondas. . .	85
12.2.3	Caracterización UV-VIS de las disoluciones obtenidas por calentamiento tradicional.	87
12.3	<i>Evolución de variables experimentales durante la síntesis asistida por microondas.</i>	89
12.4	<i>Parámetros cristalográficos obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld.</i> . .	90

Índice de figuras

1	Copa de Licurgo	8
2	Fotografía de las nanopartículas de <i>Au</i> de Faraday	9
3	Micrografías SEM de nanopartículas de <i>Au</i> : (a y d) dodecaedros rómbicos, (b y e) trisoctaedros, (c y f) cubos	9
4	Esquema de una nanopartícula en donde una onda electromagnética genera oscilaciones del plasma de electrones; E es el vector del campo eléctrico de la onda y E_{res} es el vector de la fuerza restauradora.	11
5	Espectro UV-VIS-IR de nanovarillas de <i>Au</i> , en donde una de las dimensiones permaneció invariante	13
6	Mecanismo de oxidación de CO Mar-van Krevelen	15
7	Ruta de reacción para la electrooxidación de metanol y sus posibles intermediarios, la flechas negras muestran una ruta directa, las flechas verdes indican un mecanismo indirecto para la formación de CO_2	16
8	Micrografía SEM de nanovarillas de <i>Au</i>	21
9	Micrografías SEM de nanopartículas de <i>Au</i> preparadas mediante microondas con geometrías: (a) cuasi-esférica, (b) triangular, (c) hexagonal, (d) octaédrica, (e) decaédrica y (f) icosaédrica	22
10	Resumen esquemático de las metodologías de síntesis de <i>NPAu</i> revisadas en este trabajo.	22
11	Fotografía de una sección de una tablilla electrónica.	25
12	Fotografía lateral de procesadores: a la izquierda PGA y a la derecha LGA	27
13	Fotografía y diagrama de un procesador Intel Pentium 4	28
14	Fotografía de una industria pirometalúrgica.	30
15	Esquema de las partes obtenidas al desarmar un procesador.	40
16	Fotografías del proceso de preparación de muestra, de izquierda a derecha: muestra soportada y cubierta con tintura de plata en el portamuestra; imagen obtenida con un microscopio después de iniciar el devastado; y muestra observada por microscopio al finalizar la preparación de la muestra.	40
17	Diseño experimental para la separación de las laminas de Au de los pines de los procesadores empleados.	41
18	De izquierda a derecha: tubo de reacción con chaqueta de presión, carrusel y reactor de microondas.	43
19	Micrografías SEM del cuerpo interno de un pin del procesador Intel Pentium 4.	48
20	Mapeo elemental de la zona marcada en el cuadro blanco del interior del pin.	49
21	Mapeo elemental de la zona marcada en el cuadro blanco de la base del pin.	49
22	Mapeo elemental de la zona marcada en el cuadro blanco de una capa superficial.	50
23	Resultados de composición química por EDS y MP-AES.	50
24	Esquema de las capas presentes en el pin.	51
25	Fotografías de la primera separación de las capas superficiales y filtración del <i>CuO</i>	51
26	Difractogramas de las capas superficiales obtenidas en los Lotes 1, 2 y 3.	52
27	Difractogramas del <i>CuO</i> de los Lotes 1, 2 y 3.	53
28	Difractogramas del <i>SnO₂</i> de los Lotes 1, 2 y 3.	53
29	Micrografías SEM de los <i>CuO</i> obtenidos en los Lotes 1, 2 y 3.	54

30	Micrografías SEM del SnO_2 obtenido en los Lotes 1 y 2.	54
31	Eficiencias en las separaciones de cada lote a partir de los resultados obtenidos.	55
32	Precipitado de SnO_2 con color púrpura.	56
33	Progreso de las variables experimentales de la primera ronda de síntesis.	57
34	Porcentaje de Au disuelto en cada disolución.	58
35	Gráfico de $[HAuCl_4]$ vs. $[HCl]$	59
36	Fotografía del tubo de reacción junto a un tubo testigo.	60
37	Voltamperogramas cíclicos de: a) $HAuCl_4$ de Aldrich vs. Muestras 1.1, 1.2, y $HAuCl_4$ de Aldrich con diferentes concentraciones de b) $CuCl_2$, c) $NiCl_2$ y d) $FeCl_3$	62
38	Espectros de absorbancia de a) $NPAu$ de Aldrich y b) $NPAu$ de procesadores, además en ambos casos se muestran en las fotografías las disoluciones de $HAuCl_4$ (izquierda), citrato (centro) y $NPAu$ (derecha).	63
39	a) Espectro de absorbancia de las $NPAu$ obtenidas a partir del reactivo de Aldrich (línea azul) y de los procesadores (línea negra), y b) PSL modelados teóricamente con la herramienta Mie Calculations of Single Nanosphere Cross-Sections para las nanopartículas de Aldrich (línea azul) y las nanopartículas de los procesadores (línea negra).	64
40	Histogramas de distribución de tamaños y micrografías de transmisión de las $NPAu$ del reactivo Aldrich.	65
41	Histogramas de distribución de tamaños y micrografías de transmisión de las $NPAu$ obtenidas de los procesadores.	66
42	Micrografía TEM de alta resolución de las $NPAu$ obtenidas con Aldrich.	67
43	Micrografías TEM de alta resolución con los resultados del análisis microestructural y los ángulos presentes entre las distintas caras.	67
44	Micrografías TEM de alta resolución con los resultados del análisis microestructural	68
45	Fotografías del proceso de lavado y secado del material.	69
46	Histograma y micrografía HR-TEM de la muestra Au/TiO_2	69
47	Análisis microestructural de dos nanopartículas, de color amarillo una nanopartícula de Au y de color naranja una nanopartícula de TiO_2	70
48	Difractograma de la muestra de Au/TiO_2 y análisis de Rietveld	71
49	a) Espectro de absorbancia de la muestra Au/TiO_2 a diferentes temperaturas; b) Máximos de absorbancia reportados en la literatura vs. los máximos de absorbancia de la muestra (M).	72
50	a) TPR de la muestra Au/TiO_2 ; b) Temperaturas de activación reportadas en la literatura vs. Temperatura de activación de la muestra M.	73
51	a) Gráfico de conversión de CO del material Au/TiO_2 a diferentes temperaturas, b) Temperaturas de 100 % de conversión de CO reportadas en la literatura.	74
52	Espectros de absorción y curvas de calibración para la caracterización de las disoluciones al 1 %, 5 % y 10 % (V/V).	85
53	Espectros de absorción y curvas de calibración para la caracterización de las disoluciones 1.1 y 1.2	87
54	Evolución de las variables experimentales durante las síntesis asistida por microondas de: a) primera ronda, b) segunda ronda y c) tercera ronda.	89

Índice de tablas

1	Máximos de absorción para partículas de diferentes diámetros junto con sus coeficientes de extinción molar.	12
2	Resumen de algunos trabajos publicados que utilizan variantes del método de Turkevich, en todos los casos se utiliza H_2O como disolvente (se omite el et al. en todas las referencias).	18
3	Resumen de trabajos publicados que utilizan el método de Turkevich modificado con $NaBH_4$, en todos los casos se utiliza H_2O como disolvente (se omite el et al. en todas las referencias).	19
4	Resumen de trabajos publicados que utilizan variantes del método de Brust-Schiffrin (se omite el et al. en todas las referencias).	20
5	Condiciones experimentales de las síntesis asistida por microondas.	42
6	Resultados de MP-AES de las disoluciones 1.1 y 1.2 para la determinación de Au , Ni , Cu y Fe	60
7	Eficiencia en función de la masa de los productos obtenidos de las separaciones de los Lotes 1, 2 y 3.	83
8	Curva de calibración.	84
9	Valores medidos en los espectros de absorción.	86
10	Concentraciones de $[HAuCl_4]_{Exp}$ de las disoluciones al 1 %, 5 % y 10 % (V/V).	86
11	Valores medidos en los espectros de absorción.	87
12	Concentraciones de $[HAuCl_4]_{Exp}$ para las muestras 1.1 y 1.2.	88
13	Parámetros cristalográficos de las fases modeladas con Rietveld	90

Tabla de abreviaturas

Abreviaturas/siglas	Significado
UV-VIS	Ultravioleta-Visible
PVC	Policloruro de vinilo
PTFE	Politetrafluoroetileno
FCC	Cubica Centrada en las Caras
NPAu	Nanopartículas de oro
DMFC	Celdas de combustible de metanol directo
CTAB	Bromuro de hexadeciltrimetilamonio
TOAB	Bromuro de tetraoctilamonio
PVP	Polivinilpirrolidona
ENH	Electrodo Normal de Hidrógeno
PBDE	Polibromodifenil éteres
PCB	Policlorobifenilos
HAP	Hidrocarburos aromáticos policíclicos
PHAH	Hidrocarburos aromáticos polihalogenados
PGA	Pin Grid Array
LGA	Land Grid Array
CPU	Unidad Central de Procesamiento
IP4	Intel Pentium 4
EDTA	Ácido etilendiaminotetraacético
DTPA	Ácido dietilentriaminopentaacético
NTA	Ácido nitrilotriacético
EDS	Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva

Abreviaturas/siglas	Significado
MP-AES	Espectroscopía de Emisión Atómica con fuente de Plasma de acoplamiento inductivo generado por Microondas con detector óptico
DPU	Depósito-Precipitación con Urea
SEM	Microscopía Electrónica de Barrido
HRTEM	Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución
VC	Voltamperometría Cíclica
XDR	Difracción de Rayos X
TPR	Reducción a Temperatura Programada
DI	Desionizada
ECS	Electrodo de Calomel Saturado
PSL	Plasmón de Superficie Localizado
FID	Detector de Ionización de Flama
TEM	Microscopía Electrónica de Transmisión
FFT	Transformada Rápida de Fourier

1. Resumen

El presente trabajo de tesis muestra el estudio para la síntesis de nanopartículas de oro utilizando las capas exteriores de los pines de procesadores Intel Pentium 4.

El trabajo inicia con la recolección y caracterización de los pines obtenidos de basura electrónica, durante esta etapa se determinaron los metales presentes en las muestras y se diseñaron las metodologías necesarias para su separación.

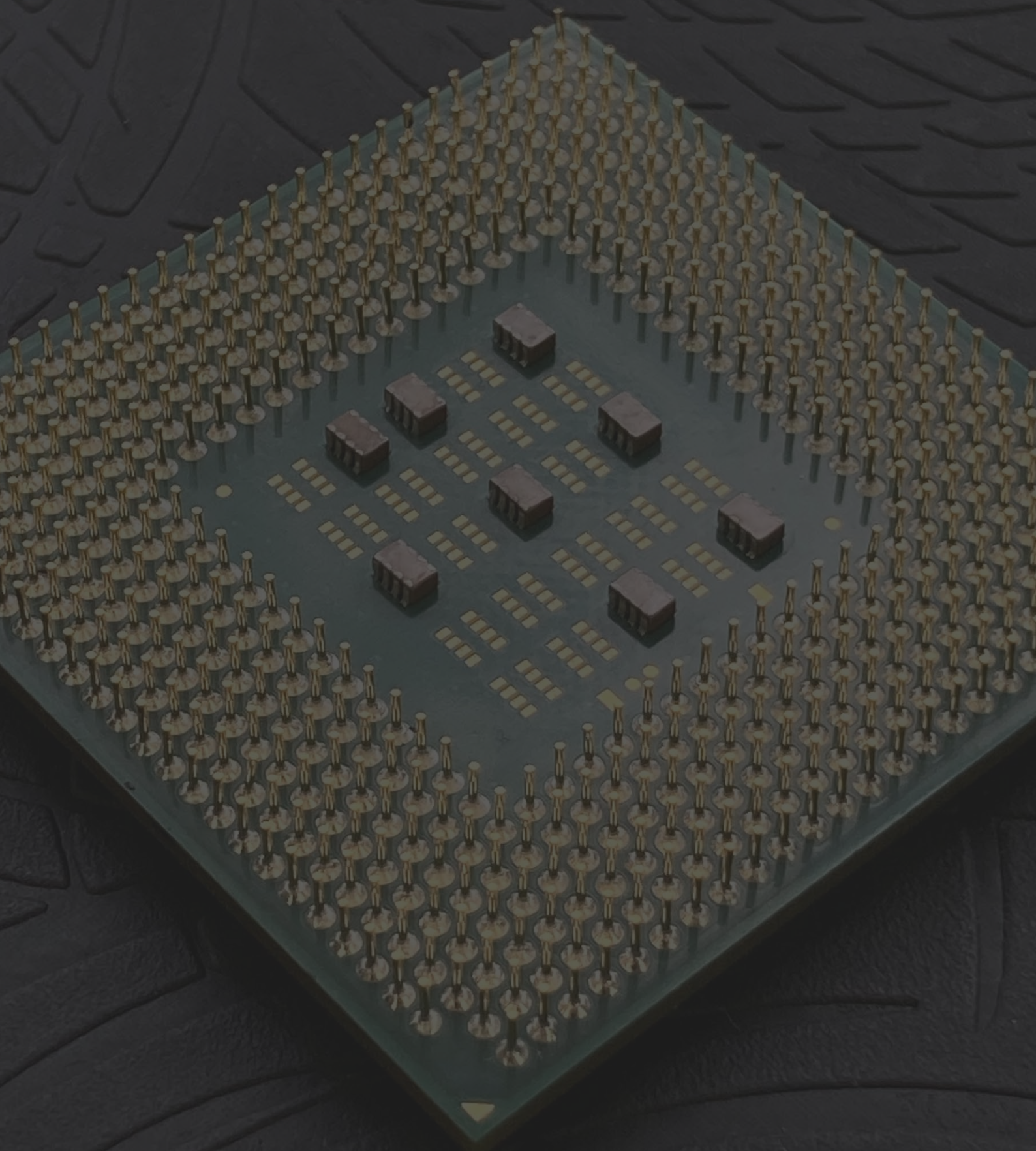
En la segunda etapa, se aplicaron los procedimientos necesarios para separar las capas superficiales de los pines de los procesadores, teniendo como objetivo una buena eficiencia y una disminución en la cantidad de residuos generados. Los productos obtenidos se caracterizaron por Difracción de Rayos X y Microscopia Electrónica de Barrido.

En la tercera etapa se estudiaron las condiciones de disolución de las capas de oro en diferentes concentraciones de HCl y en diferentes sistemas de calentamiento (microondas y calentamiento con parrilla eléctrica). Las disoluciones obtenidas fueron caracterizadas mediante curvas de calibración construidas con diferentes concentraciones del $HAuCl_4$ de Aldrich.

En la cuarta etapa se sintetizaron nanopartículas de oro mediante el método de Turkevich y el método de Depósito-Precipitación con Urea. Las nanopartículas obtenidas fueron caracterizadas mediante Microscopia Electrónica de Barrido, Espectrometría UV-VIS, Microscopia Electrónica de Transmisión, Reducción a Temperatura Programada, y Difracción de Rayos X. Los resultados mostraron pocas diferencias entre las nanopartículas obtenidas de basura electrónica y las nanopartículas obtenidas del reactivo de Aldrich.

Por último, las nanopartículas sintetizadas sobre TiO_2 fueron utilizadas para la oxidación de monóxido de carbono, dicha reacción fue estudiada utilizando un reactor de flujo a presión atmosférica acoplado con un Cromatógrafo de Gases.

Los resultados obtenidos indicaron que las capas superficiales de los pines pueden ser utilizadas como materia prima en la síntesis de $HAuCl_4$, el cual posteriormente puede ser utilizado como precursor en la obtención de nanopartículas de oro.



2. Introducción

Desde la revolución industrial en el siglo XVIII, la humanidad ha experimentado épocas de grandes cambios sociales y tecnológicos, los cuales se han convertido en una constante a lo largo de los años, tan solo en las últimas dos décadas los avances en diversas áreas han sido acelerados por la rápida generación de nuevas tecnologías, la miniaturización, la mejora de los rendimientos, la reducción de costos y la cantidad de usuarios; estos han transformado completamente la forma en que nos comunicamos, divertimos, relacionamos, fabricamos, trabajamos y hacemos las cosas; y aunque esta revolución tecnológica ha revolucionado la forma en que vivimos, también nos acerca cada día a una catástrofe ambiental y de escasez de recursos naturales.

La rápida forma de producción de nuevos dispositivos ha generado la creación de nuevos productos como los celulares inteligentes, las computadoras portátiles, los electrodomésticos inteligentes (como televisiones, lavadoras y refrigeradores), los dispositivos de almacenamiento, entre otros. La introducción continua de productos nuevos o con características mejoradas al mercado tecnológico han ido acortando el ciclo de vida de estos mismos dispositivos (obsolescencia programada); por ejemplo, el tiempo de vida de una computadora de escritorio pasó de 4-6 años en 1997 a 2-3 años en 2015 [1, 2], mientras que los celulares pasaron de 2 años en 2009 a 1 año en 2018 [1, 3]. Este aumento en el consumo de productos electrónicos a su vez ha incrementado la generación de basura electrónica, la demanda de recursos naturales para la fabricación de nuevos dispositivos y la contaminación ambiental en todos los niveles.

La basura electrónica se define como: *“todo desecho o subproducto de un dispositivo diseñado para funcionar con energía eléctrica, bien provista por redes públicas, baterías u otros campos electromagnéticos, así como también las partes para transmitir la electricidad”* [1, 2, 4], e incluye: celulares, computadoras (de escritorio o portátiles), tablillas electrónicas y todos sus componentes, equipos de aire acondicionado, tubos de rayos catódicos, televisores, radios, cocinas eléctricas, vidrios enriquecidos y básicamente cualquier dispositivo dañado u obsoleto o residuos de este que utilicen electricidad y/o contengan componentes electrónicos dentro de su diseño [1-3].

Si bien la basura electrónica representa un problema ambiental en nuestros días, también podría ser considerada como una solución a la constante demanda de recursos, ya que la

basura electrónica está compuesta de una gran cantidad de metales y plásticos que podrían ser reutilizados al reciclar este tipo de residuos. Se estima que la basura electrónica contiene entre el 28 y 40 % de metales, como el *Cu*, *Al*, *Pb*, *Ni*, *Sn*, *Fe*, *Mn*, *Zn*, *Ag*, *Au*, *Pd*, *Pt*, *Rh*, entre otros; también presenta entre el 30 y 49 % de fibra de vidrio, cerámicos y óxidos, como el *SiO₂*, *AlO₃*, *CaO* y *MgO*; mientras que el resto (16-19 %) son plásticos de poliésteres, fenolformaldehídos, polímeros halogenados (PVC, PTFE, compuestos polibromados) y polímeros que contienen *N* (Nylon y poliuretanos) [2]; no obstante, el reciclado de la basura electrónica presenta una serie de problemas en la recolección, manejo y en los procedimientos de reciclado (Hidrometalurgia y Pirometalurgia).

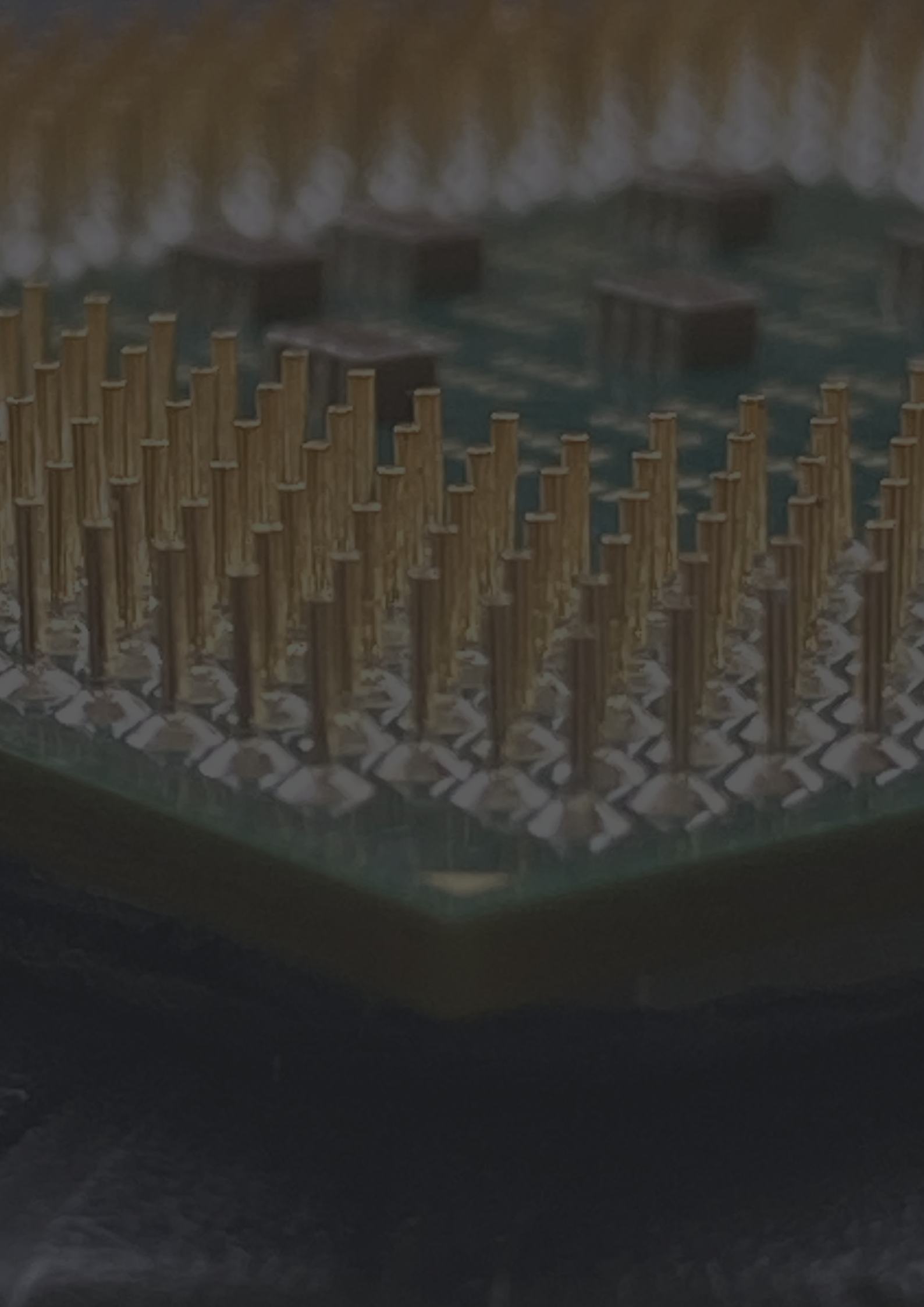
Entre los elementos más buscados en los procesos de reciclaje se encuentran el *Cu*, *Au*, *Ag*, *Pt*, *Pd*, *Rh*, *Ir* y *Ru* [2], ya que estos metales tienen un gran valor en el mercado y son esenciales para la producción de nuevos dispositivos electrónicos, el problema en su recuperación radica en que son separados de forma selectiva una vez que son disueltos o fundidos, dejando una gran cantidad de otros metales en los residuos ácidos o en la escoria, este tipo de prácticas son comunes en los procesos de reciclado, ya que un proceso integral con los procedimientos y técnicas actuales implicaría un costo aún más elevado del que ya se tiene, por ello las industrias solo se limitan en la recuperación de estos metales o en enviar los residuos electrónicos a países en vías de desarrollo para que puedan ser procesados de una forma más rudimentaria, lo que conlleva a mayores riesgos en la salud pública y en el medio ambiente. Aunque el traslado de basura electrónica está regulado por el Convenio de Basilea, los huecos legales siguen permitiendo la movilidad de estos residuos [1, 2].

Una alternativa para disminuir la cantidad de basura electrónica vigente es el desarrollo de nuevas metodologías de recuperación, su desarrollo no solo contribuiría a la reducción de los residuos electrónicos, si no que disminuiría el costo en la producción de materia prima que podría ser utilizada en diversos campos científicos como: celdas de combustible, catálisis, nanomateriales, materiales aeroespaciales, medicina, entre otros.

De las áreas mencionadas anteriormente, la de los nanomateriales ha tenido un gran desarrollo en campos como la química, física, biología y medicina, este interés en los nanomateriales reside en la modificación de sus propiedades fisicoquímicas en función de su tamaño; un ejemplo claro es el caso del *Au*, el cual durante muchos años se pensó no poseía propiedades catalíticas, y no fue hasta la década de 1980, que se descubrió que sus nanopartículas podían ser utilizadas como catalizadores en la oxidación del *CO* para dar *CO₂* y en la hidroclicación de etino (*C₂H₂*) para dar cloruro de vinilo (*C₂H₂Cl*, reactivo utilizado en la fabricación de PVC)[5-7]; sin embargo, el uso de nanopartículas de oro siempre es restringido y su aplicación depende de la relación costo beneficio, ya que para obtener este tipo de materiales son necesarias largas metodologías de síntesis y reactivos con altos costos como el tetracloroaurato de hidrógeno (*HAuCl₄*, mejor conocido como ácido cloroáurico o ácido tetracloroáurico) [8].

Al desarrollarse una nueva metodología de síntesis de *HAuCl₄* que involucre el uso de basura electrónica como materia prima, se podrían disminuir los costos y se le podría dar un valor agregado a los metales contenidos en los residuos electrónicos, con ello el uso de nanopartículas de oro en diversos campos ya no estaría limitado económicamente.

Con base en lo anterior, se hace evidente la necesidad de diseñar una metodología para el aprovechamiento de la basura electrónica, con el objetivo de obtener materias primas que puedan ser utilizadas en distintas áreas de desarrollo. Debido a la gran diversidad de basura electrónica, el presente proyecto se enfocará principalmente en el reciclado de procesadores debido a su alto contenido en *Au* y *Cu*, a la síntesis de ácido tetracloroáurico y a la obtención de nanopartículas de *Au*, contribuyendo al cuidado del medio ambiente, a la economía del país y al mejoramiento de la calidad de vida de la sociedad.



3. Antecedentes

3.1. Oro (Au)

El *Au* es el elemento número 79 de la tabla periódica, es un metal de color amarillo característico de alta maleabilidad, alta densidad (19.32 g cm^{-3}) y gran resistencia a la corrosión; además es considerado como el primer metal descubierto, explotado y trabajado por la humanidad. Las primeras civilizaciones tenían conciencia de sus propiedades y por ello lo utilizaban como adorno y/o con fines religiosos; por ejemplo, en México los Aztecas consideraban que el *Au* era un producto de los dioses, por lo cual lo llamaban “el sudor del sol” y era utilizado ampliamente en sus rituales religiosos [9, Cap. 1].

Las propiedades físicas y químicas que durante años han atraído a la humanidad son consecuencia de la estructura electrónica y cristalina; este átomo contiene un número particular de electrones que se distribuyen con base en fenómenos cuánticos y relativistas, lo cual le da una posición única en la tabla periódica.

La gran resistencia a la corrosión se debe principalmente a su primer potencial de ionización (9.2 eV), el cual se considera alto al compararlo con sus semejantes del grupo 11, *Ag* y *Cu*, los cuales tienen potenciales de ionización de 7.6 eV y 7.7 eV , este elevado valor de potencial hace que el *Au* no presente óxidos superficiales en su forma nativa, lo cual trae como consecuencia que puedan producirse deslizamientos cristalinos al agregar poca energía. En escala macroscópica el *Au* tiene una estructura cúbica centrada en las caras (FCC por sus siglas en inglés), esta estructura es la misma que presentan otros metales dúctiles como el *Cu*, *Al*, *Ni*, *Pt* y la *Ag*; sin embargo, la presencia de múltiples planos de empaquetamiento en los cuales puedan producirse deslizamientos y la poca energía necesaria para que se lleven a cabo, le confieren una mayor ductilidad que otras estructuras cristalinas [10, Cap. 2][9, Cap. 2].

El *Au* tiene la configuración electrónica: $[Xe]4f^{14}5d^{10}6s^1$, con base en los planteamientos relativistas hechos por Dirac, en esta configuración suceden dos fenómenos importantes. Por un lado, presenta una compresión de los orbitales s y p para contrarrestar la carga nuclear y mantener el equilibrio con el fuerte campo electrostático, y por el otro, la expansión orbital relativista de los orbitales d y f da lugar a que haya un aumento de energía para compensar la compresión de los orbitales internos; para este elemento la contracción en el orbital 6s es muy marcada en comparación con otros metales y explica el hecho de que este átomo sea un poco más pequeño que el de *Ag*, aunque tenga una capa electrónica de más [10, Cap. 2][9, Cap. 2].

A pesar de considerarse un metal inerte, el *Au* puede formar distintos compuestos con números de oxidación de $-I$, 0 , I , II , III y V , como lo son: $HAu^{III}Cl_4 \cdot n(H_2O)$, $CsAu^{-I}$, $RbAu^{-I}$, $Au_2^0(PPh_3)_2$, $[F_3AsAu^I Xe](Sb_2F_{11})$, $Au^{II}(SbF_6)_2$, $Au^{III}Cl_3$, $Au^{III}Br_3$, $Au_2^V F_{10}$, y $K[Au^{III}(CN)_4]$, entre otros [10, Cap. 3]; en los casos de $CsAu^{-I}$ y $RbAu^{-I}$, el *Au* trabaja como un pseudo-halógeno y acomoda el electrón que gana en el orbital 6s, en los demás casos, los electrones que se van perdiendo pertenecen a los orbitales 6s y 5d. La importancia de tener una gran gama de compuestos de *Au* radica en sus aplicaciones hidrometalúrgicas y en la síntesis de nanomateriales para diversos usos [8].

3.2. Nanopartículas de Au (NPAu)

Las *NPAu* son cúmulos de átomos de *Au* que presentan dimensiones inferiores o iguales a los 100 nm , la forma en que se acomodan los átomos depende fuertemente de factores como la metodología de síntesis, la concentración de los reactivos y la presencia de contaminantes. Comúnmente al ser sistemas de alta energía debido a su gran área superficial, las nanopartículas deben ser estabilizadas con un agente químico o depositadas sobre un soporte para evitar la aglomeración, algunos de los soportes más utilizados son: TiO_2 , CeO_2 , SiO_2 , C , entre otros.

Las *NPAu* son uno de los materiales más estudiados y reportados en la literatura debido a la modificación de sus propiedades fisicoquímicas en función de su tamaño. Se estima que existen 87,000 artículos publicados desde 1996 [8] y cuyo número sigue en aumento. Su uso se remonta al siglo IV, cuando los Romanos fabricaron la famosa copa de Licurgo, la cual contiene nanopartículas de *Au* y *Ag* dentro del vidrio, estas le confieren características ópticas interesantes; si uno ve la copa con una fuente de luz que se encuentre dentro de ella, esta se observará de color rojo, pero si la fuente de luz se encuentra afuera, la copa se verá de color verde (Fig. 1); aunque no queda claro si los romanos eran conscientes de su existencia, es de mucha relevancia que pudieran trabajar este tipo de materiales, lo cual nos habla de un cierto desarrollo tecnológico dentro de su cultura [11, Sección 15.1].



Fig. 1. Copa de Licurgo [12].

Otro ejemplo ampliamente conocido es el de las *NPAu* de Faraday, quien las obtuvo accidentalmente al trabajar con luz y hojas para pan de *Au*; Faraday al tratar de hacer más delgadas las hojas utilizó medios químicos y se percató que al lavar las hojas, estas liberaban un fluido color rubí, el cual iba colectando y guardando para posteriormente experimentar

con él. Un dato sorprendente acerca de estos coloides es que han pasado 150 años y siguen siendo ópticamente activos. Actualmente se encuentran en el museo de Faraday en la Royal Institution (Fig. 2) [11, Sección 15.1] [13].



Fig. 2. Fotografía de las nanopartículas de Au de Faraday [13].

En tiempos modernos, las múltiples metodologías de síntesis han permitido la obtención de una gran gama de $NPAu$ que pueden ser utilizadas para diversas aplicaciones. Dependiendo de las condiciones se pueden variar los tamaños y geometrías de las partículas; por ejemplo, para un conjunto de condiciones específicas se pueden obtener nanopartículas cúbicas, decaédricas, tetraédricas, icosaédricas, octaédricas y/o formas como nanotubos y anillos esféricos (Fig. 3) [11, Pag. 542].

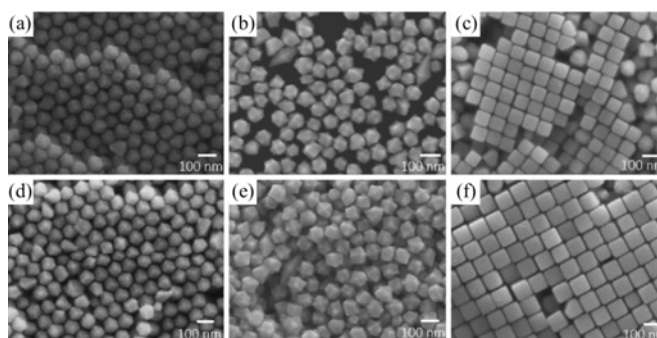


Fig. 3. Micrografías SEM de nanopartículas de Au : (a y d) dodecaedros rómbicos, (b y e) trisoctaedros, (c y f) cubos [14].

El gran abanico de tamaños, formas y metodologías de síntesis generan una gran cantidad de $NPAu$ con propiedades que pueden ser moduladas al cambiar alguno de los parámetros antes mencionados. Si bien existen una gran cantidad de propiedades que pueden presentar las $NPAu$ como gran superficie, resistencia mecánica, actividad óptica, actividad catalítica y naturaleza química [15], se considera que la resonancia plasmónica superficial localizada (también conocida como plasmón de superficie localizado) es una de las más importantes debido a su gran gama de aplicaciones. Cabe aclarar que el término resonancia plasmónica se puede atribuir a dos fenómenos diferentes, el primero, conocido como resonancia plasmónica superficial, se asocia al movimiento de una onda evanescente que se arrastra por la superficie de un metal, y el segundo, conocido como resonancia plasmónica superficial localizada, se relaciona con la oscilación de electrones de conducción dentro de una nanopartícula metálica [9, Pag. 45].

3.2.1. Plasmón de superficie localizado (PSL)

En general, los metales contienen electrones libres que no están ligados a un solo átomo y pueden moverse libremente por la estructura cristalina del metal, estos son los responsables de las principales propiedades de los metales, como la conductividad y la reflectividad óptica [9, Pag. 45]. Cuando el metal se encuentra en escala nanométrica, son estos mismos electrones los que le confieren ciertas propiedades. Un plasmón es una cuasipartícula bosónica resultante de la cuantización de las oscilaciones plasmáticas de la nube electrónica (plasma) con respecto a los iones positivos fijos en el metal debido a la interacción con una onda electromagnética en resonancia [16]. Por ello su energía puede estimarse como:

$$E_p = \hbar \sqrt{\frac{Ne}{m_e \epsilon_0}} \quad (1)$$

En donde E_p , es la energía del plasmón; \hbar , es la constante de Planck reducida ($h/2\pi$); N , es la densidad electrónica o densidad de los portadores de carga (m^{-3}); e , es la carga del electrón; m_e , es la masa del electrón; y ϵ_0 , es la permitividad en el vacío. Al observar la Ecuación 1 se hace evidente que está sigue la relación de Planck-Einstein en su forma angular:

$$E = \hbar \omega \quad (2)$$

Por lo que se puede deducir que:

$$\omega = \sqrt{\frac{Ne}{m_e \epsilon_0}} = \omega_p \quad (3)$$

Esta frecuencia (ω_p) es conocida como frecuencia plasmónica característica, cuando la luz irradiada llega con una frecuencia menor a la frecuencia plasmónica característica, los electrones apantallan el campo eléctrico y lo que observamos es que la luz se refleja, no obstante, cuando la luz irradiada llega con una frecuencia mayor a la frecuencia plasmónica característica, los electrones no se pueden mover con la suficiente velocidad para apantallar, por lo que la luz es transmitida en estos casos (Resonancia plasmónica superficial). La gran mayoría de metales son reflejantes en el visible debido a que su frecuencia plasmónica se encuentra en el ultravioleta.

Cuando el metal se encuentra en escala nanométrica, la resonancia de plasmón de superficie se vuelve localizada a causa de una oscilación coherente del plasma, es decir, no se genera una onda evanescente, esto es debido a que el plasma de electrones puede ser fácilmente polarizado por una onda electromagnética que tenga un tamaño superior al de la nanopartícula. Esta onda provoca que la nube de electrones se esté alineando continuamente con su parte eléctrica, lo que a su vez genera una fuerza restauradora contraria (E_{res}) al vector del campo eléctrico (E) (Fig. 4), cuando esta fuerza está sincronizada con la onda electromagnética, se habla de un estado de resonancia que solo se puede obtener a una frecuencia característica.

Se puede decir con base en lo anterior que la resonancia plasmónica superficial localizada (plasmón de superficie localizado) es una oscilación colectiva de electrones libres en un metal, la cual solo se produce a una frecuencia muy bien definida (ω_p) que depende del tamaño, la forma, el entorno, la composición y la distancia de separación entre partícula-partícula.

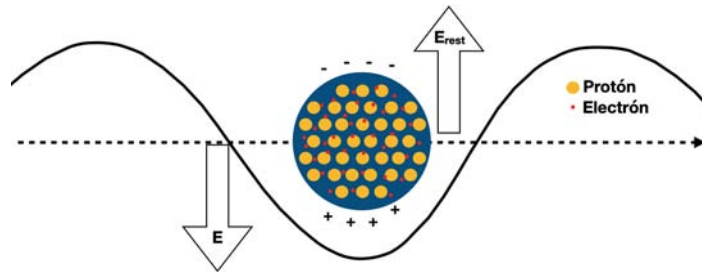


Fig. 4. Esquema de una nanopartícula en donde una onda electromagnética genera oscilaciones del plasma de electrones; E es el vector del campo eléctrico de la onda y E_{res} es el vector de la fuerza restauradora.

Uno de los primeros acercamientos matemáticos a este tipo de sistema fue realizado en 1908 por el físico alemán Gustav Mie [17, Cap. 6], quien resolvió las ecuaciones de Maxwell para describir la dispersión y la absorción de la luz en nanopartículas metálicas esféricas. La suposición inicial fue establecer que el tamaño de la nanopartícula (a) fuera inferior al tamaño de la longitud de onda ($a/\lambda < 0.1$); esta suposición eliminó la dependencia temporal de la función de onda del campo eléctrico y simplificó el cálculo [18]. Considerando lo anterior y solo cuando las oscilaciones dipolares de los electrones de conducción en la nanopartícula dan lugar a la sección transversal de extinción (C_{ext}) [17, Cap. 6], se tiene que:

$$C_{ext} = \frac{24\pi^2 R^3 \varepsilon_m^{3/2}}{\lambda} \frac{\varepsilon_i}{(\varepsilon_r + \chi \varepsilon_m)^2 + \varepsilon_i^2} \quad (4)$$

En donde C_{ext} , es la sección transversal de extinción, esta variable se puede utilizar para determinar la posición y forma del espectro de absorción ($A = \frac{NC_{ext}}{2.303} x$, N tiene el mismo significado que en la Ecuación 3, x es la longitud de la celda) [19]; ε_m es la constante dieléctrica del medio; $\varepsilon = \varepsilon_r + i\varepsilon_i$ es la constante dieléctrica compleja para el Au en escala macroscópica; R , es el radio de la partícula; λ , la longitud de onda; y χ , es un factor relacionado a la forma de la partícula. En el caso de que la partícula tenga forma esférica, esta variable toma el valor de 2. Cuando se cumple la condición $\varepsilon_r = -2\varepsilon_m$ (para partículas esféricas), se puede observar un pico de resonancia de plasmón superficial localizado, lo cual le confiere el color a las $NPAu$ [17, Cap. 6].

Cuando las $NPAu$ presentan tamaños inferiores a los 2.5 nm , el PSL sufre de un corrimiento al azul y un ensanchamiento de la curva; este fenómeno se presenta debido al desbordamiento de los electrones en la partícula, ya que en esas dimensiones las colisiones entre los electrones y la superficie de la partícula se vuelven importantes. Para $NPAu$ con tamaños más grandes, la interacción entre los electrones libres y ligados (electrones s y d respectivamente) está considerada dentro de la función dieléctrica del bulto [9, Cap. 3].

En la Tabla 1 [20] se muestran los máximos de absorción en UV-VIS para partículas de diferentes diámetros, junto con sus coeficientes de extinción molar; como se observa, a medida que aumenta el tamaño el máximo se recorre a valores más grandes (corrimiento al rojo) y aumenta su coeficiente de extinción.

Tabla 1: Máximos de absorción para partículas de diferentes diámetros junto con sus coeficientes de extinción molar.

Diámetro de la partícula (nm)	Máximo UV-VIS (nm)	Coefficiente de Extinción molar ($M^{-1} cm^{-1}$)
5	515-520	1.10×10^7
10	515-520	1.01×10^8
15	520	3.67×10^8
20	524	9.21×10^8
30	526	3.36×10^9
40	530	8.42×10^9
50	535	1.72×10^{10}
60	540	3.07×10^{10}
80	553	7.70×10^{10}
100	572	1.57×10^{11}

En el caso de nanopartículas que no son esféricas, se hace necesario un análisis diferente para obtener la sección transversal de extinción; por ejemplo, Richard Gans en 1912 realizó el análisis para partículas en forma de varilla (Fig. 8) y obtuvo la siguiente expresión [17, Cap. 6][19, 21]:

$$C_{ext} = \frac{2\pi V \varepsilon_m^{3/2}}{3\lambda} \sum_j \frac{(1/P_j^2) \varepsilon_i}{\left(\varepsilon_r + \frac{1-P_j}{P_j} \varepsilon_m\right)^2 + \varepsilon_i^2} \quad (5)$$

En donde V , es el volumen de la partícula y P_j es el factor de despolarización; debido a su forma, este tipo de nanopartículas pueden tener dos factores de despolarización, uno que depende del largo y otro que depende del ancho, por lo que pueden presentarse la división de los plasmones superficiales en dos modos (Fig. 5) [17, Cap. 6]. Los factores de despolarización para la longitud y el ancho son [21]:

$$P_{longitud} = \frac{1 - e^2}{e^2} \left[\frac{1}{2e} \ln \left(\frac{1 + e}{1 - e} \right) - 1 \right] \quad (6)$$

$$P_{ancho} = \frac{1 - P_{longitud}}{2} \quad (7)$$

En donde e es la elipticidad dada como:

$$e^2 = 1 - \left(\frac{longitud}{ancho} \right)^{-2} \quad (8)$$

La propiedad de poder presentar dos modos plasmónicos en las nanovarillas le dan la posibilidad de ser utilizadas en la nanomedicina como agentes de imagen de contraste o en la terapia fototérmica del cáncer, debido a la resonancia en el infrarrojo cercano [9, Cap. 10] [17, Cap.6].

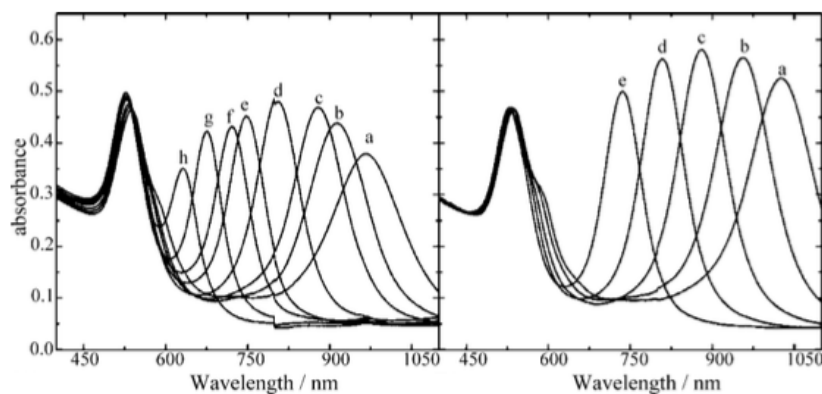


Fig. 5. Espectro UV-VIS-IR de nanovarillas de Au , en donde una de las dimensiones permaneció invariante [19].

Cuando las $NPAu$ son depositadas sobre algún sustrato, éstas siguen presentando una resonancia plasmónica superficial localizada a una cierta frecuencia; sin embargo, en estos sistemas el PSL depende de la distancia al sustrato y su naturaleza. La distribución de la carga oscilante en las $NPAu$ inducen cargas espejo dentro del sustrato y generan un acoplamiento; dependiendo de éste, el PSL puede ser modelado como un dipolo o un cuadrupolo. Cuando las $NPAu$ se encuentran cerca del sustrato, esto trae como consecuencia la presencia de un segundo pico y el desplazamiento al rojo del PSL [9, Cap. 3].

3.2.2. Propiedades catalíticas

Durante mucho tiempo se creía que el Au no podía ser utilizado como catalizador, durante pruebas con alambres y láminas se llegó a la conclusión que este metal solo podía catalizar ciertas reacciones a altas temperaturas; sin embargo, entre 1970 y 1980 se descubrió que las partículas con tamaños muy pequeños soportadas en óxidos de transición (como el TiO_2), mostraban actividad para la hidrogenación de alquenos y la oxidación de monóxido de carbono (CO) [9, Cap. 7].

Los estudios realizados han demostrado que la actividad catalítica de las $NPAu$ no se basa únicamente en el tamaño, si no en la cantidad de átomos de Au con bajo número de coordinación, es decir, todos los átomos presentes en esquinas y bordes, ya que es en estos lugares donde se llevan a cabo las reacciones. En el caso de las $NPAu$ soportadas, los átomos de Au adyacentes al soporte cumplen con un papel destacado en la catálisis, ya que en algunos casos el soporte tiene participación en el mecanismo de reacción [9, Cap. 7].

Todas estas cualidades de las $NPAu$ se deben a los fenómenos relativistas que determinan el comportamiento químico del metal (Sección 3.1), por ello es de esperarse que la actividad sea diferente si se le compara con otros metales como Cu y Ag . Para reacciones

con moléculas pequeñas (CO , H_2 , O_2 y H_2O) la actividad catalítica aumenta con $NPAu$ con tamaños menores a los 2.5 nm , mientras que para moléculas más grandes el tamaño es menos importante para la catálisis [9, Cap. 7].

3.2.3. Otras propiedades

Debido a sus aplicaciones tecnológicas, el PSL y la actividad catalítica son las propiedades más estudiadas en las $NPAu$; sin embargo, las propiedades magnéticas también tienen una gran atención en catálisis heterogénea y homogénea, biomedicina, fluidos magnéticos, imágenes por resonancia, recuperación del medio ambiente y almacenamiento de datos. Se ha reportado que esta propiedad solo aparece cuando las nanopartículas tienen un tamaño óptimo, en donde la distribución de la nube electrónica no es homogénea y genera la propiedad magnética (como se ha mencionado anteriormente), esta propiedad también depende de la metodología de síntesis y de los reactivos utilizados [15].

Las propiedades mecánicas como la dureza, la tensión, el modulo elástico, la deformación, la fricción y la adhesión, también pueden ser moduladas y cambian completamente al compararlas con sus homólogos en tamaño micro y macroscópico. La importancia de estudiarlas radica en sus posibles aplicaciones en áreas como la ingeniería de superficies, la nanofabricación y la tribología [15].

Otra de las propiedades de interés en las nanopartículas tiene que ver con su capacidad de generar calor mientras son irradiadas con luz, esta propiedad térmica es consecuencia de la gran capacidad de absorber fotones y de los rápidos procesos de relajación no radiativa, lo cual se traduce en generación de calor. El interés principal en esta propiedad se debe a diversas aplicaciones médicas, como las terapias fototérmicas [9, Pag. 75][15].

3.3. Aplicaciones catalíticas de las $NPAu$

Debido a la gran actividad de las $NPAu$ frente a diferentes reacciones en condiciones suaves y a bajas temperaturas, se ha considerado que estos materiales tienen la capacidad de reducir los costos de operación de algunas plantas químicas y aumentar la selectividad de las reacciones. En catálisis heterogénea las $NPAu$ pueden ser utilizadas para la remediación del aire, como catalizadores light-off en automóviles, como catalizadores para la oxidación de diésel, como purificadores de H_2 para celdas de combustible y como catalizadores para la oxidación de metanol en celdas de combustible de metanol directo. En todas estas aplicaciones, las $NPAu$ presentan un menor envenenamiento y una mayor resistencia y durabilidad al compararlas con otros materiales, por ello se espera que en un futuro este tipo de materiales sean los catalizadores comerciales de elección [10, Cap. 6]. Debido a su importancia en el sector ambiental, industrial y energético, en esta sección solo se discutirá su aplicación en la oxidación de monóxido de carbono (CO) y metanol (CH_3OH).

3.3.1. Oxidación de monóxido de carbono

La oxidación de monóxido de carbono (CO) es una de las reacciones más estudiadas en diferentes soportes, siendo el TiO_2 el que mejores resultados ha mostrado. La reacción se lleva a cabo en los átomos de Au con menor número de coordinación y adyacentes a la

superficie del TiO_2 . El mecanismo de reacción más aceptado es el de Mar-van Krevelen (Fig. 6), en el que el oxígeno de la red del TiO_2 oxida al CO adsorbido en la superficie del Au y genera CO_2 como producto, el cual se desorbe para dejar libre nuevamente el sitio activo. La vacante generada en la red del soporte se reconstituye por la oxidación del sitio con O_2 , lo que involucra un ciclo de reducción-oxidación en el soporte. Algunos estudios han concluido que los soportes con una actividad REDOX considerable, pueden mejorar el rendimiento de esta reacción [10, Cap. 6][22][23].

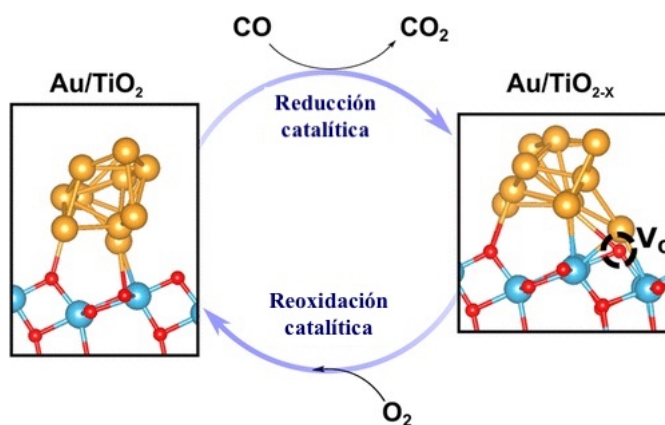


Fig. 6. Mecanismo de oxidación de CO Mar-van Krevelen [22].

Esta reacción se utiliza para la producción de campanas de escape para controlar la calidad del aire a baja temperatura, en máscaras antigás para eliminar CO , trazas de compuestos orgánicos volátiles y el ozono de espacios cerrados como oficinas, submarinos o incluso estaciones espaciales. En el caso de los escapes de incineradoras, se ha planteado el uso de Au/TiO_2 junto con otros metales para eliminar o contener contaminantes como dioxinas, hidrocarburos, óxidos de nitrógeno, CO y algunos derivados de aminas [10, Cap. 6].

3.3.2. Oxidación de metanol

Las celdas de combustible son dispositivos electroquímicos de gran interés debido a que convierten la energía química de un combustible simple en energía eléctrica en un solo paso y con una baja o nula emisión de contaminantes. Las celdas que utilizan metanol como combustible son llamadas celdas de combustible de metanol directo (DMFC, por sus siglas en inglés), este tipo de celdas utilizan como catalizadores nanopartículas de platino soportadas en Vulcan (Pt/C), el cual es un soporte de carbono poroso. La problemática en torno a estas tecnologías es el fácil envenenamiento del platino por CO y el cruce de combustible, lo que genera una baja en el rendimiento de la celda.

La ruta de electrooxidación del metanol en Pt se muestra en la Fig. 7, en donde se puede observar que para llegar al producto final (CO_2) se hace necesario el paso por distintos intermediarios. El mecanismo directo para oxidar el metanol a CO_2 no implica la formación de CO (secuencia de reacciones horizontales desde CH_3OH hasta CO_2 en la Fig. 7); sin embargo, el mecanismo indirecto puede formar CO como intermediario y posteriormente el CO_2 . La alta estabilidad del CO con respecto a los demás intermediarios hace que su

existencia sea posible en el ánodo de la celda, lo que conlleva a que los sitios activos de *Pt* sean envenenados con esta molécula [24].

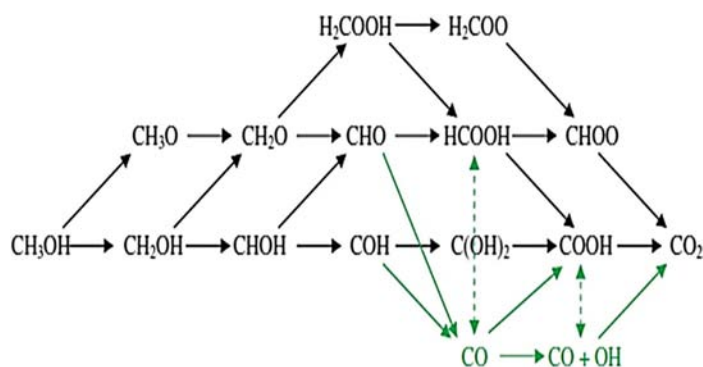


Fig. 7. Ruta de reacción para la electrooxidación de metanol y sus posibles intermediarios, la flechas negras muestran una ruta directa, las flechas verdes indican un mecanismo indirecto para la formación de CO_2 [24].

Se hace evidente que el uso de *NPAu* podría solucionar el problema de envenenamiento con CO , ya que como se mencionó anteriormente, las *NPAu* pueden oxidar la molécula a CO_2 y quedar libres nuevamente. Algunos materiales que han sido probados para esta reacción son: *NPAu* sintetizadas en una fase de agua/Polioxietileno (4) lauril éter/n-heptano [25], películas de 37.6 nm de *Au* obtenidas por depósito al vacío [26] y *NPAu* soportadas en Vulcan al 25 % m/m mediante una reducción rápida con KBH_4 [27]. En todos los casos se observan buenos resultados; sin embargo, se hace necesaria más investigación para poder sustituir en algún momento los materiales existentes de *Pt*.

3.4. Metodologías para la síntesis de *NPAu*

De forma general, las nanopartículas metálicas pueden ser sintetizadas utilizando los enfoques Top-Down y Bottom-up, o también conocidos como “de arriba hacia abajo” (enfoque descendente) y “de abajo hacia arriba” (enfoque ascendente). En el primer caso, se utiliza el material en escala macroscópica y se divide hasta llegar a la escala nanométrica, comúnmente este tipo de metodología involucra técnicas físicas como molienda, litografía por haz de electrones, manipulación por fuerza atómica y condensación en fase gaseosa o gas inerte, entre otras. El problema inherente con este enfoque es la gran distribución de formas y tamaños, y la contaminación del material. Por el otro lado, el segundo enfoque se centra en la construcción de las nanopartículas a partir de átomos y moléculas mediante técnicas químicas que mejoran el control del tamaño y forma, por ello este enfoque es más utilizado que el Top-down [8].

La importancia de tener diferentes metodologías de síntesis para un mismo material, se debe al hecho de que las propiedades de los nanomateriales además de depender del tamaño y forma, también dependen de la ruta de síntesis y de los reactivos utilizados. Las metodologías de síntesis deben ser controlables y robustas en la obtención de una gran gama de morfologías bien definidas para poder explotar al máximo las propiedades únicas de las nanopartículas.

La síntesis de $NPAu$ con enfoque ascendente puede llevarse a cabo mediante una vía electroquímica o mediante síntesis en fase gaseosa o líquida, esta última presenta muchas ventajas como el escalamiento de las reacciones, control de la forma y tamaño, y una mejor calidad. Las metodologías en fase líquida involucran el uso de agentes reductores y estabilizantes. Los primeros inician el proceso de nucleación mediante la reducción de los iones oro, mientras que los estabilizantes impiden la agregación o crecimiento de las partículas por la imposición de una fuerza repulsiva que controla el tamaño final y/o forma geométrica. Algunos ejemplos de reductores son: el ácido cítrico ($C_6H_8O_7$), el borohidruro de sodio ($NaBH_4$), el ácido oxálico ($C_2H_2O_4$), entre otros; mientras que algunos ejemplos de estabilizantes son: el citrato trisódico ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$), los tiolatos, ligantes de fósforo, polímeros, tensoactivos (como el CTAB), entre otros. El único problema al utilizar síntesis en fase líquida es que se tiene la limitante que para una determinada condición sintética se tiene un intervalo de tamaño estrecho, por lo que deben estudiarse plenamente las metodologías de síntesis en función del tamaño final que se quiera, la escala de la reacción y la funcionalidad de la superficie (morfología) [9, Cap. 5] [8].

Se considera que la síntesis de nanopartículas es altamente sensible a diferentes factores, la introducción (por muy pequeña) de un agente contaminante, puede afectar drásticamente el tamaño, forma o distribución de las nanopartículas, por ello se deben cuidar factores como la velocidad de agitación, la temperatura de reacción, el agente reductor y su proporción con el Au , la limpieza del material que se utiliza, etc. A continuación se presentan algunas de las metodologías de síntesis de $NPAu$ más utilizadas.

3.4.1. Síntesis con citrato (Método de Turkevich)

Este método publicado en 1951 por Turkevich et al. [8, 28][9, Cap. 5], consiste en utilizar $HAuCl_4$ como precursor y citrato trisódico ($C_6H_5Na_3O_7 \cdot 2H_2O$) como agente reductor y estabilizante, la formación de las nanopartículas involucra los siguientes cuatro pasos generales:

1. Formación de las nanopartículas. En este paso se inicia la reducción de los iones Au^{III} a una gran velocidad y se obtienen racimos de Au^0 con un tamaño de 1 a 2 nm .
2. Reducción continua y coalescencia. Durante esta etapa los iones siguen siendo reducidos a una velocidad menor que en el paso anterior, además, las nanopartículas no estabilizadas se someten a procesos de coalescencia para aumentar su tamaño y disminuir el número de nanopartículas, la cantidad de estas llega a un número constante cuando en promedio se alcanza un tamaño de 2.5 nm , al llegar a este punto, ya no se generan nuevas partículas y las existentes solo crecen en tamaño.
3. Crecimiento difusional. En este paso las partículas siguen creciendo debido a la difusión de átomos de Au reducidos, lo cual disminuye aún más la dispersión de tamaños; cuando las partículas alcanzan los 4 a 5 nm , los iones restantes se reducen rápidamente aumentando la velocidad de crecimiento en un 70 % a 80 %.
4. Finalización. En este punto las nanopartículas alcanzan el tamaño final y termina el proceso.

Aunque este método es ampliamente conocido, a lo largo de los años se han publicado algunas variantes del mismo, en estos trabajos se modifican principalmente la relación $HAuCl_4$ /citrato, pH y temperatura. En la Tabla 2 se muestra un resumen de algunos trabajos publicados que utilizan variantes de esta metodología, estos datos se presentan en orden descendente en función del tamaño de partícula.

Tabla 2: Resumen de algunos trabajos publicados que utilizan variantes del método de Turkevich, en todos los casos se utiliza H_2O como disolvente (se omite el et al. en todas las referencias).

$[HAuCl_4]$ /Volumen	$[Citrato]$ /Volumen	Tamaño promedio de $NPAu$	Referencia
5 mg/95 mL	1%/5 mL	20 nm	Turkevich [28]
0.01%/500 mL	1%/7.5 mL	18 nm	Grabar [29]
0.165 mM/149 mL	0.26 mM/1 mL	17.8 nm	Ojea [30]
50 mg/510 mL	180 mg*	17 nm	Hong [31]
0.2%/50 mL	1%/0.5 mL	16 nm	Frens [32]
0.24 mM/200 mL	0.34 M/0.94 mL	15 nm	Mine [33]
3×10^{-4} M/100 mL	0.17 M/706 mL	14.6 nm	Karpel [34]
1 mM/500 mL	38.8 mM/50 mL	13 nm	Storhoff [35]
1 mM/50 mL	38.8 mM/4 mL	11 nm	He [36]
1 mM/500 mL	38.8 mM/50 mL	10 nm	Huang [37]
5 mM/100 mL	125 mM/10 mL	5 nm	Sangamithirai [38]

* Se reporta solo la masa utilizada, para mayor información consulte la referencia.

En las síntesis reportadas por Turkevich et al. [28], Grabar et al. [29], Hong et al. [31], He et al. [36], Huang et al. [37], Sangamithirai et al. [38] y Frens et al. [32], calentaron la disolución de $HAuCl_4$ a ebullición con vigorosa agitación mecánica, durante 5 min, 70 s, 15 min, 20 min, 10 min, 15 min y 5 min, respectivamente; en algunos casos, se agregó el citrato al inicio y en otros casos a la mitad o al final, de forma semejante Storhoff et al., y Karpel et al. [34, 35], calentaron a ebullición durante 15 min y 20 min, pero en sus metodologías agregaron un sistema de reflujo durante toda la síntesis. Por su lado, Mine et al. [33] calentaron a 80 °C con agitación vigorosa hasta obtener el material final, mientras que Ojea et al. [30] calentaron la disolución de Au a 100 °C durante 20 min, además de que probaron el orden de adición de los reactivos y encontraron resultados diferentes.

3.4.2. Síntesis con borohidruro de sodio ($NaBH_4$)

Las metodologías que utilizan el $NaBH_4$ como agente reductor pueden dividirse en dos grandes grupos. El primer grupo considera todas aquellas síntesis que siguen el método de Turkevich, con el $NaBH_4$ como agente reductor para evitar el calentamiento de las disoluciones, y el segundo grupo son todas aquellas metodologías que utilizan una fase acuosa y una fase orgánica para la obtención de las nanopartículas (Método Brust-Schiffrin) [8][9, Cap. 5].

En el caso del método de Turkevich modificado con $NaBH_4$, en la Tabla 3 se presentan algunos ejemplos que se encuentran en orden descendente en función del tamaño de partícula. En todos los casos presentados, se agregan de forma secuencial el $HAuCl_4$, el citrato y finalmente el $NaBH_4$ con agitación constante.

Tabla 3: Resumen de trabajos publicados que utilizan el método de Turkevich modificado con $NaBH_4$, en todos los casos se utiliza H_2O como disolvente (se omite el et al. en todas las referencias).

$[HAuCl_4]/$ Volumen	$[NaBH_4]/$ Volumen	$[Citrato]/$ Volumen	Tamaño promedio de las $NPAu$	Referencia
0.25 mM/ 50 mL	0.25 %/ 0.5 mL que contiene 1 % de citrato	1 %/ 2 mL	19 nm	Zhao [39]
1 %/ 1 mL	0.075 %/ 1 mL en 38.8 mM de citrato	38.8 mM/ 2 mL	13 nm	Kalimuthu [40]
0.1 mM/ 100 mL	0.05 M/ 1 mL	0.15 mM/ No especificado	6 nm	Wang [41]

Por otra parte, el método de Brust-Schiffrin, se prefiere en mayor medida cuando se quieren sintetizar nanopartículas esféricas solubles en disolventes orgánicos y con tamaños inferiores a los 10 nm. Este método consiste en mezclar una disolución acuosa de $HAuCl_4$ con bromuro de tetraoctilamonio (TOAB) en tolueno, esta mezcla se agita hasta que toda la sal de oro se transfiere a la fase orgánica, una vez sucedido esto, se agrega dodecanotiol ($CH_3(CH_2)_{11}SH$) y $NaBH_4$ a la fase orgánica en forma secuencial; la mezcla se mantiene en agitación durante 3 h y posteriormente se separan las fases.

Las nanopartículas obtenidas quedan en la fase orgánica, la cual se puede procesar posteriormente en función del objetivo que se tenga. La formación de partículas con tamaños inferiores a los 10 nm se debe a la alta afinidad entre la superficie de las partículas de Au y los grupos tiol, siendo estos últimos los que controlan el tamaño. En la Tabla 4 se muestran

algunas condiciones de reacción publicadas que siguen el método de Brust-Schiffrin, los datos se encuentran en orden descendente en función del tamaño de partícula. En los ejemplos mostrados en la Tabla 4 se siguen diferentes pasos por lo que no es posible englobar todas las metodologías en una sola explicación.

Tabla 4: Resumen de trabajos publicados que utilizan variantes del método de Brust-Schiffrin (se omite el et al. en todas las referencias).

$[HAuCl_4]/$ Volumen	Otras sustancias	Tamaño promedio de las $NPAu$	Referencia
10 mM/ 1 mL	TOAB - 20 mg, $NaBH_4$ - 1 mg	10 nm	Praharaj [42]
4 mM/ 120 mL	TOAB - 5.5 g/240 mL, $NaBH_4$ - 0.8 g/50 mL, Clorobencenometanotiol - 0.32 g	3 – 4 nm	Kim [43]
0.64 mM	TOAB - 0.4 g, $NaBH_4$ - 0.4 M/25 mL, Trifenilfosfina - 0.58 g	2.8 nm	Dichello [44]
0.00518 M/ 160 mL	TOAB - 0.2 M/160 mL, $NaBH_4$ - 6.74×10^{-2} M/160 mL, 1-Hexanotiol - 0.016 M	2 nm	Razzaq [45]

3.4.3. Síntesis con otros agentes reductores y estabilizantes

Dentro de esta categoría se puede englobar casi cualquier metodología que no incluya las especies químicas mencionadas anteriormente. Por ejemplo, la metodología de crecimiento de semilla consiste en generar nanopartículas semilla con algún agente reductor y hacerlas crecer como varillas en un segundo paso; otro ejemplo, es la metodología del ácido ascórbico (Vitamina C), la cual utiliza este antioxidante como agente reductor, en particular esta metodología presenta una serie de ventajas ecológicas frente a otras sustancias, además de que se prefiere para $NPAu$ con aplicaciones médicas. Otras metodologías utilizan extractos de plantas como agentes reductores y estabilizantes; en cualquier caso, las cantidades, tiempos, reactivos y metodologías, son únicas para un tipo de nanopartícula con un tamaño y forma definido [8].

3.4.4. Síntesis por métodos electroquímicos

La síntesis por métodos electroquímicos se puede llevar a cabo sin la presencia de ningún agente reductor, ya que este método utiliza la corriente generada entre dos electrodos a los cuales se les aplica una diferencia de potencial para impulsar los procesos de reducción y oxidación en el electrolito soporte, los tamaños de las nanopartículas se controlan comúnmente ajustando la densidad de corriente en el sistema [9, Cap. 5]; por ejemplo, Zande et

al., reportaron la síntesis de nanovarillas de Au mediante electrodeposición de Au a partir de $HAuCl_4$, la longitud de las varillas se controló con el tiempo de depósito, mientras que su espesor fue función del diámetro de la plantilla nanoporosa utilizada (Fig. 8) [46].

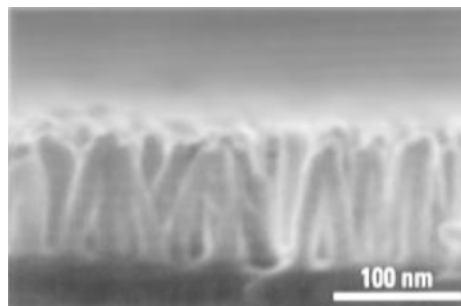


Fig. 8. Micrografía SEM de nanovarillas de Au [46].

3.4.5. Síntesis asistida por microondas

Durante las últimas décadas la síntesis asistida por microondas ha ido en aumento ya que este tipo de metodología ofrece tiempos cortos de síntesis, promueve la formación de nanomateriales, utiliza volúmenes muy pequeños de agua como medio de reacción (6 – 60 mL) y es posible trabajar en un gran intervalo de temperaturas y presiones (máx. 260 °C y 140 bar). Debido a lo anterior, este tipo de síntesis se ha implementado en la obtención de $NPAu$ para tratar de disminuir los costos de producción, no obstante, el uso de $HAuCl_4$ como precursor sigue manteniendo estos costos elevados.

Este tipo de síntesis se considera eficiente debido a que la radiación genera un calentamiento rápido y homogéneo, e incluso puede generar un sobrecalentamiento por encima del punto de ebullición del disolvente, lo cual promueve condiciones uniformes de nucleación y crecimiento [9, Cap. 5]; por ejemplo, Tsuji et al., reportaron en el 2007 la síntesis asistida por microondas de $NPAu$ con diferentes geometrías obtenidas mediante la reducción de $HAuCl_4$ en etilenglicol ($C_2H_6O_2$) y en presencia de polivinilpirrolidona (PVP), el control de la forma y tamaño se llevó a cabo modulando las condiciones de calentamiento y las concentraciones de los reactivos (Fig. 9) [47].

3.4.6. Resumen de metodologías de síntesis de $NPAu$

En la Fig. 10 se presenta de forma esquemática un resumen de las metodologías de síntesis descritas anteriormente, como se puede apreciar en todos los casos el precursor utilizado es el $HAuCl_4$.

El $HAuCl_4$ se utiliza ampliamente en la síntesis de $NPAu$ en fase líquida debido a la gran solubilidad de la sal en agua. Esta propiedad permite una distribución y disponibilidad homogénea del anión $AuCl_4^-$ durante la reacción de reducción y nucleación. El elevado costo de este reactivo es uno de los factores que limitan las aplicaciones de las $NPAu$ en diversos campos (\$165 USD/g, \$645 USD/5 g y \$2,610 USD/25 g, revisados en Aldrich en diciembre de 2022). Por ello la investigación de nuevas metodologías de síntesis y el uso de fuentes secundarias para su obtención son temas de relevancia actual.

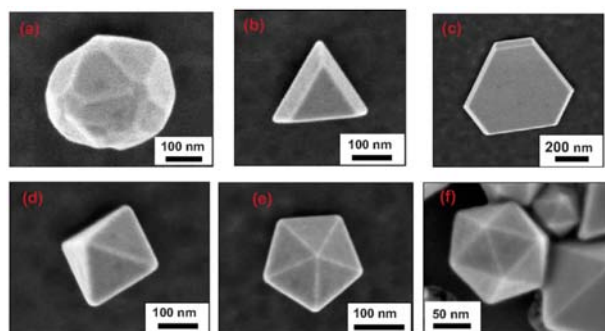


Fig. 9. Micrografías SEM de nanopartículas de *Au* preparadas mediante microondas con geometrías: (a) cuasi-esférica, (b) triangular, (c) hexagonal, (d) octaédrica, (e) decaédrica y (f) icosaédrica [47].

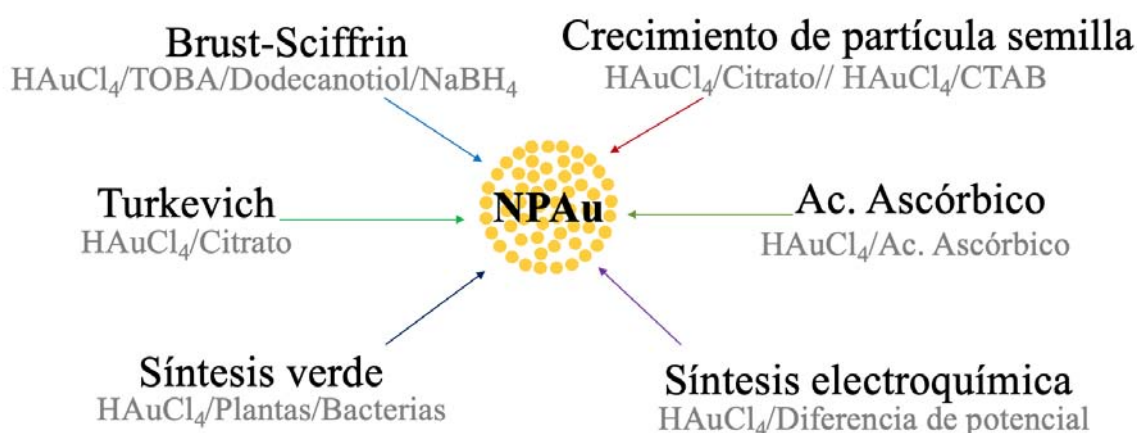


Fig. 10. Resumen esquemático de las metodologías de síntesis de *NP Au* revisadas en este trabajo.

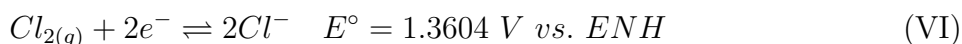
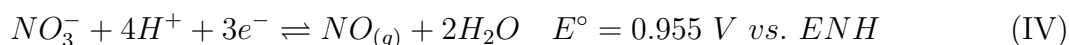
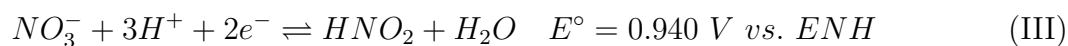
3.5. Metodologías para la síntesis del $HAuCl_4$

La metodología tradicional para la síntesis del $HAuCl_4$ consiste en tomar una cantidad de Au^0 y disolverlo en agua regia ($3HCl:HNO_3$), posteriormente la disolución pasa por un proceso de evaporación y reconstitución con HCl para eliminar el HNO_3 remanente, al terminar este proceso, finalmente se evapora la disolución al vacío y se obtienen los cristales de $HAuCl_4$ hidratados [8].

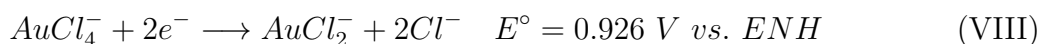
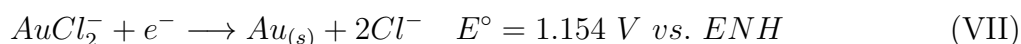
La razón del por qué la mezcla de HCl y HNO_3 puede disolver el Au , reside en la naturaleza de las reacciones que se llevan a cabo y sus potenciales estándar; para poder oxidar el Au a Au^I se necesita al menos un potencial de 1.690 V vs. ENH , una vez oxidado el Au y aplicando un potencial de 1.410 V vs. ENH , es posible llevar a cabo una segunda oxidación de Au^I a Au^{III} (reacciones I y II) [48].



Otra forma de lograr la oxidación es con un oxidante fuerte, es decir una entidad química que se encuentre en un potencial estándar superior al de las reacciones I y II, en los casos de HCl y HNO_3 , sus reacciones y potenciales son:



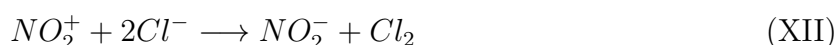
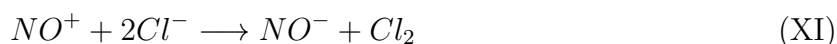
En las reacciones III, IV, V y VI, los posibles agentes oxidantes son el anión NO_3^- y la molécula de Cl_2 ; sin embargo, aunque ambos estuvieran presentes, la oxidación del Au no podría proceder desde el punto de vista termodinámico, debido a que sus potenciales estándar están por debajo del potencial estándar de la reacción I (la cual da inicio a la disolución del metal). Entonces, ¿qué es lo que promueve la disolución de Au^0 en agua regia?, Para poder llevar a cabo esta reacción se hace necesaria la presencia de un agente complejante, que en este caso sería el anión Cl^- ; al estar presente este anión, los potenciales estándar de las reacciones I y II se ven afectados y disminuyen su valor (reacciones VII y VIII), este efecto hace que el Au^0 sea más susceptible a oxidarse debido que al hacerlo pasaría a formar un complejo estable, que así mismo afectaría el equilibrio de la reacción hacia la formación de la especie oxidada de Au [48].



Con estos nuevos valores de potencial, la especie química capaz de oxidar al Au sería la molécula de Cl_2 , ya que su potencial estándar quedaría por arriba del potencial estándar de la reacción VII. No obstante, en el agua regia se da por hecho que ambos ácidos se encuentran disociados completamente, por lo cual no debería estar presente el Cl_2 , es decir, se tiene únicamente la presencia de las especies Cl^- , NO_3^- y H^+ . Masashi Hojo et al., 2015 [49] publicaron que es posible tener la presencia de Cl_2 en una mezcla de HCl y HNO_3 , siempre y cuando se lleven a cabo las siguientes reacciones [49]:

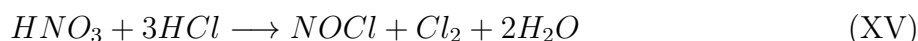
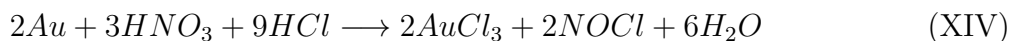
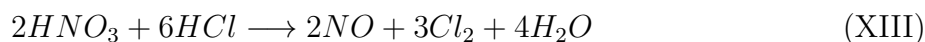


En las reacciones IX y X los oxidantes son los iones NO^+ y NO_2^+ , los cuales pueden oxidar al anión Cl^- para dar Cl_2 , como se muestra en las siguientes reacciones:



Con ello, se observa que la producción de Cl_2 para la oxidación de Au es factible y de hecho Masashi Hojo et al., 2015 [49] consideran que la producción de los oxidantes de las reacciones IX y X se puede llevar a cabo en disoluciones no concentradas.

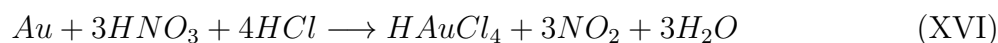
La anterior explicación no es para nada diferente al mecanismo propuesto por Herschlag 1941 y Jacobson 1959 [50, 51], en donde se proponen las siguientes reacciones:



Como se observa, al igual que en el caso de Masashi Hojo et al., 2015 [49], se hace necesaria la producción de los oxidantes Cl_2 y NO^+ , para la oxidación del Au .

Si bien el uso de agua regia es muy común en la síntesis de $HAuCl_4$, esta metodología no es la única; por ejemplo, Shirin R. King et al., 2015, proponen una metodología de síntesis en donde burbujan $Cl_{2(g)}$ en un matraz con agua y Au [52], se hace evidente que la especie oxidante en este sistema es el Cl_2 que al reaccionar con el Au forma Cl^- que a su vez contribuyen a la estabilización del Au^{III} .

Con base en todo lo anterior, la reacción global que se observa al disolver Au en agua regia es:



Cabe destacar que la coloración amarilla del agua regia, se debe a la formación de NO_x debido a algunas de las reacciones mencionadas anteriormente, por ello se dice que al perder la coloración el agua regia ya no es tan activa, por lo que se prefiere utilizar siempre una mezcla recién preparada.

En todos los casos anteriores, las reacciones inician con Au elemental, el cual se ha obtenido tradicionalmente de las minas; sin embargo, en épocas actuales este elemento puede obtenerse de basura electrónica (Fuentes secundarias) con buenos rendimientos. Un estudio realizado en 2021 por Shahjadi Hisan y Wen Li [53] concluyó que, desde el punto de vista ambiental, es mejor la obtención de 1 kg de oro a partir de fuentes secundarias con una eficiencia de recuperación y separación del 3 y 14 %, respectivamente, que un 1 kg de oro a partir de fuentes primarias. La obtención tradicional de oro consume una gran cantidad de recursos fósiles y tiene un fuerte impacto ambiental. Estos autores reportaron que al duplicar las eficiencias de recuperación y separación, no se observaba una gran diferencia en el impacto ambiental; sin embargo, sí puede existir un impacto en el ámbito económico, el cual debe ser estudiado a mayor profundidad.

Si se mejoran los rendimientos de recuperación y separación se estaría disminuyendo el impacto ambiental que estas actividades causan, por lo que se podrían mejorar los costos del $HAuCl_4$ para la síntesis de $NPAu$.

3.6. Basura electrónica

El desarrollo tecnológico que vivimos en la actualidad es el resultado de una gran cantidad de avances y descubrimientos ocurridos en el siglo XX , ya que durante este periodo pasamos del desarrollo de los transistores hasta la revolución computacional y digital de

nuestros tiempos [54]. Hoy en día es difícil encontrar un área en la que no se encuentren dispositivos electrónicos alrededor, y lo que aún es más impactante, es que algunos procesos ya no puedan subsistir sin la presencia de estos dispositivos. ¿Pero esta dependencia es realmente el problema? Si bien los dispositivos electrónicos cumplen con su propósito, el diseño y actualización de los mismos se rige más por cuestiones económicas, ya que los fabricantes a lo largo del siglo pasado descubrieron que al darles un tiempo de vida limitado, las personas comprarían más, ya sea para reemplazarlos o actualizarlos (obsolescencia programada).

Los electrónicos están compuestos por tablillas electrónicas (Fig. 11) en las cuales se colocan los componentes electrónicos, y aunque su reciclado parece una tarea sencilla, de hecho existe una gran diversidad de componentes (de ahí la complejidad de reciclarlos). Tan solo en una tablilla se pueden encontrar componentes como resistencias, transistores, fusibles, inductores, diodos, pantallas, capacitores electrolíticos y cerámicos, circuitos integrados, entre otros. Cada uno de estos es fabricado con distintos materiales; por ejemplo, en el caso de las resistencias se pueden encontrar elementos como *Cu*, *Pb*, *Ni*, *Cr* y *Sb*, además de plásticos y aislantes térmicos; otro ejemplo es el caso de los capacitores, los cuales se fabrican con elementos como *Pb*, *Al*, *Ta*, *Nb*, además de diversos polímeros. Como se observa el hecho de que se tengan distintos componentes electrónicos en una misma tablilla complica su reciclado, ya que en muchos casos todos los componentes se trituran y mezclan.

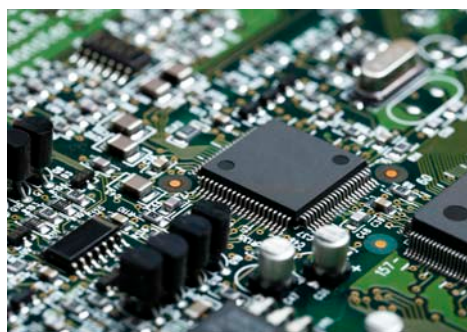


Fig. 11. Fotografía de una sección de una tablilla electrónica [55].

La basura electrónica son todos aquellos residuos provenientes de dispositivos dañados u obsoletos que utilicen energía eléctrica y/o contengan componentes electrónicos dentro de su diseño; el problema actual en torno a la acumulación de estos residuos, está en el hecho de que la mayor parte de ellos no son reciclados dentro de una industria formal, lo que trae como consecuencia que gran parte de estos sean depositados en vertederos abiertos o cuerpos de agua y contaminen el medio ambiente. Tan solo en 2019 se generaron aproximadamente 53.6 millones de toneladas métricas de este tipo de residuos y desde el 2014 esta cifra ha ido creciendo en casi 2 millones de toneladas métricas por año, si se considera un aumento constante, para el 2030 se generarán 74 millones de toneladas métricas de basura electrónica, esto sin contar las cantidades acumuladas año tras año [56].

Los problemas de salud y ambientales relacionados con la acumulación y propagación de estos residuos cubre una gran gama de escenarios; en el aspecto ambiental el vertido y el reciclado informal son las dos principales causas de contaminación. Por un lado, cuando este tipo de residuos son depositados en vertederos abiertos, las condiciones ambientales pueden

provocar la liberación de diversas sustancias como *Hg*, *Cd*, *Pb*, *Ni*, *Sb*, químicos tóxicos como éteres difenílicos polibromados (PBDE, utilizados como retardantes de flama), policlorobifenilos (PCB) y plásticos; por el otro lado, el reciclado informal conlleva a la liberación de una gran cantidad de sustancias contaminantes debido a la quema de estos residuos, durante estas prácticas se liberan dioxinas, furanos, hidrocarburos aromáticos policíclicos (HAP), hidrocarburos aromáticos polihalogenados (PHAH) y cloruro de hidrógeno (*HCl*), entre otros. La liberación asistida o no, conlleva a que todos estos compuestos se propaguen por diferentes vías, contaminando suelo, aire y agua [1, 2].

Una vez contaminados todos o algunos de los niveles antes mencionados, los riesgos a la salud se vuelven potencialmente peligrosos ya que muchas de estas sustancias no pueden ser eliminadas y se bioacumulan en el suelo, en el agua, en los cultivos y en los animales, posteriormente estas sustancias pueden introducirse por diferentes medios a las poblaciones aledañas y absorberse por ingestión o por contacto directo, además, los compuestos que son liberados en el aire, pueden viajar a través de las corrientes naturales y absorberse por vías respiratorias. Las consecuencias a la salud dependen fuertemente de la cantidad, la vía de absorción y el tipo de contaminante, por ejemplo, el *Pb* que se encuentra en televisores, monitores de computadora, baterías y lámparas, puede causar daños en el sistema nervioso, sanguíneo y reproductivo de los adultos, mientras que los niños pueden desarrollar anemia, daño renal, neurotoxicidad crónica y un deterioro intelectual. Otro caso es el de los contaminantes orgánicos persistentes (COP), los cuales se utilizan como retardantes de flama en placas de circuito, carcasas de plástico, cables, transformadores, motores eléctricos, teléfonos móviles, conectores, entre otros; estos contaminantes se bioacumulan en el medio ambiente y su larga exposición puede conducir a un deterioro del aprendizaje y las funciones de la memoria, además, pueden interferir con los sistemas de hormonas tiroideas y estrogénicas. Otro ejemplo es el mercurio, el cual se encuentra en dispositivos de iluminación para pantallas planas, tubos de rayos catódicos, termostatos, sensores, monitores y lámparas fluorescentes; la presencia de este metal puede dañar el cerebro, el sistema nervioso central, afectar el desarrollo neuroconductual de los niños (metilmercurio), causar anemia, daño renal y neurotoxicidad crónica. [1, 2, 56].

Mejorar los sistemas de recolección podría ser una buena idea para impedir que los residuos electrónicos terminen en vertederos o cuerpos de agua; sin embargo, también es necesaria una política pública a nivel federal, estatal y municipal que se encuentre en armonía con las políticas internacionales, esto con la finalidad de que todos estos residuos lleguen a una industria formal donde puedan ser procesados correctamente con metodologías de bajo impacto ambiental.

Debido a la gran gama de componentes electrónicos y materiales con los cuales están hechos, el presente proyecto se enfocará en el aprovechamiento del *Au* contenido en los procesadores Intel Pentium 4 de computadoras obsoletas.

3.7. Procesadores

Un procesador es básicamente un circuito integrado que cumple con el procesamiento de operaciones en una computadora, comúnmente estos circuitos son colocados sobre una

matriz de rejilla de pines o PGA (Pin Grid Array) y en algunos modelos en una variante llamada LGA (Land Grid Array), las cuales son interfaces de conexión a nivel físico (Fig. 12). La diferencia más notable entre ambas interfaces es la presencia de pines de conexión en la primera y pistas de contacto en la segunda.

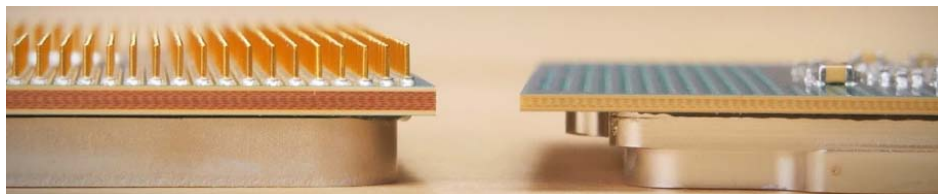


Fig. 12. Fotografía lateral de procesadores: a la izquierda PGA y a la derecha LGA [57].

Los procesadores se obtienen al desmantelar los CPU's obsoletos, por cada equipo se obtiene un procesador, el cual se almacena en los centros de tratamiento físico y posteriormente se envía para su reciclaje. Los equipos de computo como los ordenadores personales, portátiles y notebooks representan un tercio de la cantidad total mundial de residuos electrónicos y se espera que con los años esta cifra aumente debido a la obsolescencia programada y a la constante actualización de software y hardware [56, 58]. En función del fabricante y del modelo, se pueden encontrar procesadores con diferentes materiales, dimensiones y tamaños de pines o pistas, no obstante, todos ellos contienen *Au* en las bases donde se lleva a cabo la conexión física.

Actualmente, estas piezas se reciclan de forma industrial por pirometalurgia, hidrometalurgia y de forma urbana (reciclado artesanal). El objetivo en todos los casos es el de extraer el *Au* y *Cu* contenido en los pines o pistas mediante la digestión ácida o fundición de todo el procesador, dejando de lado a los demás metales presentes (principalmente *Pb*, *Sn*, *Ni* y *Fe*).

3.7.1. Procesador Intel Pentium 4 (IP4)

La familia de procesadores Intel Pentium 4 (IP4) fue la séptima generación de procesadores lanzados por la marca Intel en el 2000 y fabricados hasta el 2008. Fueron introducidos al mercado con una interfase física del tipo PGA con 478 pines y frecuencias de 2 a 3.4 *GHz* (Fig. 13). Este tipo de procesadores sustituyeron a todos aquellos fabricados desde 1995, debido a que presentaban una nueva arquitectura conocida como NetBurst con 42 millones de transistores.

Un procesador IP4 está conformado por dos partes principales, la primera parte es el procesador o dado del procesador, el cual está fabricado con *Si* y una mezcla de metales, y la segunda parte es la matriz de rejilla de pines (PGA), que a su vez está constituida por un sustrato de resina reforzada con fibra, en el cual están soportados el disipador integrado de *Cu* niquelado, los pines de conexión de *Cu* niquelado ($2 \mu\text{m}$ de *Ni*) recubiertos con $0.2 \mu\text{m}$ de *Au* y los componentes (Fig. 13) [59]. Considerando una altura de 1.73 mm de la capa de *Au*, se estima que cada pin contiene $6.68 \mu\text{g}$ de *Au*, es decir 3.19 mg por procesador [59]. Con una masa promedio de 20 g por procesador, en una tonelada de procesadores se podrían extraer 159.5 g de *Au*, lo cual es 483.3 veces más grande que la cantidad que se podía obtener en el

2006 en una tonelada de material de la mina Peñasquito [60]. De hecho la basura electrónica es considerada la segunda fuente de *Au* después de la producción minera, y representa una cuarta parte del suministro anual de *Au* [10, pág. 6], esto considerando que no toda la basura electrónica es reciclada.

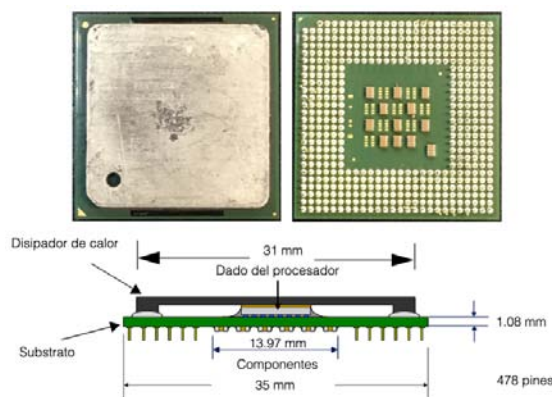


Fig. 13. Fotografía y diagrama de un procesador Intel Pentium 4 [59].

3.8. Procesos de reciclaje

De manera general, existen dos vías de reciclado de basura electrónica: la informal y la formal. El reciclado informal o mejor conocido como reciclaje artesanal, consiste en la clasificación manual, desmontaje y la quema a cielo abierto de la basura electrónica para recuperar principalmente *Au* y *Cu*, ya que estos dos determinan la viabilidad del proceso; normalmente esta recuperación se lleva a cabo sin medidas de seguridad, sin los aditamentos necesarios y sin consideraciones ambientales. Las personas dedicadas a recuperar estos metales obtienen el *Au* a partir de los contactos eléctricos presentes principalmente en las tablas electrónicas y el *Cu* a partir de componentes ricos en este metal, como bobinas y transformadores. Una vez pretratados los residuos, llevan a cabo la lixiviación de los metales con agua regia, H_2SO_4 y/o HNO_3 y posteriormente recuperan los metales por diversas metodologías; por ejemplo, la recuperación del *Au* se lleva a cabo mediante la reducción con $Na_2S_2O_5$ (metabisulfito de sodio) o mediante cementación con *Zn* (Método Merrill-Crowe), la cual permite la refinación del metal mediante la fundición de la amalgama de *Au*; en el caso del *Cu* se utiliza normalmente la cementación con limaduras de *Fe* para producir una matriz de *Cu* impura que pueda ser vendida como chatarra [2]. Aunque estas metodologías son ampliamente utilizadas, los procesos que se llevan a cabo muchas veces dependen de la infraestructura que se tenga a la mano, la cual puede variar desde lo primitivo hasta lo más avanzado. Como se mencionó en la sección 3.6, este tipo de prácticas trae consigo graves consecuencias ambientales, por ello es urgente controlar y supervisar estas operaciones informales en pro de la salud y el medio ambiente.

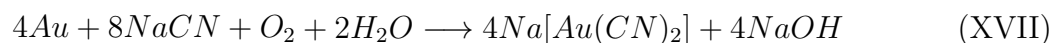
Por otro lado, el reciclado formal se lleva a cabo por un conjunto de industrias públicas o privadas dedicadas a la extracción y purificación de ciertos materiales presentes en los residuos electrónicos, éstas utilizan procesos hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos o combinados dependiendo del tipo de residuo o del material que se quiera extraer y/o purificar. Para poder

llevar a cabo los procesos, la basura electrónica se debe clasificar y enviar a alguna de estas industrias para ser procesada; no obstante, la cantidad de basura electrónica que se recicla es muy inferior a la cantidad de basura que se genera anualmente. Por ejemplo, en el 2019 solo se recicló el 17.4% de la basura electrónica generada en el año, lo que implicó que el 82.6% de los residuos terminaran en flujos no documentados, es decir vertidos, almacenados o reciclados de forma informal [56].

Si bien existe un debate sobre cuál proceso de reciclado es mejor o cuál es menos perjudicial para el medio ambiente, sigue siendo necesaria su implementación a falta de nuevas metodologías de reciclado. A continuación se da una breve descripción de ambos procesos.

3.8.1. Proceso Hidrometalúrgico

Este proceso es ampliamente utilizado para la recuperación de metales básicos y preciosos, y consiste en la disolución de las partes metálicas en un agente lixivante, el cual puede ser agua regia, H_2SO_4 , HCl , $NaClO$, mezcla sulfonítrica (H_2SO_4 y HNO_3), disolventes orgánicos, haluros, tiosulfatos, tiourea, cianuro, compuestos quelantes (EDTA, DTPA, NTA, oxalatos) y algunos cloruros ($FeCl_2$ y $CuCl_2$); una vez en disolución, el metal de interés es recuperado mediante precipitación, electrorefinación, absorción, cementación, extracción líquido-líquido con disolventes orgánicos o intercambio iónico; por ejemplo, en el caso de la extracción de metales preciosos como el Au y la Ag se utiliza como lixivante $NaCN$, ya que con este tipo de compuesto se obtienen metales con una alta calidad debido a que la reacción con el cianuro conduce a la formación de complejos estables de dicianoaurato y dicianoargentato (Reacciones XVII y XVIII); sin embargo, aún se discute su uso debido a su alta toxicidad y posibles daños al medio ambiente [3, 61].



Entre las desventajas presentes en los procesos hidrometalúrgicos que limitan su aplicación, se encuentran el uso de grandes volúmenes de disoluciones, alta peligrosidad en muchos de los lixivantes (por lo que se deben utilizar estrictas normas de seguridad), metodologías no optimizadas, grandes cantidades de agua regia cuando se utiliza como lixivante (relación 1:20 entre los metales y el lixivante [2]), además de grandes riesgos a la salud por la posible contaminación de ríos y mares por los residuos generados [3].

3.8.2. Proceso Pirometalúrgico

El proceso pirometalúrgico se ha convertido con los años en un proceso convencional para recuperar metales no ferrosos y preciosos, este consiste en la incineración y fundición de los residuos para generar lingotes de Cu mezclado con metales preciosos y lingotes de Pb mezclado con metales básicos y especiales (Fig. 14). Al igual que en el caso anterior, previo a la incineración y fundición, se hace necesaria la clasificación, desprendimiento y trituración de la basura electrónica; una vez formados los lingotes, estos son enviados a otros procesos donde son purificados mediante metodologías combinadas. En general este tipo de proceso se considera eficiente debido a que utiliza los plásticos contenidos en los residuos para generar energía, el problema inherente en este proceso, es que al utilizar los plásticos contenidos e incinerarlos, se genera la emisión de sustancias nocivas como las ya mencionadas en la sección

3.6, además, al generar este tipo de sustancias se hace necesaria una infraestructura especial para su captura y procesamiento, lo cual aumenta exorbitantemente el costo de reciclado [2].



Fig. 14. Fotografía de una industria pirometalúrgica [62].

Entre las desventajas presentes en los procesos pirometalúrgicos, se encuentran la nula recuperación de plásticos, la pérdida de Fe y Al en la escoria, bajo control del proceso de fundición y la formación de dioxinas, furanos, metales volátiles (como Hg) y polvo que pueden ser liberados en el medio ambiente [3, 61].

3.8.3. Procesos biometalúrgicos

Debido a los problemas expuestos anteriormente, durante los últimos años se ha propuesto el uso de procesos biometalúrgicos, los cuales consisten en utilizar microorganismos para llevar a cabo biosorción y/o biolixiviación. En el primer caso, se produce una interacción físico-química entre los microorganismos (algas, bacterias, hongos y/o levaduras) y los iones en solución, esto sucede debido a que los microorganismos pueden acumular activamente metales pesados y metales preciosos, los cuales pueden ser recuperados de forma selectiva posteriormente. En el segundo caso, los microorganismos tienen la capacidad de convertir los compuestos sólidos en elementos solubles y extraíbles para su recuperación. En ambos casos, se tienen muchas ventajas al compararlos con los procesos mencionados anteriormente; sin embargo, debido a su baja eficiencia y largos tiempos de separación, aún se prefieren los procesos tradicionales [3, 61].

3.9. Marco general

Las $NPAu$ son materiales con una gran diversidad de aplicaciones tecnológicas en distintos campos, su uso comercial se encuentra limitado debido a su precio. Para obtener $NPAu$ se pueden utilizar una gran cantidad de metodologías con las cuales se pueden modular las propiedades de estos materiales, en la mayoría de los casos se utiliza el $HAuCl_4$ como precursor de las nanopartículas. Este reactivo es ampliamente utilizado debido a su gran solubilidad en agua; sin embargo, su elevado costo es en parte una de las limitantes para la comercialización de las $NPAu$. Para poder sintetizar $HAuCl_4$ se necesita de un agente complejante, un agente oxidante y Au elemental. Tradicionalmente, el Au se obtiene de

fuentes primarias (minas) y se procesa por distintos métodos; estudios recientes sugieren que la obtención de este elemento a partir de fuentes secundarias, podría ayudar a disminuir el impacto ambiental y el costo de producción; sin embargo, los procesos de reciclado siguen sin considerar factores como el tamaño y forma de los metales. Se han reportado estudios en donde nanomateriales de ZnO y TiO_2 , pueden disolverse en medios más suaves y con velocidades de disolución mayores a las de sus homólogos en escala macroscópica [63-65]. Con esto en mente, se podrían diseñar nuevos métodos de reciclado que involucren las propiedades, tamaños y formas de los metales en la basura electrónica y no únicamente sus propiedades químicas, con ello se podrían abrir nuevos campos de investigación de nanomateriales, como por ejemplo: la “Hidronanometalurgia” o la “hidrometalurgia de baja dimensión”, la cual estaría dedicada a la extracción y recuperación de metales en escala nanométrica. En el caso específico del oro, se tiene la idea de que no importa su tamaño y/o forma siempre necesitará las mismas condiciones de lixiviación para oxidarlo; lo cual no es necesariamente un hecho.

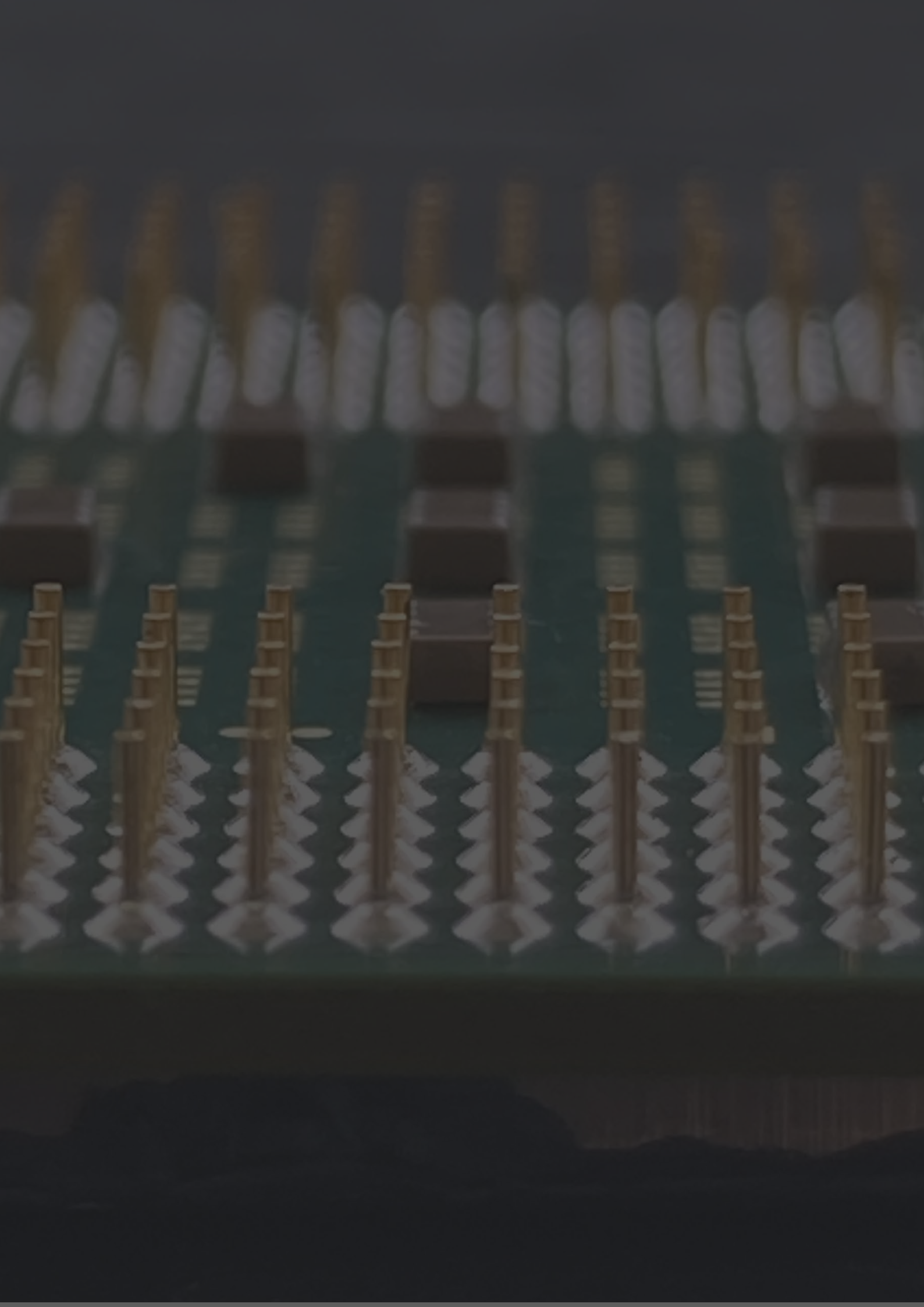
INTEL®
PENTIUM®4
1.8GHZ/256K/498/1.75V
CL5VJ COSTA RICA
3238A644-0717



4. Justificación

La obtención de oro a partir de fuentes secundarias se ha vuelto un tema de interés mundial, los procesos de reciclaje actuales solo se basan en las propiedades químicas de este metal para separarlo de matrices complejas (lixiviados y/o lingotes) y no consideran que el tamaño y forma pueden modificar las propiedades químicas del metal, lo cual es más evidente cuando el oro tiene una escala nanométrica.

Debido a la miniaturización de la basura electrónica, cada día sera más común tener componentes electrónicos que tengan espesores de μm o incluso nm , por ello se hace necesario replantear las condiciones de disolución del oro presente en la basura electrónica. Este cambio en las metodologías de separación, supone una disminución del impacto ambiental, un decremento del costo de producción y la obtención de productos fáciles de extraer y purificar. Al reducir los costos y al obtener sustancias con la pureza adecuada, fue posible obtener $NPAu$ con valor agregado para aplicaciones ambientales, energéticas e industriales.



5. Hipótesis

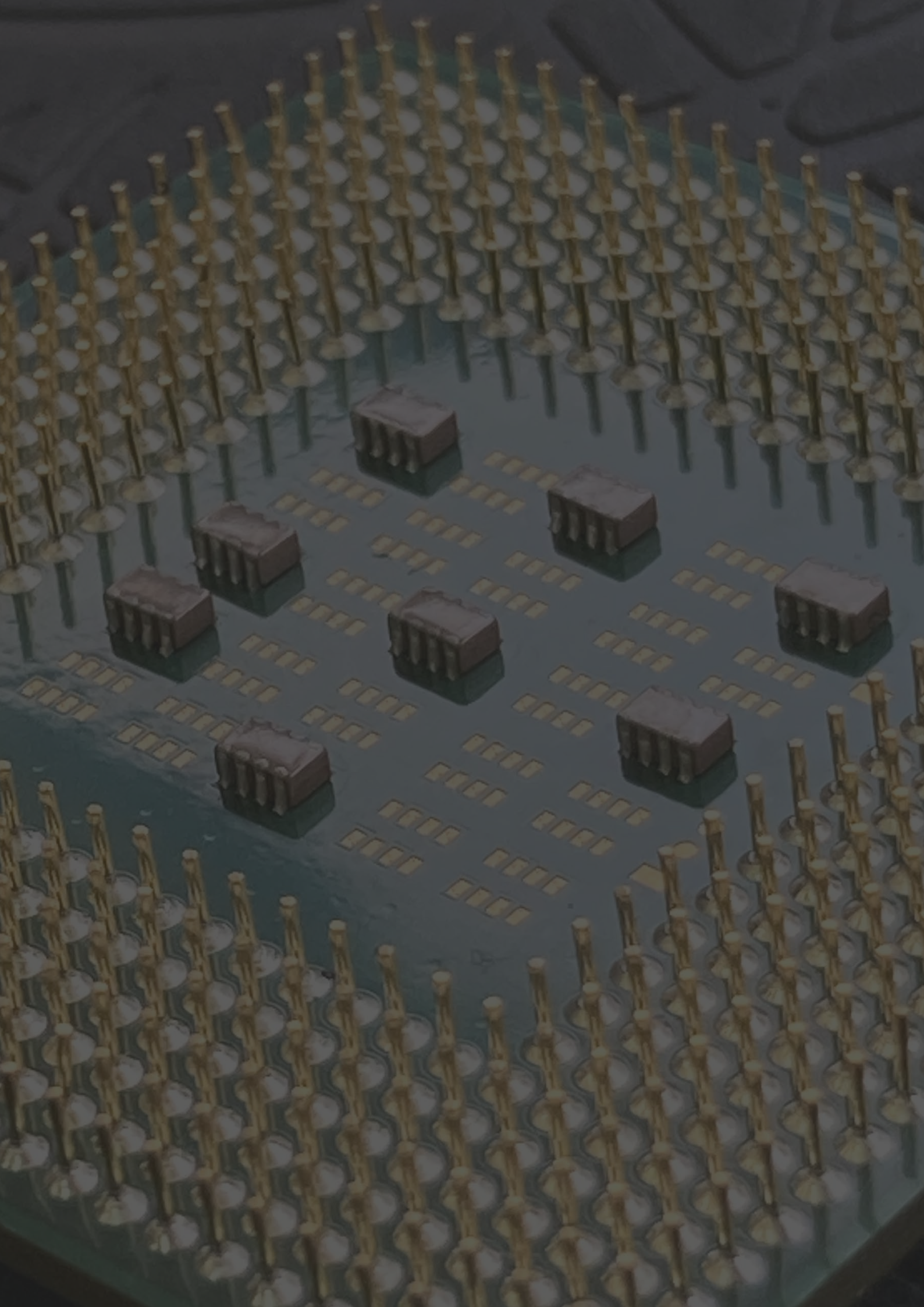
Las láminas de oro recuperadas de la superficie de los pines de procesadores pueden ser utilizadas como reactivo en la obtención de ácido tetracloroáurico ($HAuCl_4$), el cual se puede aprovechar para la síntesis de $NPAu$ con aplicaciones catalíticas. La implementación de esta nueva metodología disminuirá el costo de producción de estos nanomateriales.

6. Objetivo general

Recuperar el oro presente en la superficie de los pines de procesadores con una metodología eficiente y sintetizar nanopartículas de *Au* con tamaños iguales o inferiores a los 20 *nm*.

7. Objetivos específicos

- Caracterizar los pines recolectados mediante Espectroscopía de Rayos X de Energía Dispersiva (EDS) y mediante Espectroscopía de Emisión Atómica con fuente de Plasma de acoplamiento inductivo generado por Microondas con detector óptico (MP-AES).
- Desarrollar una metodología físico/química eficiente para separar los distintos elementos presentes en un procesador mediante el pretratamiento de la basura electrónica y posterior disolución de metales.
- Sintetizar $HAuCl_4$ a partir de las capas superficiales de *Au* mediante microondas y calentamiento tradicional.
- Caracterizar mediante Espectroscopía UV-VIS el $HAuCl_4$ sintetizado.
- Sintetizar nanopartículas de oro a partir del $HAuCl_4$ por el método de Turkevich y Depósito-Precipitación con Urea (DPU).
- Caracterizar las nanopartículas mediante Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) y de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM), EDS, Voltamperometría Cíclica (VC), Difracción de Rayos X (XDR), Reducción a Temperatura Programada (TPR) y Espectroscopía UV-VIS.
- Evaluar la actividad catalítica de las nanopartículas en la oxidación de monóxido de carbono, mediante la evaluación in-situ con reactor de flujo acoplado a un cromatógrafo de gases.



8. Metodología experimental

La metodología experimental del presente proyecto involucró cinco etapas generales:

1. Recolección y caracterización de las muestras.
2. Separación y caracterización de las capas superficiales.
3. Síntesis y caracterización de $HAuCl_4$.
4. Síntesis y caracterización de $NPAu$.
5. Oxidación de monóxido de carbono.

8.1. Recolección y caracterización de las muestras

8.1.1. Recolección

Durante esta etapa se recolectaron procesadores Intel Pentium 4 de cualquier frecuencia, en centros de reciclaje físico dentro de la ciudad de México y se almacenaron en el laboratorio hasta su uso.

8.1.2. Caracterización por EDS, Mapeo elemental y MP-AES

Los procesadores recolectados del centro de reciclaje fueron sometidos a un proceso de lavado y desarme, como resultado se obtuvieron las tres partes principales del procesador: (I) el disipador de calor, (II) la tablilla y (III) los pines (Fig. 15). Los pines obtenidos se caracterizaron por Espectroscopia de Rayos X de Energía dispersiva (EDS) y mapeo elemental, ambas pruebas se realizaron en un Microscopio electrónico de barrido modelo 5600LV de la marca JEOL. Por otra parte, se recolectaron 478 pines y se caracterizaron mediante Espectroscopia de Emisión Atómica con Plasma de Microondas (MP-AES); la prueba se realizó en un Espectrómetro de Emisión Atómica MP-AES 420 (Marca Agilent) con Horno de microondas (Multi Wave PRO de Anton Paar).

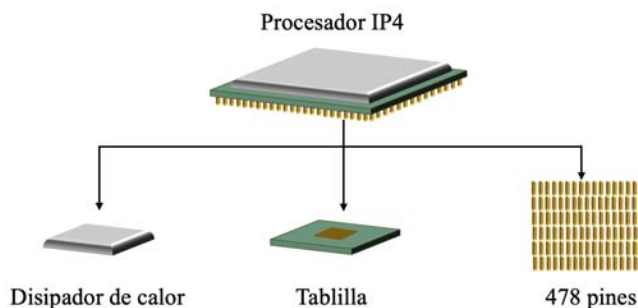


Fig. 15. Esquema de las partes obtenidas al desarmar un procesador.

El análisis por EDS se realizó en la base, el recubrimiento y el cuerpo interno de los pines. Para la base, la preparación de muestra consistió en sumergir los pines en alcohol isopropílico ($\geq 99.5\%$, Meyer) y colocarlos durante 15 min en un sonicador (Cole-Parmer, Modelo 08895-21), posteriormente se tomaron algunos de ellos y se llevó a cabo el estudio. Para analizar el recubrimiento, se utilizó una zona de la capa externa de un pin obtenida mediante una digestión ácida con HNO_3 (pureza: $69 \pm 1\%$, Meyer). Mientras que para analizar el cuerpo interno, se colocaron cuatro pines sobre un portamuestras con tintura de plata y se dejó secar por 2 h para posteriormente agregar una segunda capa que se dejó secar durante 24 h . Una vez pasado este tiempo, con una lija 2000 y agua, se empezó a desgastar la superficie del portamuestras hasta poder observar el interior de los pines (Fig. 16), posteriormente se realizó el EDS de la parte central.



Fig. 16. Fotografías del proceso de preparación de muestra, de izquierda a derecha: muestra soportada y cubierta con tintura de plata en el portamuestra; imagen obtenida con un microscopio después de iniciar el devastado; y muestra observada por microscopio al finalizar la preparación de la muestra.

Para el análisis de MP-AES se tomaron 478 pines de un procesador y se disolvieron en 10 mL de agua regia recién preparada ($3HCl:HNO_3$, ambos reactivos Meyer con purezas de 37.25 ± 0.75 y $69 \pm 1\%$, respectivamente). Una vez preparada la muestra se envió al laboratorio correspondiente para la cuantificación de Au , Cu , Ni , Fe , Pb y Sn .

8.2. Separación y caracterización de las capas superficiales de Au

8.2.1. Separación de las capas superficiales de Au

La separación de las capas superficiales de *Au* se llevó a cabo mediante la digestión ácida con HNO_3 , utilizando el arreglo experimental mostrado en la Fig. 17.

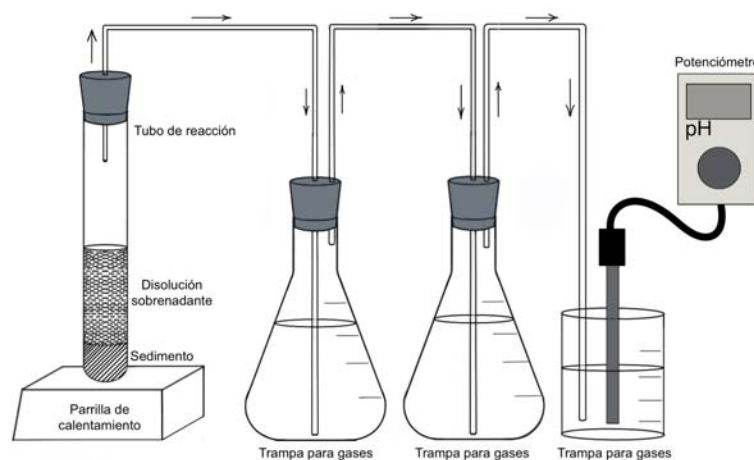
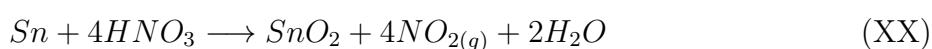


Fig. 17. Diseño experimental para la separación de las laminas de Au de los pines de los procesadores empleados.

En dicho arreglo el tubo de reacción fue colocado sobre una parrilla de calentamiento con agitación magnética (Cole-Parmer, Modelo JZ-03407-10) a $80\text{ }^{\circ}\text{C}$, dentro de este se introdujeron los pines, una barra de agitación magnética y el HNO_3 . Las reacciones que se llevaron a cabo dentro del tubo fueron:

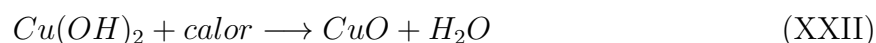
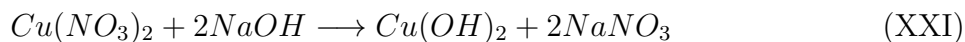


En todos los casos la cantidad de HNO_3 utilizada se estimó con base en la reacción XIX, suponiendo que las muestras estaban hechas completamente de *Cu*. Los gases producidos fueron colectados en tres trampas de H_2O_2 (29.0 – 32.0 % V/V, High Purity) al 50 % V/V [66]. Para asegurar que las trampas de gases funcionaran correctamente, se monitoreó el pH de la última trampa durante toda la reacción, además, se midió el valor de pH de cada trampa al inicio y al final de la reacción.

Se realizó la separación de las capas de *Au* de tres lotes compuestos con los pines de tres procesadores IP4. Las masas de los pines utilizados para los Lotes 1, 2 y 3 fueron de $2.5119 \pm 0.0004\text{ g}$, $2.5392 \pm 0.0004\text{ g}$ y $2.6118 \pm 0.0002\text{ g}$, respectivamente; considerando esta información y con base en la Reacción XIX, se calcularon los volúmenes necesarios de HNO_3 para cada lote, los cuales fueron 9.56 mL, 9.67 mL y 9.94 mL, respectivamente.

Para poder cuantificar la cantidad de *Cu*, se recurrió a la formación del *CuO* a partir del $Cu(OH)_2$ mediante la adición de $NaOH$ a la disolución de $Cu(NO_3)_2$, de acuerdo con

las reacciones XXI y XXII. En el caso del Sn , no fue necesario hacer ninguna otra reacción, ya que el SnO_2 se pudo separar de la disolución inicial por filtración. Al finalizar, todos los productos fueron pesados.



8.2.2. Caracterización del CuO , SnO_2 y de las capas superficiales de Au

Las capas superficiales y los productos obtenidos en la Sección 8.2.1 fueron caracterizados por Difracción de Rayos X (DRX), el experimento se llevó a cabo en un Difractómetro de Rayos X, Modelo D8 Advance Davinci, configuración Theta-Theta de la marca Bruker AXS, con un tiempo de “vuelo” de 30 min. Una vez obtenidos los resultados, se llevó a cabo la indexación y se estimó el ancho de las primeras señales de las capas superficiales mediante el uso del software Fityk [67]. En el caso del CuO y del SnO_2 , se realizó una caracterización morfológica mediante SEM en un equipo Hitachi FE-SEM S-5500 integrado con un espectrómetro de Rayos X de Energía Dispersiva Bruker Quantax 200 para análisis elemental.

8.3. Síntesis y caracterización de $HAuCl_4$

8.3.1. Síntesis asistida por microondas

El estudio de las condiciones de disolución de los recubrimientos de Au se realizó mediante la síntesis asistida por microondas del $HAuCl_4$. Para ello, se calcularon las cantidades mínimas de HCl y HNO_3 necesarias para disolver las láminas de Au recuperadas en la Sección 8.2. Considerando el espesor de los recubrimientos reportado por Intel (200 nm) [59] y los volúmenes de ácidos calculados, se plantearon las condiciones de reacción mostradas en la Tabla 5. Los valores iniciales de temperatura, tiempo de la rampa inicial, duración de la síntesis, tiempo de enfriamiento, volumen del disolvente, agitación, potencia y presión máx., se establecieron con base en las características del reactor de microondas (Anton Paar Synthos 3000). A cada síntesis se le asignó una etiqueta y se realizó por triplicado.

Tabla 5: Condiciones experimentales de las síntesis asistida por microondas.

Etiqueta	Medio de reacción
1 %	10 mL de HCl al 1 % V/V + 50 μ L de HNO_3 + 2 mg de Au
5 %	10 mL de HCl al 5 % V/V + 50 μ L de HNO_3 + 2 mg de Au
10 %	10 mL de HCl al 10 % V/V + 50 μ L de HNO_3 + 2 mg de Au

Temperatura de síntesis: 125 °C, Rampa inicial: 20 min, Tiempo de síntesis: 15 min, Rampa de enfriamiento: 30 min, Agitación: Sí, Potencia: 600 W, Presión máxima: 60 bar.

En todas las síntesis, la parte experimental consistió en colocar el medio de reacción, un agitador magnético y los recubrimientos de Au en un tubo de reacción de politetrafluoroetileno (PTFE) con chaqueta de presión, se introdujo el programa de calentamiento en el

software y se colocó el tubo cerrado dentro del carrusel del equipo para iniciar la reacción (Fig. 18).



Fig. 18. De izquierda a derecha: tubo de reacción con chaqueta de presión, carrusel y reactor de microondas.

8.3.2. Caracterización por UV-VIS de las disoluciones al 1 %, 5 % y 10 %

Todas las disoluciones obtenidas en la Sección 8.3.1 se caracterizaron a partir de una curva de calibración de $HAuCl_4$ (99.9 %, Sigma Aldrich), la cual fue medida mediante UV-VIS en un equipo Varian modelo Cary 5E. Los cálculos de la curva se muestran en el Anexo 12.2.

8.3.3. Síntesis tradicional

Para determinar los efectos de las microondas en la síntesis del $HAuCl_4$, se decidió hacer una síntesis por duplicado (Etiquetas: 1.1 y 1.2) con las condiciones de la síntesis etiquetada como 10 % (Tabla 5), cambiando únicamente el sistema de calentamiento, y omitiendo los tiempos de la rampa inicial y de enfriamiento. Por lo que las condiciones utilizadas fueron: Temperatura de síntesis: 125 °C, Tiempo de síntesis: 30 min, Medio de reacción: 10 mL de HCl al 10 % V/V + 50 μ L de HNO_3 + 2 mg de Au y Agitación: 800 rpm.

La parte experimental se llevó a cabo introduciendo el medio de reacción, un agitador magnético y el Au en un tubo de vidrio de borosilicato, el cual posteriormente se cerró con un tapón y se colocó sobre la parrilla de calentamiento.

8.3.4. Caracterización UV-VIS y MP-AES de las disoluciones 1.1 y 1.2

Las disoluciones obtenidas en la Sección 8.3.3 también fueron caracterizadas mediante UV-VIS utilizando una curva de calibración. Los cálculos se muestran de igual forma en el Anexo 12.2. Además, dichas disoluciones fueron analizadas con MP-AES para determinar la concentración de Au , Ni , Fe , y Cu .

8.3.5. Caracterización electroquímica de las disoluciones 1.1 y 1.2

Las disoluciones obtenidas en la Sección 8.3.3 se caracterizaron mediante Voltamperometría Cíclica (VC) utilizando una celda de 3 electrodos compuesta por: (1) Electrodo de

referencia de Calomel Saturado, (2) Electrodo de trabajo de Carbón vítreo y (3) Electrodo auxiliar de Grafito. La ventana de trabajo se estableció entre -0.27 y 1.1 V vs ECS a una velocidad de barrido de 50 mV s^{-1} . Para poder interpretar dichos resultados, se realizaron 3 experimentos de VC en donde se observó el efecto de la concentración de distintas sales en el perfil del HAuCl_4 1mM (99.9 %, Sigma Aldrich). En el primer caso se agregaron 7 alícuotas de $200 \mu\text{L}$ de una disolución 1 mM de $\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$ (98 %, Fisher Scientific), en el segundo caso se agregaron 2 alícuotas de $200 \mu\text{L}$ de una disolución 1 mM de $\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (90 – 100 %, Mallinckrodt Baker) y en el último caso se agregaron 5 alícuotas de $200 \mu\text{L}$ y posteriormente 14 alícuotas de 0.5 mL de $\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$ (97 %, Sigma-Aldrich). Previo a cada adición se realizaron 15 voltamperogramas cíclicos en todos los casos.

8.4. Síntesis y caracterización de las NPAu

8.4.1. Método de Turkevich

NPAu a partir de recubrimientos de Au

La síntesis de las NPAu a partir de los recubrimientos de Au de procesadores se llevó a cabo de la siguiente manera: de un lote de 3 procesadores se separaron los recubrimientos con la metodología descrita en la Sección 8.2.1, los recubrimientos obtenidos se sonicaron en HNO_3 y se dejaron en reposo durante 24 h, posteriormente se lavaron y se hicieron reaccionar con las condiciones descritas en la Sección 8.3.3. La disolución obtenida se evaporó y reconstituyó con agua desionizada (H_2O_{DI}) tres veces y al final el volumen se aforó a 10 mL ($[\text{HAuCl}_{4\text{Teo}} = 1 \text{ mM}]$). Para la síntesis de las NPAu se tomó una alícuota de 5 mL de la disolución y se llevó a ebullición, una vez alcanzada la temperatura se agregaron 0.5 mL de una disolución 38 mM de citrato de sodio (100.1 %, J.T. Baker, $\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$) y se dejó en agitación hasta observar el cambio a un color vino. Al enfriarse la disolución coloidal se filtró con un papel de $7 \mu\text{m}$ (Grado 52 Whatman).

NPAu a partir del reactivo de Aldrich

Para comparar las NPAu obtenidas de los procesadores se realizó una síntesis a partir del HAuCl_4 de Aldrich. La síntesis se realizó con 250 mL de una disolución 1 mM de HAuCl_4 , la cual se calentó a ebullición y se agregaron 25 mL de una disolución 38 mM de citrato de sodio. El sistema se dejó en agitación hasta observar el cambio a un color vino. Al enfriarse la disolución se filtró con un papel filtro cuantitativo Whatman grado 52.

8.4.2. Caracterización por UV-VIS SEM y TEM de las NPAu de Aldrich y de los recubrimientos de Au

Para ambos lotes de nanopartículas se realizó la identificación del PSL mediante UV-VIS utilizando las disoluciones de citrato de sodio como blancos. La caracterización estructural se llevo a cabo mediante Microscopía Electrónica de Transmisión de Alta Resolución (HRTEM) en un equipo Jeol modelo JEM2010 FEG, mientras que para la distribución de tamaño se recurrió a la Microscopía Electrónica de Barrido (SEM) en un equipo Jeol modelo 5600LV, en ambos lotes se muestrearon 510 partículas con la ayuda del software ImageJ [68], en donde se midieron dos distancias (largo y ancho) y el área de las nanopartículas. Para el análisis microestructural se recurrió al software DigitalMicrograph (Gatan Inc.). Los pasos que se

siguieron para el análisis fueron los siguientes: (1) se obtuvieron las transformadas de Fourier de los planos de interés, (2) se aplicó una máscara a las señales asociadas a los planos, (3) se obtuvo la transformada de Fourier Inversa de dichos planos y (4) se calcularon las distancias interplanares promediando 10 picos en el histograma del software.

8.4.3. Método de Depósito-Precipitación con Urea (DPU)

Síntesis del Au/TiO_2 a partir de los recubrimientos de Au

Para la síntesis se obtuvieron 20.7 mg de capas superficiales de Au, las cuales se disolvieron en 25 mL de HCl al 10% V/V + 125 μ L de HNO₃ a 100 °C. La disolución resultante se evaporó casi a sequedad y se colocó dentro de un desecador al vacío por un día; posteriormente los cristales obtenidos se disolvieron en 25 mL de H₂O_{DI}, y mediante una curva de calibración, se determinó que la concentración después de la cristalización fue de 3.82 x 10⁻³ M. Una vez conocida la concentración del HAuCl₄ se colocó en un reactor de vidrio junto con 0.5621 g de urea y 0.5949 g de TiO₂ (Degussa P25, previamente secado a 100 °C por 24 h), el reactor se calentó a 80 °C y se mantuvo así durante 16 h. Pasado el tiempo de reacción, se separó el sólido por centrifugación a 10,500 rpm por 5 min y posteriormente se lavó con H₂O_{DI} en una proporción de 100 mL por cada gramo de TiO₂, este procedimiento se repitió 4 veces; al final el sólido se secó al vacío por 2 h a 80 °C. Las cantidades utilizadas en la síntesis se calcularon para obtener una carga de Au del 3%.

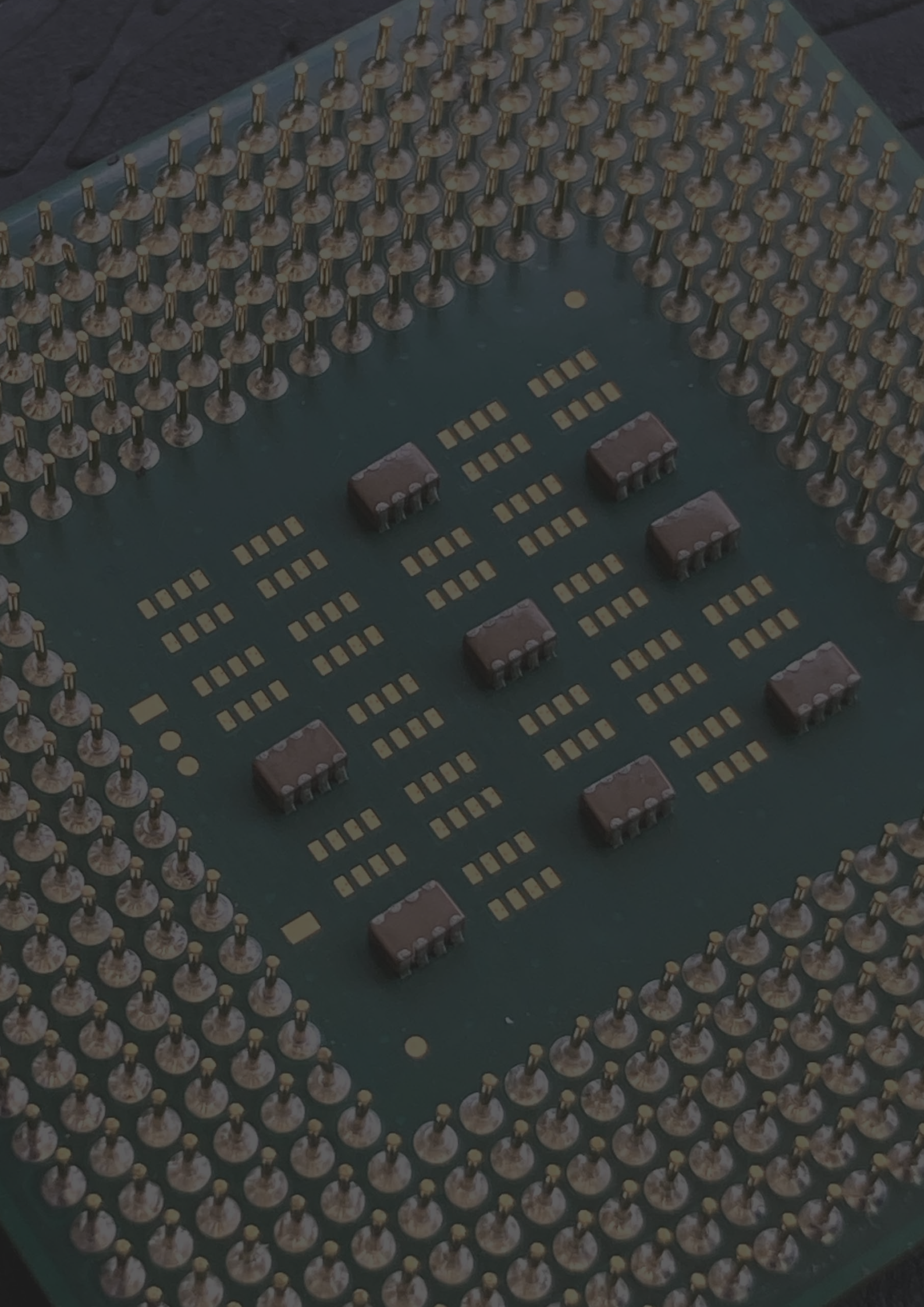
8.4.4. Caracterización por TEM, SEM, TPR, UV-VIS y DRX del Au/TiO_2

El Au/TiO_2 fue caracterizado por TEM, SEM, Reducción a Temperatura Programada (TPR), UV-VIS y DRX. En el análisis por DRX se utilizó una muestra activada previamente con H₂ a 300 °C y se realizó un refinamiento de Rietveld en GSAS. En el software, los parámetros de refinamiento de las fases de anatasa y rutilo se calcularon en el siguiente orden: (1) el fondo (tipo 1) y el factor de escala; (2) los parámetros de red; (3) las fracciones de las fases; (4) los parámetros del perfil (tipo 2); y (5) las posiciones y coeficientes térmicos; posteriormente se repitió el procedimiento agregando la fase de oro. Para el estudio de TPR se utilizó una masa de 0.0504 g, la cual se introdujo en un equipo MicroActive AutoChem II en donde se estableció una rampa de calentamiento 10 °C/min en presencia de H₂. En el caso del UV-VIS, se obtuvieron los espectros de absorbancia en presencia de H₂ a diferentes temperaturas (21 - 300 °C cada 10 °C); y en el caso de TEM y SEM, se obtuvieron las micrografías necesarias para el análisis microestructural y de distribución de tamaño siguiendo la metodología descrita en la Sección 8.4.2. Debido a que no se realizó la misma síntesis con el reactivo de Aldrich, los resultados se compararon con lo reportado en la literatura.

8.5. Oxidación de monóxido de carbono con Au/TiO_2

La reacción de oxidación de CO fue estudiada en un micro reactor de flujo a presión atmosférica (In-situ Research RIG-150 Cat Characterization Syntem) a diferentes temperaturas (-5 a 300 °C). Para ello se activaron 40 mg del catalizador con 40 mL/min de H₂, calentando el sistema a una velocidad de 2 °C/min hasta alcanzar los 300 °C. Para estudiar la oxidación se utilizó una mezcla de gases de CO, O₂ y N₂ (1 % V/V de CO, 1 % V/V de O₂ y 98 % V/V de N₂), los cuales se suministraron con una velocidad de flujo de 100

mL/min y una velocidad de calentamiento de 2 °C/min hasta alcanzar los 300 °C o el 100 % de conversión de *CO*. Las cantidades de *CO* y *CO*₂ fueron cuantificadas mediante un cromatografo de gases Agilent Technologies 6890*N* equipado con un detector FID, un metanizador y una columna HP Plot Q.



9. Resultados y análisis de resultados

9.1. Recolección y caracterización de las muestras

9.1.1. Recolección

Durante los primeros 6 meses se llevó a cabo la recolección de muestras en un centro de reciclado físico ubicado en calle Norte 66 8025, Colonia Salvador Díaz Mirón, Alcaldía G.A.M., C.P. 07400, Ciudad de México. El centro se encuentra a cargo del Sr. Roberto A. y la Srta. Elizabeth A., en él se lleva a cabo el desarmado de residuos sólidos y su clasificación por metales. En total se recolectaron 50 procesadores Intel Pentium 4 de diferentes frecuencias, los cuales fueron lavados con agua y jabón, y almacenados en el laboratorio hasta su uso.

9.1.2. Caracterización por SEM, EDS, Mapeo elemental y MP-AES de los pines

Mapeo del cuerpo interno

En la Fig. 19 se muestran las micrografías SEM de uno de los pines previamente preparados, como se indicó en la Sección 8.1.2. En las imágenes se observa con diferentes ampliificaciones, el interior de un pin, el cual es un sólido homogéneo, que en sus bordes presenta una pequeña capa superficial de Au de apenas algunos micrómetros de espesor. Debido a la naturaleza de la técnica y al tamaño de la muestra, no fue posible determinar experimentalmente el espesor de esta capa.

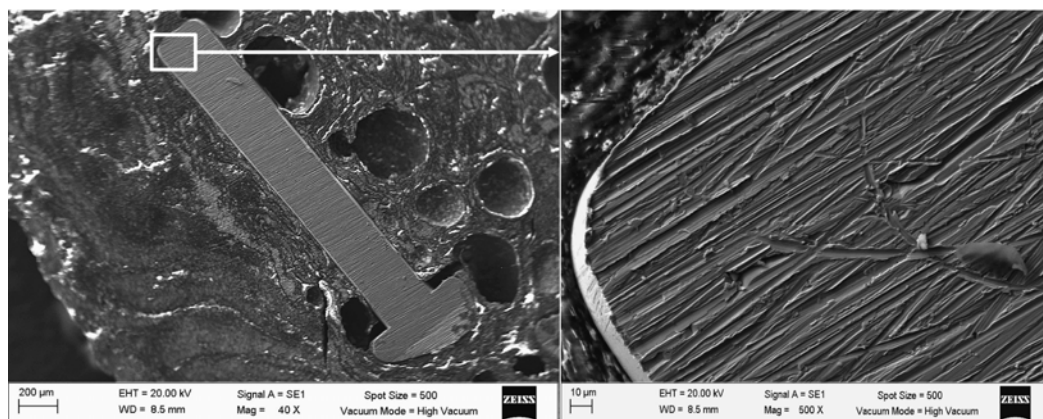


Fig. 19. Micrografías SEM del cuerpo interno de un pin del procesador Intel Pentium 4.

En la Fig. 20 se presenta el mapeo elemental de una zona del cuerpo interno del pin. Como se puede observar, el cuerpo está compuesto por una mezcla homogénea de Cu/Fe (mapas rojo y azul), mientras que en la zona cercana a la capa superficial se puede observar la presencia de Ni (mapa morado); estos resultados nos indican que los pines contienen un niquelado entre el cuerpo interno y la capa externa. La presencia de Fe y Cu en el cuerpo interior era de esperarse, ya que los pines presentaban magnetismo y reaccionaban con HNO_3 para producir una disolución de color azul, relacionada con la presencia de los iones Cu^{II} . Estos resultados coinciden parcialmente con la ficha técnica del fabricante, ya que se reporta la presencia de Au , Ni y Cu ; sin embargo, no se menciona nada acerca del Fe [59].

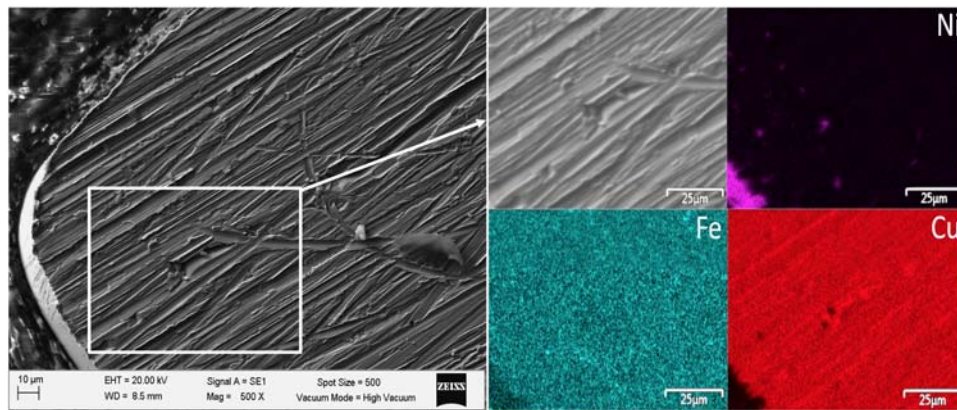


Fig. 20. Mapeo elemental de la zona marcada en el cuadro blanco del interior del pin.

Mapeo de la base y superficie

En la Fig. 21 se muestra una micrografía SEM de la base del pin, en donde se realizó el análisis químico. Los resultados obtenidos mostraron que esta sección está compuesta únicamente de Sn , lo cual indica el uso de una soldadura libre de plomo en la fabricación de los procesadores.

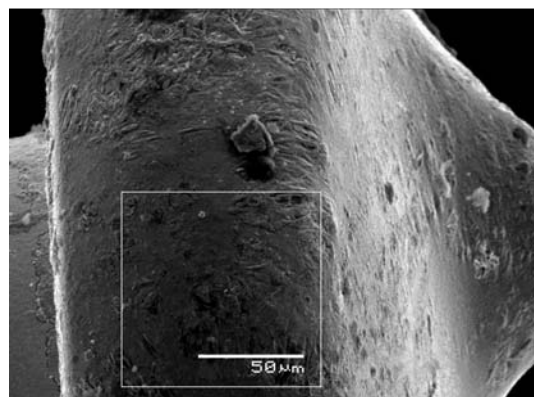


Fig. 21. Mapeo elemental de la zona marcada en el cuadro blanco de la base del pin.

En la Fig. 22 se muestra el mapeo elemental de una sección de la capa superficial del pin, en donde solo se detectaron señales asociadas a Au y unas cuantas relacionadas a otros elementos como Fe , Cu y Sn que se quedaron como residuos del proceso de separación.

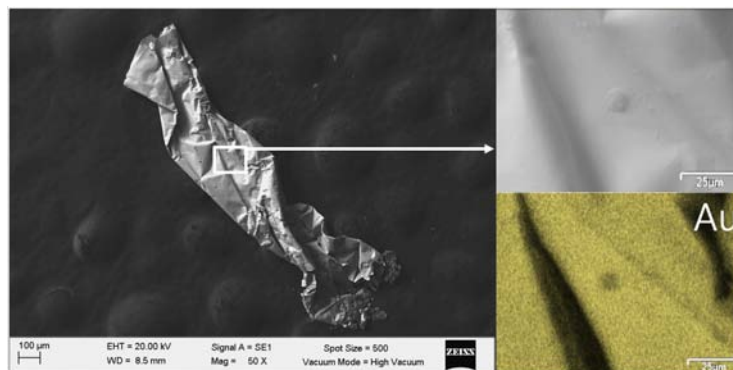


Fig. 22. Mapeo elemental de la zona marcada en el cuadro blanco de una capa superficial.

Composición química de los pines (EDS y MP-AES)

En la Fig. 23 se muestran los resultados de la composición química de los pines obtenidos por EDS y MP-AES. Los resultados por EDS del cuerpo interno fueron obtenidos de tres zonas de adquisición (parte superior, media y baja de la Figura 19 izquierda), los resultados muestran que el pin contiene 96.05 % de *Cu*, 1.72 % de *Ni* y 2.34 % de *Fe*, estos resultados son muy parecidos a los de MP-AES, en donde se obtuvo 94.20 % de *Cu*, 4.80 % de *Ni* y 0.1 % de *Fe*; en ambos estudios se encontró una cantidad parecida de *Cu*, mientras que la cantidad de *Fe* y *Ni* representó el 5 % aproximadamente en ambos resultados.*

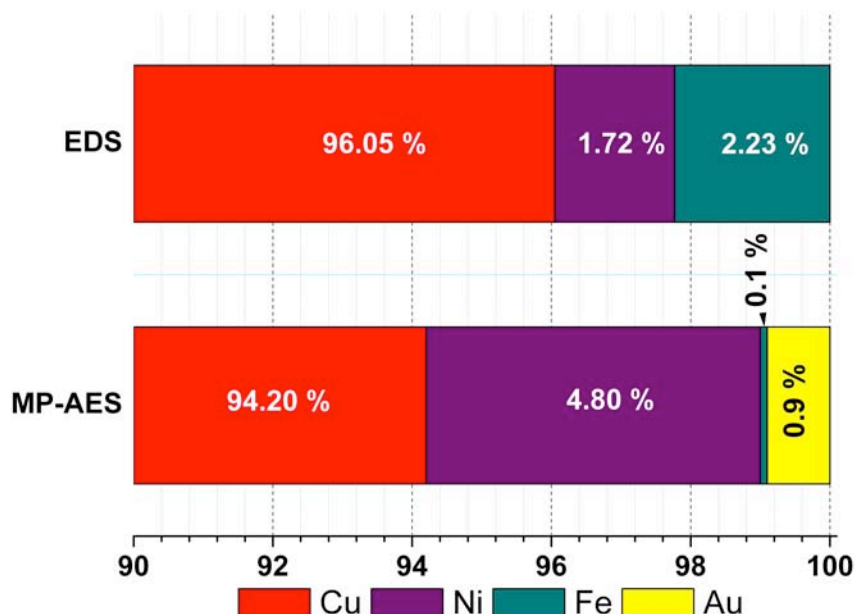


Fig. 23. Resultados de composición química por EDS y MP-AES.

*Para EDS se compararon las energías de las líneas de emisión características de cada elemento, y dado que la diferencia entre sus energías es mayor a los 50 eV, se infiere que no hay problemas de resolución en la determinación.

Con base en la información anterior, se puede decir que los pines son estructuras cilíndricas de Cu/Fe soldadas a la tablilla con Sn , a las cuales les colocan una capa de níquel (niquelado) y posteriormente una capa de Au (Fig. 24).

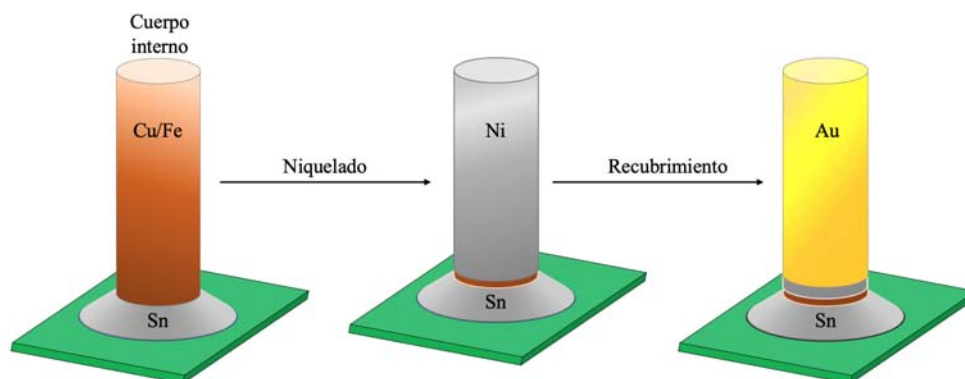


Fig. 24. Esquema de las capas presentes en el pin.

9.2. Separación y caracterización de las capas superficiales de Au

9.2.1. Separación de las capas superficiales de Au

Durante las metodologías de separación se observó la formación de una disolución color azul que con base en los resultados anteriores correspondía a una mezcla de $Cu(NO_3)_2$, $Ni(NO_3)_2$ y $Fe(NO_3)_3$; dado que las cantidades de Ni y Fe determinadas por EDS y MP-AES fueron muy inferiores a las de Cu , esta disolución se clasificó como $Cu(NO_3)_2$ con una pureza del 95 % (Fig. 25 a). El Sn presente en las bases de los pines se recuperó como SnO_2 , el cual precipitaba y se iba al fondo del tubo de reacción (Fig. 25 a); mientras que las capas superficiales debido a su tamaño y peso se iban a la superficie de la disolución (Fig. 25 a). Al separar los sólidos de la disolución se llevaron a cabo las reacciones XXI y XXII para obtener el CuO (Fig. 25 c).



(a) Tubo de reacción al final de la separación.



(b) Capas superficiales obtenidas.



(c) CuO en proceso de filtración.

Fig. 25. Fotografías de la primera separación de las capas superficiales y filtración del CuO .

En cuanto a las trampas de gases, se observó en todos los casos un decremento del pH, siendo la primera trampa la que disminuía su valor más abruptamente, lo cual no es extraño,

ya que esta trampa es la primera que recibe al $NO_{2(g)}$. Las trampas de gases utilizadas en el Lote 1 iniciaron con un pH de 3.14, al finalizar la separación se obtuvieron valores de pH de 0.85 para la primera, 2.43 para la segunda y 3.06 para la última; con base en esta información, se puede decir que las trampas están cumpliendo con su trabajo al disolver el $NO_{2(g)}$ y convertirlo en HNO_3 . Para corroborar la presencia del ácido, se realizó una prueba con base en la reacción XIX con un alambre de Cu y una alícuota de la primera trampa. Para los Lotes 2 y 3 se obtuvieron resultados semejantes.

9.2.2. Caracterización por Difracción de Rayos X

Capas superficiales

En la Fig. 26 se muestran los difractogramas de las capas superficiales obtenidas de los Lotes 1, 2 y 3, y las posiciones de Bragg de la fase encontrada; en todos los casos se observa la presencia de una fase de Au con una estructura cristalina cúbica centrada en las caras y grupo espacial $Fm\bar{3}m$ (225); además, se puede ver que el tamaño de los recubrimientos es homogéneo entre los procesadores, ya que las señales obtenidas presentan anchos de pico semejantes; utilizando la ecuación de Scherrer ($D = \frac{(b)(\lambda)}{(FWHM)(\cos(\theta))}$, con $b = 0.9$) y los datos obtenidos con el software Fityk [67], se estimó un tamaño de cristalito promedio de 24.00 ± 1.18 nm.

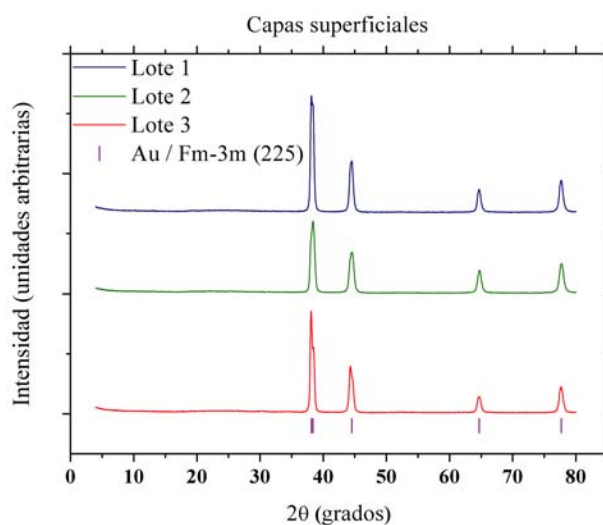


Fig. 26. Difractogramas de las capas superficiales obtenidas en los Lotes 1, 2 y 3.

Óxido de Cobre(II)

En la Fig. 27 se presentan los difractogramas de las muestras de los Lotes 1, 2, y 3, y las posiciones de Bragg de las fases encontradas. Como se puede observar, todos los difractogramas presentan el mismo perfil con intensidades semejantes, las fases encontradas en las muestras corresponden a Cu , Cu_2O y CuO , siendo este último el que se encuentra en mayor proporción debido a que sus señales presentan una mayor intensidad con respecto a las señales del Cu y del Cu_2O . Debido a la baja cantidad de Ni y Fe , no se encontraron fases asociadas a estos elementos en el óxido.

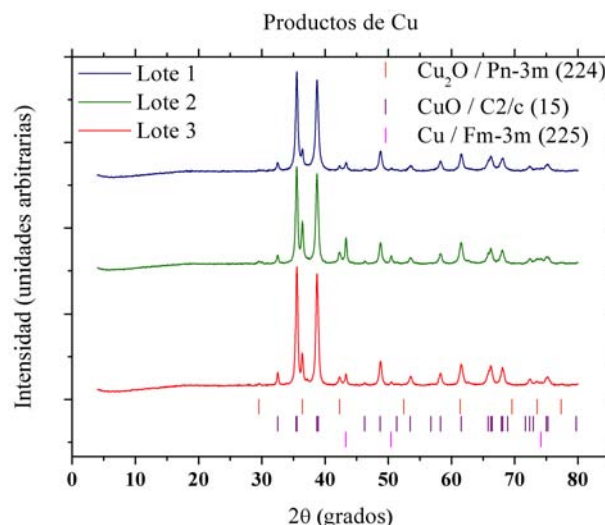


Fig. 27. Difractogramas del CuO de los Lotes 1, 2 y 3.

Óxido de Estaño(IV)

En la Fig. 28 se muestran los difractogramas de los precipitados obtenidos en los procesos de separación de cada uno de los lotes y las posiciones de Bragg correspondientes a las fases encontradas. Como se puede observar, en todos los casos se obtuvo SnO_2 mezclado con pequeñas cantidades de Au . Para estas muestras en particular, se llevó a cabo una limpieza previa debido a la presencia de contaminantes plásticos provenientes de la tablilla del procesador.

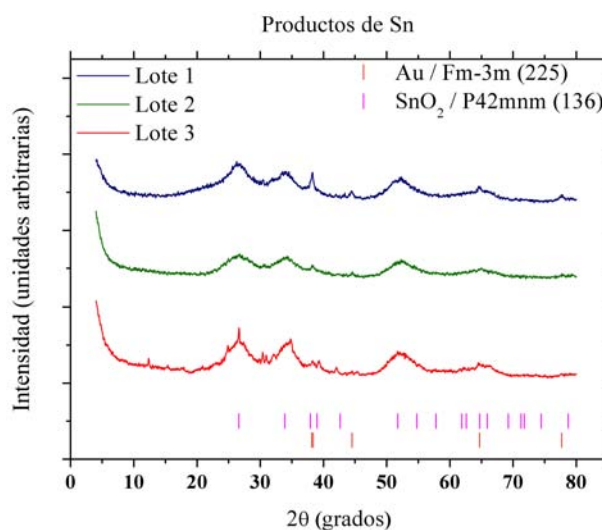
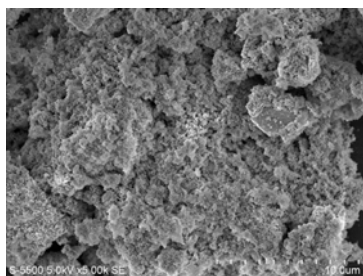


Fig. 28. Difractogramas del SnO_2 de los Lotes 1, 2 y 3.

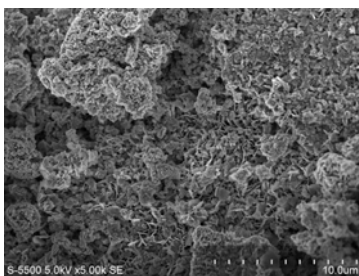
9.2.3. Caracterización por SEM

Óxido de Cobre(II)

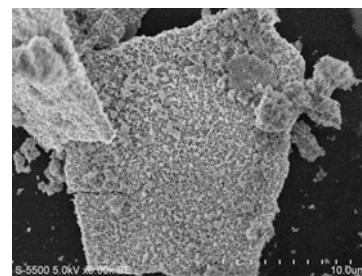
En la Fig. 29 se muestran tres micrografías del CuO obtenido en los Lotes 1, 2 y 3 a 5000x. Como se puede observar, en todos los casos se tuvieron morfologías homogéneas de tamaños superiores a los $10\ \mu m$ y no se observó la presencia de contaminantes.



(a) SEM Lote 1 a 5000x.



(b) SEM Lote 2 a 5000x.

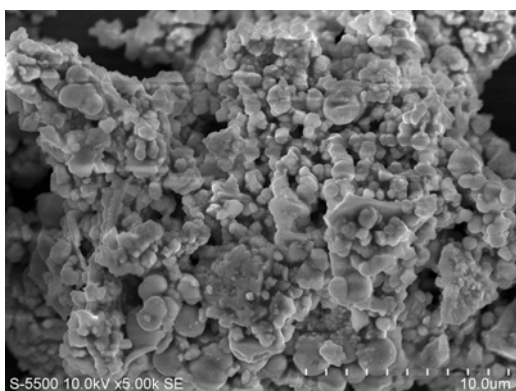


(c) SEM Lote 3 a 5000x.

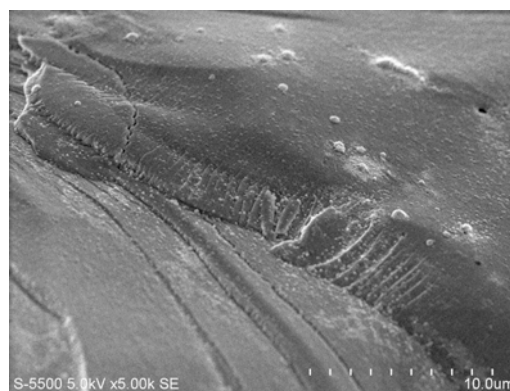
Fig. 29. Micrografías SEM de los CuO obtenidos en los Lotes 1, 2 y 3.

Óxido de Estaño(IV)

En la Fig. 30 se pueden observar las micrografías a 5000x del SnO_2 de los Lotes 1 y 2, al igual que en caso anterior, se obtuvieron morfologías homogéneas con ciertas zonas contaminadas. En la Fig. 30 (b) se pueden observar partículas soportadas sobre la superficie del óxido, las cuales debido a su contraste y con base en los difractogramas, se pueden identificar como partículas de Au . Un aspecto importante de estas partículas, es que se encuentran adheridas a la superficie, esto puede ser debido que al agregar el HNO_3 en las separaciones, esté oxidando una pequeña parte del Au , la cual posteriormente se reduce oxidando al Sn y termina depositándose sobre el óxido.



(a) SEM Lote 1 a 5000x.



(b) SEM Lote 2 a 5000x.

Fig. 30. Micrografías SEM del SnO_2 obtenido en los Lotes 1 y 2.

9.2.4. Eficiencia de las separaciones

En la Fig. 31 se muestra un gráfico con las eficiencias calculadas en función de la masa y de los resultados de MP-AES, junto con sus incertidumbres para cada uno de los lotes que fueron procesados (Para más información consultar el Anexo 12.1). Para el cálculo de la eficiencia en función de la masa, se contemplaron las masas de *Au*, *Cu* y *Sn* obtenidas en cada lote, para las masas de *Cu* y *Sn* se supuso que los productos obtenidos estaban constituidos únicamente por *CuO* y *SnO₂* y a partir de los valores obtenidos se calcularon las masas de los elementos (con base en las reacciones XX y XXII). Con los mismos valores se calcularon las eficiencias en función de los resultados de MP-AES.

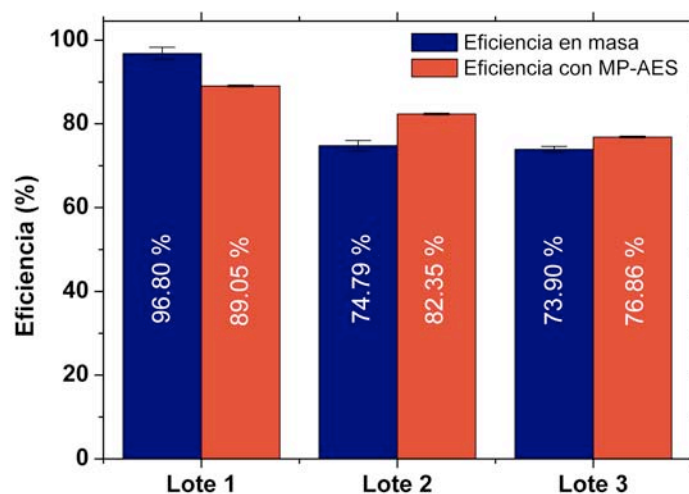


Fig. 31. Eficiencias en las separaciones de cada lote a partir de los resultados obtenidos.

La mejor eficiencia se obtuvo en el Lote 1, con un valor del 96.80 y 89.05%; mientras que en los lotes 2 y 3 se obtuvieron eficiencias inferiores, lo cual puede ser debido a que durante los diferentes procesos de separación se agregaron cantidades diferentes de H_2O_{DI} . En promedio las cantidades de *Au*, *Cu* y *Sn* recuperadas en los lotes fueron: 17.3 ± 0.4 mg, 1.7931 ± 0.0005 g y 0.2765 ± 0.0008 g, respectivamente. La cantidad de *Au* recuperado en los tres lotes indica que por cada procesador hay en promedio 5.8 mg de *Au*, lo cual se traduce en $10 \mu\text{g}$ de *Au* por pin de procesador. Con esta información y suponiendo una altura de pin de aproximadamente 0.138 cm, se puede estimar un espesor promedio de 220 ± 30 nm. Haciendo este mismo cálculo con los resultados de MP-AES, se llega a un valor de 250 nm.

9.2.5. Aspectos a considerar de la metodología de separación

En general la metodología utilizada para la separación de las capas superficiales presenta buenas eficiencias en masa, que podrían ser mejoradas considerando aspectos experimentales. Cabe resaltar que las cantidades utilizadas de HNO_3 son bajas en comparación con las cantidades utilizadas en los procesos hidrometalúrgicos, lo cual es un aspecto importante en los procesos de reciclado, ya que además de reducir el impacto ambiental, se reducen los costos.

La principal ventaja de utilizar la metodología propuesta en este trabajo es la nula generación de residuos, ya que un gran porcentaje del HNO_3 reacciona dejando como productos el $CuNO_3$, SnO_2 y HNO_3 mezclado con H_2O_2 (obtenido en las trampas de gases). En el primer caso, el nitrato puede ser purificado aún más o puede ser utilizado para obtener Cu^0 , si se utiliza la complejación y precipitación, el CuO puede ser utilizado como soporte catalítico o como material semiconductor [69]. En el caso del SnO_2 , este puede ser purificado para recuperar el Sn o puede ser utilizado como soporte de nanopartículas, en el caso particular de este óxido, cuando una cantidad de nanopartículas de Au quedan soportadas sobre el SnO_2 se obtiene un material color púrpura conocido como el Púrpura de Cassius [70], el cual es utilizado principalmente como pigmento de vidrios; cabe resaltar que en algunas metodologías de separación se obtuvieron productos que presumiblemente podrían ser Púrpura de Cassius, aunque aún no es claro cuáles condiciones experimentales propiciaron la formación de estos productos (Fig. 32), este aspecto se quedará como un trabajo a futuro. Por último, el contenido de las trampas de gases puede tratarse para obtener nuevamente HNO_3 , que podría ser utilizado en otras separaciones.



Fig. 32. Precipitado de SnO_2 con color púrpura.

En cuanto al disipador de calor y la tablilla. En el primer caso, este puede ser introducido en algún proceso de purificación de Cu existente; y en el segundo caso, la tablilla podría ser procesada mediante una digestión ácida. La elección del proceso y las condiciones óptimas para cada caso no se discutirán en este trabajo, lo cual también se queda como un estudio a futuro. Sin embargo, la propuesta hecha en este trabajo, puede servir como paso inicial en un proceso de reciclado más robusto. Los otros metales identificados por EDS y MP-AES no pudieron ser recuperados cuantitativamente; sin embargo, se podría agregar un paso extra para poder separarlos selectivamente del $Cu(NO_3)_2$.

9.3. Síntesis y caracterización del $HAuCl_4$

9.3.1. Síntesis asistida por microondas

Durante el estudio de las condiciones mínimas de disolución de las capas superficiales, se experimentó con tres concentraciones diferentes de HCl (1 %, 5 % y 10 % V/V); mientras que las cantidades de HNO_3 y Au se mantuvieron constantes (Sección 8.3.1). En la Fig. 33 se muestra el progreso de las variables experimentales de una de las tres rondas de síntesis, las otras dos pueden ser consultadas en el Anexo 12.3.

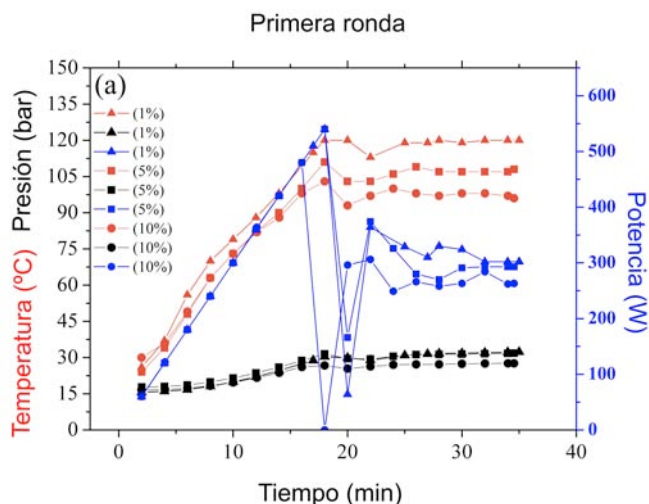


Fig. 33. Progreso de las variables experimentales de la primera ronda de síntesis.

Como se observa en la Fig. 33, las gráficas de presión y potencia no presentan alguna tendencia, no obstante, sí se observa una tendencia en función de la concentración de HCl en las gráficas de temperatura; siendo la síntesis con una concentración al 10 % V/V la que alcanzó un menor valor (aproximadamente 100 °C) y la síntesis con una concentración al 1 % V/V la que alcanzó una mayor temperatura (aproximadamente 120 °C). Esta variación pudo deberse a una diferencia en la generación de calor debido a las concentraciones iónicas del sistema o a una reacción química que estuviera utilizando la energía para sobrepasar la barrera de activación.

En todos los casos, al terminar las síntesis se obtuvo una disolución de color amarillo; sin embargo, con las concentraciones de HCl al 1 % y 5 % V/V se observó que parte de las capas superficiales no se disolvieron en el medio, mientras que en la síntesis con HCl al 10 % V/V, no se observó a simple vista la presencia de residuos. Con base en lo anterior, se llegó a la conclusión de que 2 mg de capas superficiales de Au^0 pueden reaccionar en HCl al 10 % V/V y 50 μL de HNO_3 a 100 °C para dar como producto $HAuCl_4$. Estas condiciones presentan una mejora con respecto al agua regia, ya que para obtener el $HAuCl_4$ se generaría una menor cantidad de NO_2 .

9.3.2. Caracterización UV-VIS de las disoluciones al 1 %, 5 % y 10 %

A partir de las curvas de calibración (Anexo 12.2), se determinaron las concentraciones de $HAuCl_4$ para cada una de las disoluciones y posteriormente con base en las masas de Au

utilizadas en cada caso, se calcularon los porcentajes en disolución. En la Fig. 34 se muestra un gráfico de barras con el porcentaje de *Au* disuelto y su incertidumbre para cada caso. Como se puede observar, la disolución etiquetada como 10 % es la única que alcanza el 100 % de disolución de las capas de *Au*, debido a que en estas condiciones no se observaron residuos al finalizar la reacción; se puede decir que estas son las condiciones mínimas necesarias para producir $HAuCl_4$ a partir de las capas superficiales de *Au*. La presencia del $HAuCl_4$ en la disolución se confirmó al comparar los espectros de absorbancia de las curvas de calibración con los espectros de las muestras.

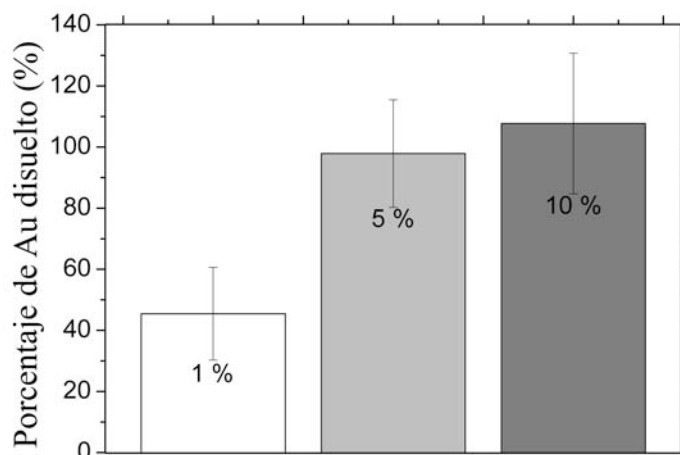


Fig. 34. Porcentaje de *Au* disuelto en cada disolución.

Un aspecto importante es que en la Fig. 34 se observa que la variación del *HCl* afecta directamente el porcentaje de *Au* que reacciona con los ácidos, por lo que podría existir una dependencia entre estas variables.

Al graficar las concentraciones del $HAuCl_4$ en función de la concentración de *HCl* (Fig. 35) se puede observar una tendencia similar a la observada en las disoluciones de fármacos en función del tiempo. Esta tendencia se describe comúnmente mediante la ecuación de Noyes-Whitney: $y = y_0 * (1 - exp(-kx))$, donde y es la concentración de la molécula en la disolución, y_0 es la concentración de la molécula en la capa de difusión o la llamada solubilidad del fármaco (ambas variables con unidades de concentración) y k es una función de diferentes parámetros como la superficie de la partícula (m^2), el coeficiente de difusión de la molécula disuelta (m^2s^{-1}), el volumen de la disolución (m^3) y el espesor de la capa de difusión (m).

En este sentido, se observa que la concentración de *Au* sigue una tendencia descrita por $y = y_0 + Aexp(-Bx)$, en donde x es la concentración de *HCl* y y es la concentración de $HAuCl_4$ obtenida en $mol L^{-1}$. Dado que la relación entre B y otros parámetros no es clara, se requieren investigaciones adicionales para aclarar el modelo de disolución en función del tamaño del metal y de la concentración del agente lixivante.

Esto vuelve a mostrar claramente que las condiciones de disolución del metal dependen de la química, el tamaño y forma. Aunque esto se ha sugerido previamente en la literatura,

pocos estudios han abordado de forma exhaustiva las propiedades de disolución de este tipo de materiales.

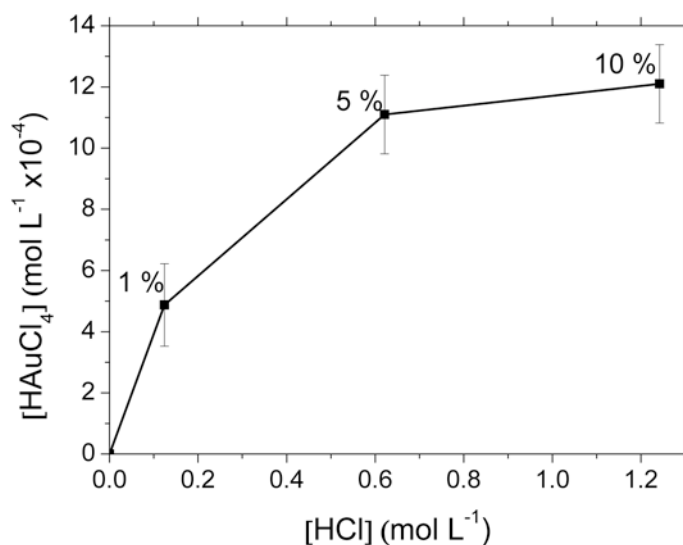


Fig. 35. Gráfico de $[HAuCl_4]$ vs. $[HCl]$.

9.3.3. Síntesis tradicional

Para evaluar si hay un efecto importante de las microondas al sintetizar $HAuCl_4$, se repitió por duplicado (1.1 y 1.2) la síntesis etiquetada como 10 %, cambiando el sistema de calentamiento por uno tradicional, es decir con una parrilla de calentamiento. Al finalizar los tiempos de reacción, se observó que las capas superficiales se disolvían dejando una disolución amarilla como la observada en las síntesis por microondas (Fig. 36); los tiempos de disolución de estas síntesis fueron 27 min (1.1) y 24 min (1.2), lo cual da un promedio de 25.5 min para que las capas se disuelvan completamente a 100 °C. Con base en esto, se puede decir que no existe un efecto de las microondas sobre el proceso de síntesis de $HAuCl_4$, además, se puede descartar la descomposición del medio, debido a que los tubos testigo no se modificaron al finalizar la reacción.

9.3.4. Caracterización UV-VIS de las muestras 1.1 y 1.2

Al igual que en el caso anterior, los espectros de absorbancia y las curvas de calibración se muestran en el Anexo 12.2. A partir de estos datos se determinaron las concentraciones de las disoluciones 1.1 y 1.2, las cuales fueron de 1.04 ± 0.03 mM y 0.96 ± 0.03 mM, respectivamente. ** Considerando las masas de las capas de Au utilizadas en cada caso, se calcularon los siguientes porcentajes de Au en disolución: 101.9 ± 17.1 % para la disolución 1.1 y 105.2 ± 21.1 % para la disolución 1.2; estos resultados concuerdan con lo observado en la síntesis con microondas ya que en ambos casos se alcanza el 100 % de la disolución del Au. Al igual que en la sección anterior, los espectros de absorbancia de las curvas se compararon con los de las muestras para confirmar la presencia del $HAuCl_4$. Debido a que la síntesis de $HAuCl_4$

** mM = molL⁻¹ x 10⁻³

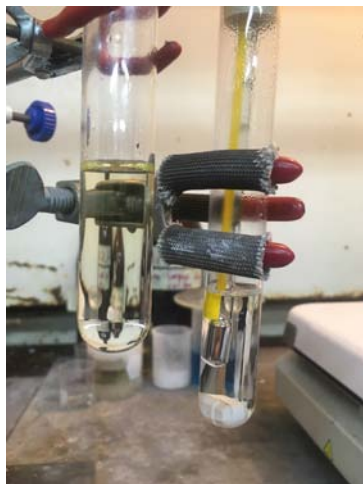


Fig. 36. Fotografía del tubo de reacción junto a un tubo testigo.

mediante calentamiento tradicional es más atractiva desde el punto de vista económico, se decidió enviar las muestras a MP-AES para determinar las cantidades de *Au*, *Ni*, *Cu* y *Fe*.

En la Tabla 6 se presentan las concentraciones de los metales analizados por MP-AES. Como se puede observar, la concentración de *Au* coincide en el caso de la disolución 1.1 con la obtenida con las curvas de calibración; mientras que la disolución 1.2 presenta una diferencia de 0.01 mM. En cuanto al *Ni* y *Cu*, se observan cantidades muy pequeñas (en el orden de μM^{***}), cabe resaltar que hasta este punto se logró cuantificar *Ni*, ya que su presencia no pudo ser determinada por DRX; con base en esta información, se propuso un paso extra en la metodología de separación en donde las capas superficiales fueran lavadas con HNO_3 para asegurar la completa digestión de los otros metales, y así obtener un HAuCl_4 de mayor pureza. En cuanto al *Fe* no fue posible su cuantificación por MP-AES.

Tabla 6: Resultados de MP-AES de las disoluciones 1.1 y 1.2 para la determinación de *Au*, *Ni*, *Cu* y *Fe*.

	Disoluciones	
	1.1	1.2
$[\text{Au}]_{\text{MP-AES}}$	1.04 mM	0.95 mM
$[\text{Ni}]_{\text{MP-AES}}$	0.08 μM ó (0.48 ppm)	0.12 μM ó (0.73 ppm)
$[\text{Cu}]_{\text{MP-AES}}$	0.32 μM ó (2.03 ppm)	0.87 μM ó (5.51 ppm)
$[\text{Fe}]_{\text{MP-AES}}$	ND	ND

Por otro lado, los resultados indicaron que el uso de la curva de calibración para la determinación de la concentración de HAuCl_4 es confiable, siempre y cuando se tengan todas las consideraciones metrológicas pertinentes.

$*** \mu\text{M} = \text{molL}^{-1} \times 10^{-6}$

9.3.5. Caracterización electroquímica de las disoluciones 1.1 y 1.2

En la Fig. 37 se muestran los voltamperogramas cíclicos obtenidos con las condiciones descritas en la metodología experimental. Los resultados muestran que el $HAuCl_4$ de Aldrich presenta una señal anódica en 1.0 V vs ECS (A1) y una señal catódica en 0.325 V vs ECS (C1), la primera se relaciona con la oxidación de Au^0 a Au^{III} , mientras que la segunda se relaciona con la reducción de Au^{III} a Au^0 (Fig. 37 a, b, c y d, línea negra sólida) [71]. Cuando el $HAuCl_4$ contiene diferentes concentraciones de $CuCl_2$ aparecen dos nuevas señales en el voltamperograma, la primera, una señal anódica cerca de 0.3 V vs ECS (A2) y la segunda una señal catódica cerca de 0.5 V vs ECS (C2), ambas señales sufren un corrimiento a potenciales más negativos conforme aumenta la concentración de la sal, además, se observa una disminución de la corriente en las señales A1 y C1 (Fig 37 b). Cuando el $HAuCl_4$ contiene $FeCl_3$ se observa una disminución de la corriente y un desplazamiento de las señales A1 y C1 hacia potenciales más positivos al aumentar la concentración de la sal (Fig. 37 d), mientras que en el último caso no se observan efectos aparentes al agregar $NiCl_2$ a la disolución de $HAuCl_4$ (Fig. 37 c). Con base en lo anterior, se puede decir que la muestra de $HAuCl_4$ 1.1 contiene Cu^{II} , ya que presenta las señales A2 y C2; mientras que la muestra de $HAuCl_4$ 1.2 contiene Fe^{III} y Cu^{II} , debido a la presencia de las mismas señales y al corrimiento hacia potenciales más positivos de las señales A1 y C1. Con estos resultados se confirma que las disoluciones presentaban pequeñas cantidades de Fe que no pudieron ser cuantificadas por MP-AES.

9.3.6. Aspectos generales de la síntesis de $HAuCl_4$ a partir de las capas superficiales

Las condiciones encontradas durante esta etapa del proyecto revelan que no solo las propiedades químicas rigen la actividad de un metal, si no que el factor estructural y de tamaño también tiene una gran influencia. Hasta este punto, se ha demostrado que es posible disolver oro con un espesor de 220 ± 30 nm en una disolución de HCl al 10% V/V con 50 μL de HNO_3 , con base en esto, surge la hipótesis de que las condiciones necesarias para disolver un metal, además de la naturaleza química, son función del tamaño del mismo.

Debido al desarrollo tecnológico, se espera que con los años, los dispositivos y componentes electrónicos sean miniaturizados aún más, con ello, la producción de nanomateriales aumentará y por lo tanto habrá un aumento en la producción de basura electrónica, el hecho de contar con una gran cantidad de condiciones para disolver metales en función de su tamaño, podría generar toda una industria especializada en la recuperación y purificación de nanomateriales, dicha industria podría nombrarse como: “Hidronanometalurgia” o “Hidrometalurgia de baja dimensión”.

9.4. Síntesis y caracterización de las NPAu

9.4.1. Síntesis por el método de Turkevich

Como se mencionó en la sección experimental, se sintetizaron dos lotes de nanopartículas, uno a partir del reactivo de Aldrich y otro a partir del $HAuCl_4$ obtenido de los procesadores. En ambos casos, las disoluciones con las nanopartículas presentaron un color vino y

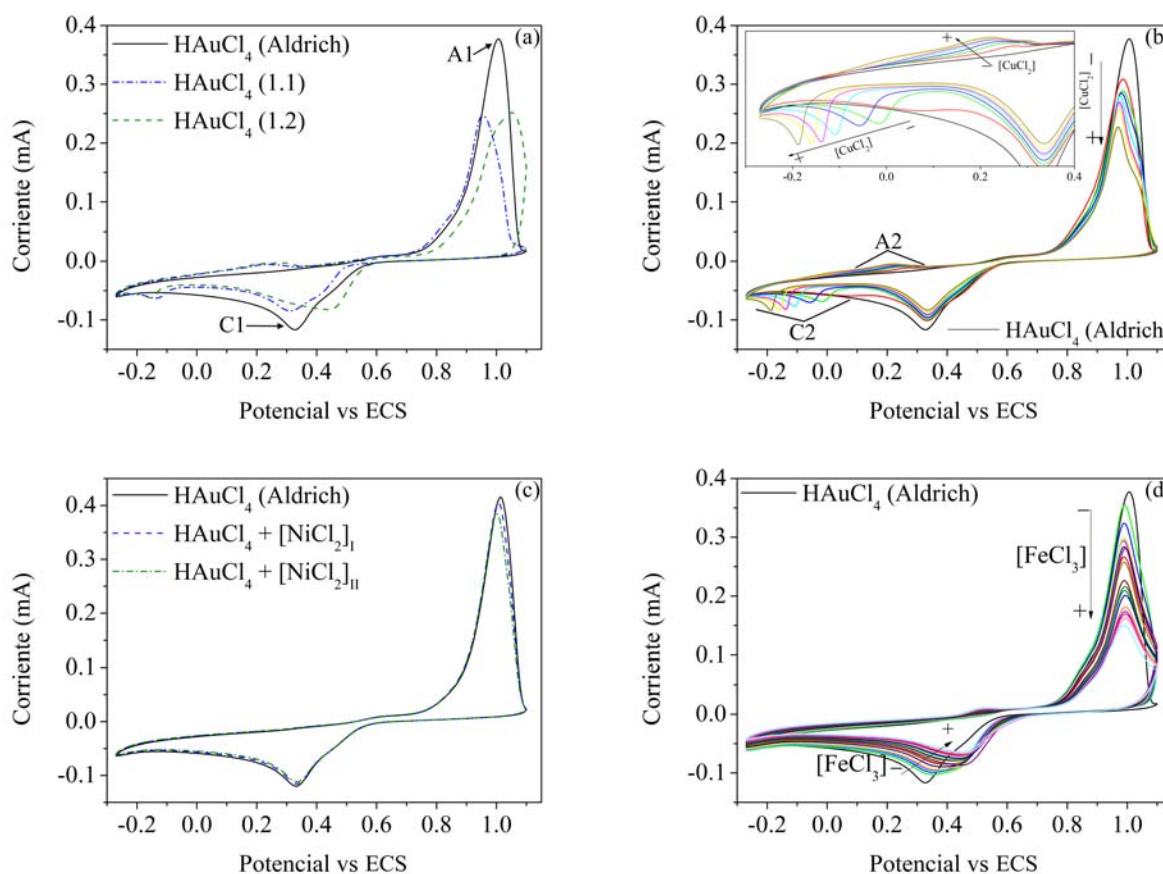


Fig. 37. Voltamperogramas cíclicos de: a) $HAuCl_4$ de Aldrich vs. Muestras 1.1, 1.2, y $HAuCl_4$ de Aldrich con diferentes concentraciones de b) $CuCl_2$, c) $NiCl_2$ y d) $FeCl_3$.

se mantuvieron estables a lo largo del tiempo. Con base en la coloración de los productos, se pudo estimar un tamaño de partícula cercano a los 20 nm, el cual era un valor esperado debido a la metodología utilizada (este valor fue confirmado posteriormente con TEM).

En el caso de las nanopartículas obtenidas de los procesadores, se sintetizó una nueva disolución de $HAuCl_4$; para ello, las capas superficiales de Au obtenidas de un lote de procesadores se dejaron en HNO_3 durante 24 h, posteriormente se lavaron y se llevó a cabo la disolución con las condiciones mencionadas en la sección 8.3.3, al disolver completamente las capas, se evaporó el líquido y se reconstituyó con H_2O_{DI} tres veces. Para determinar si los ciclos de evaporación contribuyeron a mejorar la pureza de la disolución, se caracterizó el líquido antes y después de las evaporaciones mediante MP-AES. Los resultados indicaron que antes de las evaporaciones se tenía 1.07 mM de Au y 0.25 ppm de Cu y después de los ciclos de evaporación se obtuvieron 0.63 mM de Au , 2.5 ppm de Fe y 1.25 ppm de Cu , lo cual indica que los ciclos de evaporación no contribuyeron en la pureza de la disolución ya que aumentaron la cantidad de Fe y Cu presentes en el líquido y disminuyeron un 41 % la cantidad de Au presente. En estos estudios sí fue posible cuantificar el Fe , lo que indica que posiblemente la cantidad de Fe en los estudios anteriores estaba por debajo del límite de detección.

Identificación del plasmón de superficie

En la Fig. 38 (a) se muestra el espectro de absorción de la disolución con las nanopartículas de *Au* obtenidas a partir del reactivo de Aldrich; como se puede observar, dentro del espectro se encuentra un máximo a 523 nm, el cual se relaciona con el plasmón de superficie localizado de nanopartículas con tamaños cercanos a los 20 nm (Tabla 1). En la fotografía mostrada en la parte derecha del gráfico se puede observar del lado izquierdo la disolución de $HAuCl_4$ utilizada para la síntesis, al centro la disolución de citrato y a la derecha la disolución con las *NPAu*. Así mismo, en la Fig. 38 (b) se muestra el espectro de absorción de la disolución con las nanopartículas obtenidas del *Au* de los procesadores; al igual que en el caso anterior, se puede observar un máximo en 523 nm, lo cual indica que las nanopartículas deben presentar un tamaño parecido al de las nanopartículas obtenidas con el reactivo de Aldrich. Al igual que en el caso anterior, en la fotografía se puede observar del lado izquierdo la disolución de $HAuCl_4$ obtenida de los procesadores y utilizada para la síntesis, al centro la disolución de citrato y a la derecha la disolución con las *NPAu*.

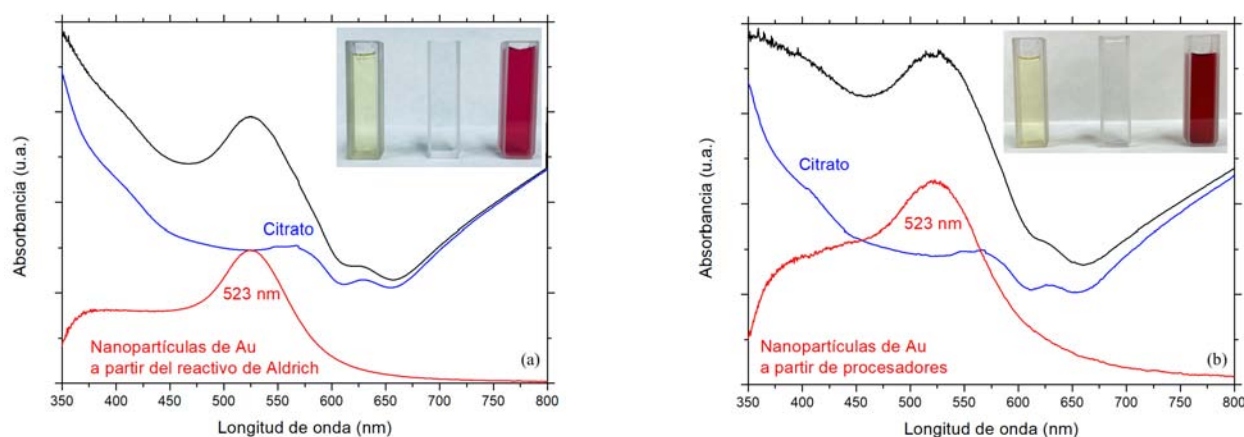


Fig. 38. Espectros de absorbancia de a) *NPAu* de Aldrich y b) *NPAu* de procesadores, además en ambos casos se muestran en las fotografías las disoluciones de $HAuCl_4$ (izquierda), citrato (centro) y *NPAu* (derecha).

Como parte del análisis, se simularon los plasmones utilizando la teoría de Mie; estas simulaciones se presentan en la Fig. 39 y se comparan con los plasmones obtenidos experimentalmente. Las simulaciones contemplaron el tamaño de partícula promedio, el cual se obtuvo a partir del diámetro circular equivalente calculado a partir de los datos del análisis TEM (20.30 nm para Aldrich y 14.23 nm para procesadores) y el índice de refracción del medio circundante el cual tomó un valor de 1.33 (valor del índice del H_2O). Las simulaciones se desarrollaron con la herramienta Mie Calculations of Single Nanosphere Cross-Sections [72]. Como se observa en la Fig. 39, los máximos modelados se encuentran muy cercanos a los obtenidos experimentalmente, en el caso de las nanopartículas de Aldrich la diferencia es de 4 nm, mientras que para la otra muestra la diferencia es de solo 1 nm. En los gráficos modelados, se pueden apreciar las contribuciones del coeficiente de absorción ($Q_{abs} = \sigma_{abs}/\pi r^2$, también llamado coeficiente de eficiencia) y el coeficiente de dispersión ($Q_{sc} = \sigma_{sc}/\pi r^2$); en ambos casos se observa una gran contribución por absorción al coeficiente de extinción ($Q_{ext} = \sigma_{ext}/\pi r^2$), estos resultados indican que las nanopartículas absorben mayoritariamente la energía del haz incidente y poca luz es dispersada cuando se irradia con un haz de una

frecuencia característica (ω_p). Un aspecto importante es que en las simulaciones el plasmón observado en las nanopartículas de Aldrich es más alto que el obtenido para la muestra de los procesadores; sin embargo, esto es congruente ya que la simulación solo contempla las variables antes mencionadas y no toma en consideración la concentración de Au , en el caso de las nanopartículas de Aldrich, la concentración debe ser cercana a 1 mM , mientras que en el otro caso debe ser 0.63 mM . Li y colaboradores demostraron que la altura de los plasmones depende inversamente de la concentración de Au para nanopartículas de un mismo tamaño, es decir, aquellos sistemas que tengan una menor cantidad de Au tendrán un plasmón más alto con respecto a aquellos sistemas en donde se tiene una concentración mayor de Au [73], estos resultados confirman lo observado en los plasmones obtenidos en este trabajo.

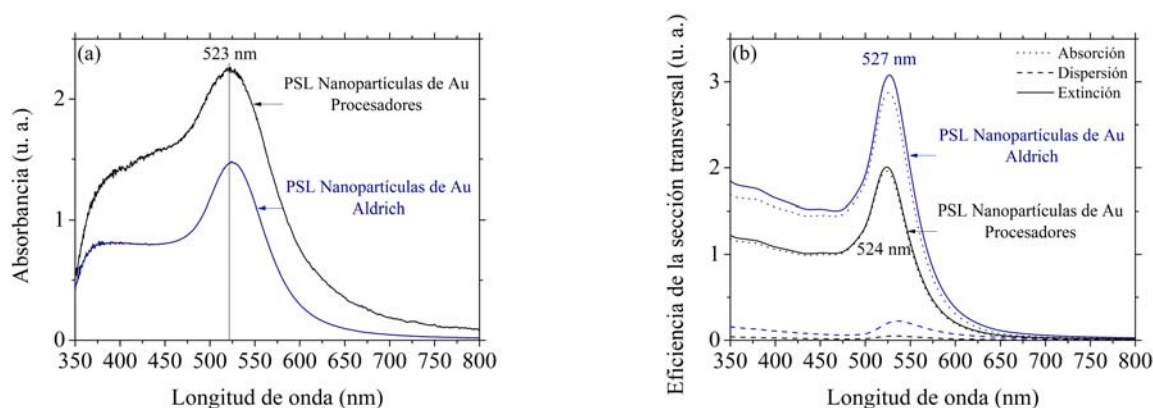
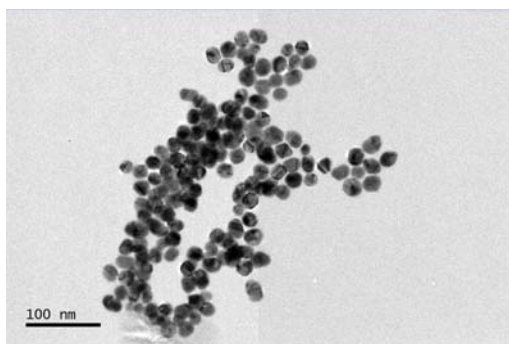


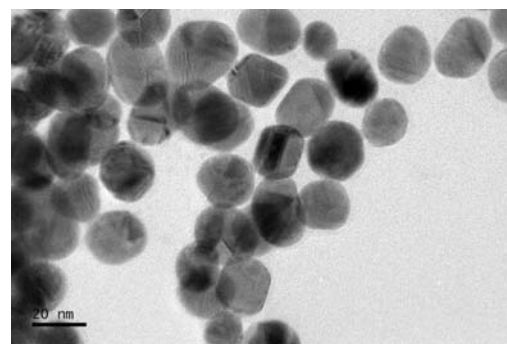
Fig. 39. a) Espectro de absorbancia de las $NPAu$ obtenidas a partir del reactivo de Aldrich (línea azul) y de los procesadores (línea negra), y b) PSL modelados teóricamente con la herramienta Mie Calculations of Single Nanosphere Cross-Sections para las nanopartículas de Aldrich (línea azul) y las nanopartículas de los procesadores (línea negra).

Distribución de tamaños de las $NPAu$ obtenidas del reactivo de Aldrich

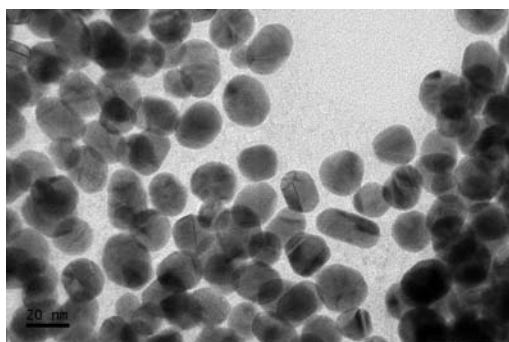
En la Figura 40 se presentan tres micrografías de las nanopartículas sintetizadas y los histogramas de distribución de tamaños, estos últimos muestran el largo (d) el ancho (e) y el área de las nanopartículas. Como se puede observar en las micrografías, se presentan partículas con tamaños homogéneos y con ciertas facetas bien definidas. Los análisis de distribución de tamaños indican que dichas partículas tienen un largo de $21.61 \pm 0.96\text{ nm}$ y una ancho de $18.43 \pm 0.72\text{ nm}$, es decir, son ligeramente alargadas y con las puntas facetas; aproximadamente el 62% de las partículas tiene un largo entre 19 y 23 nm , mientras que el 54% tiene un ancho entre 18 y 20 nm . En cuanto al área transversal, se determinó un valor de $323.78 \pm 24.42\text{ nm}^2$, para esta magnitud aproximadamente el 60% de las partículas presentó un área entre 250 y 350 nm^2 . Con estos valores se obtuvo un diámetro circular equivalente de 20.30 nm .



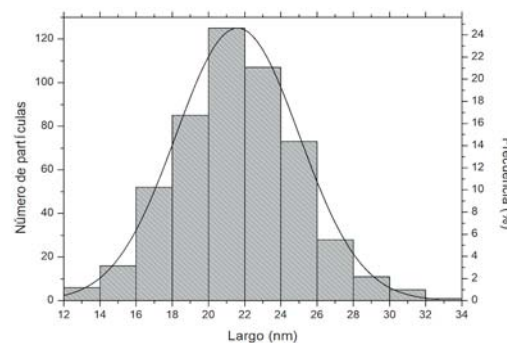
(a) Micrografía TEM vista general a una escala de 100 nm.



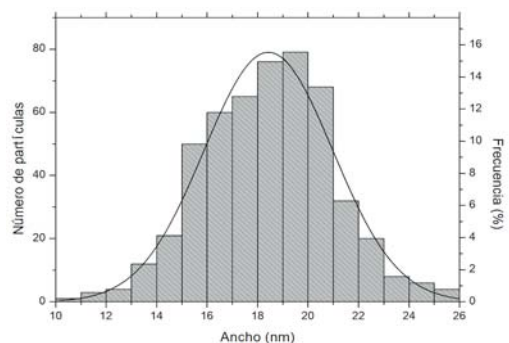
(b) Micrografía TEM conjunto de partículas a una escala de 20 nm.



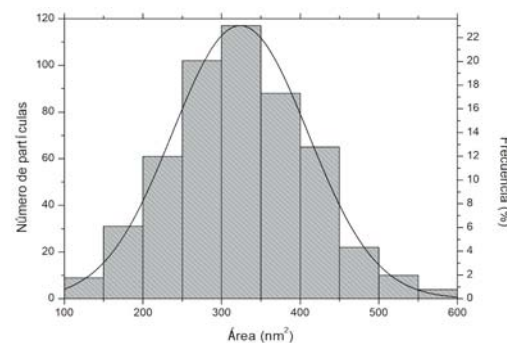
(c) Micrografía TEM segundo conjunto de partículas a una escala de 20 nm.



(d) Histograma del largo de las nanopartículas.



(e) Histograma del ancho de las nanopartículas.



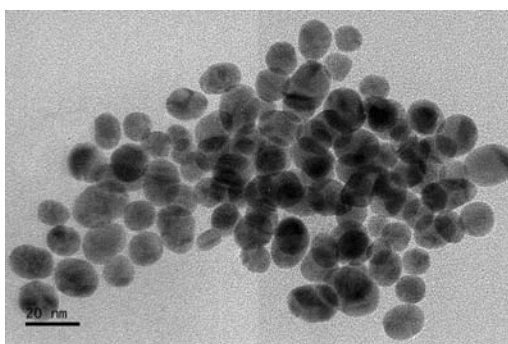
(f) Histograma del área de las nanopartículas.

Fig. 40. Histogramas de distribución de tamaños y micrografías de transmisión de las $NPAu$ del reactivo Aldrich.

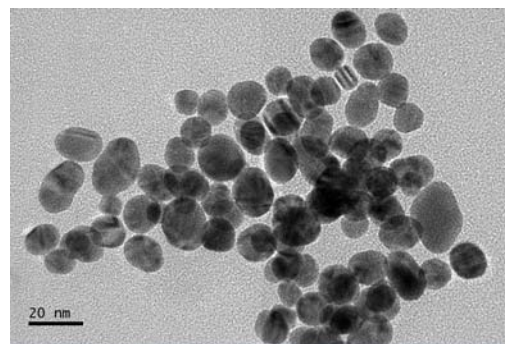
Distribución de tamaños de las $NPAu$ obtenidas de los procesadores

Por otra parte, en la Fig. 41 se presentan tres micrografías de las nanopartículas sintetizadas a partir de los recubrimientos de Au de los pines de procesadores, se muestran además los histogramas del largo, ancho y el área transversal de las nanopartículas. Como se puede observar en las imágenes (a), (b) y (c), en general las nanopartículas tienen tamaños más variados con respecto a las obtenidos con el reactivo de Aldrich; en estos casos, los planos que se observan aparecen paralelos al largo de las partículas, lo cual difiere del caso anterior, en donde las facetas se encontraban en los extremos. Los análisis de distribución de tamaños

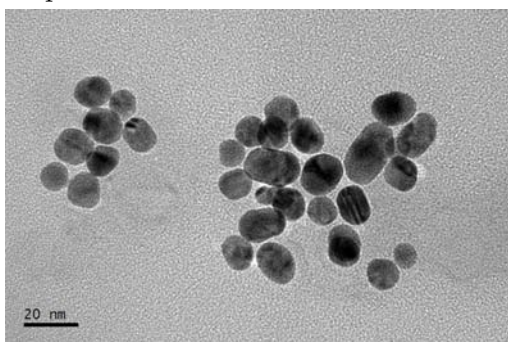
indican que las partículas tienen un largo de $14.23 \pm 0.26 \text{ nm}$ y un ancho de $12.05 \pm 0.16 \text{ nm}$; aproximadamente el 72 % de las partículas presentaron un tamaño entre 11 a 15 nm y un 67 % presentaron un tamaño entre 10 y 12 nm, esta diferencia en los tamaños se puede atribuir a la menor concentración del HAuCl_4 utilizado para la síntesis. En cuanto al área transversal se obtuvo un valor de $137.64 \pm 2.20 \text{ nm}^2$, teniendo un aproximado del 65 % de las partículas con tamaños entre 90 y 140 nm^2 . Con estos valores se obtuvo un diámetro circular equivalente de 14.23 nm.



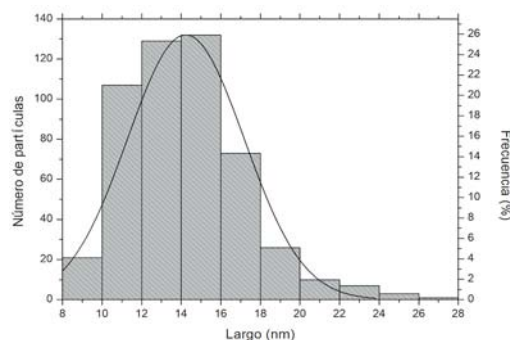
(a) Micrografía TEM conjunto de partículas a una escala de 20 nm.



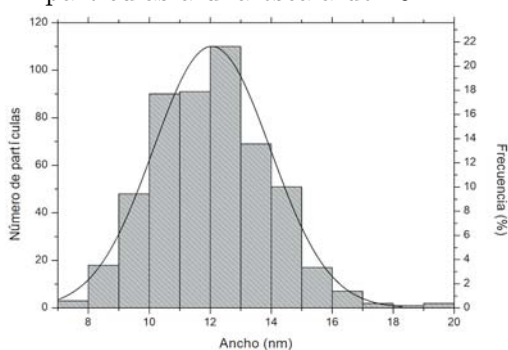
(b) Micrografía TEM segundo conjunto de partículas a una escala de 20 nm.



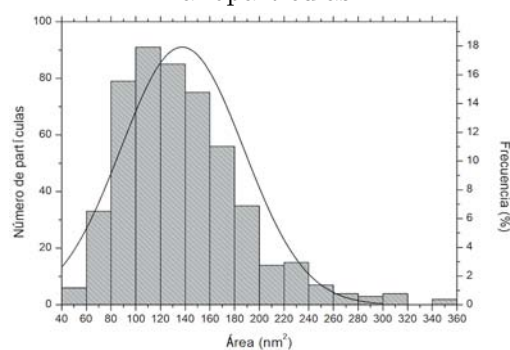
(c) Micrografía TEM tercer conjunto de partículas a una escala de 20 nm.



(d) Histograma del largo de las nanopartículas.



(e) Histograma del ancho de las nanopartículas.



(f) Histograma del área de las nanopartículas.

Fig. 41. Histogramas de distribución de tamaños y micrografías de transmisión de las NPAu obtenidas de los procesadores.

Análisis microestructural de las NPAu obtenidas del reactivo de Aldrich

En la Fig. 42 se muestra una micrografía de transmisión de alta resolución con los planos obtenidos del análisis microestructural de una de las nanopartículas de oro obtenidas con el reactivo de Aldrich; como se puede observar, la partícula central presenta al menos 4 caras compuestas por los planos (111), congruentes con la estructura cúbica centrada en las caras (FCC) con grupo espacial $Fm\bar{3}m$, en las demás partículas no se observan estas caras pero sí los planos asociados a la familia (111).

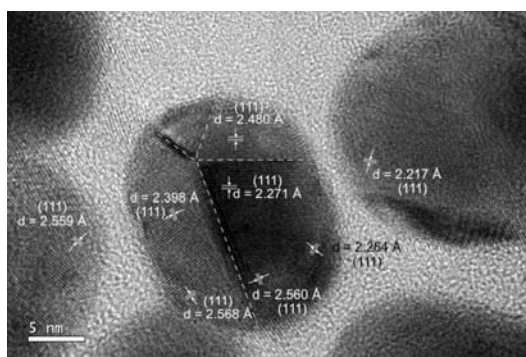
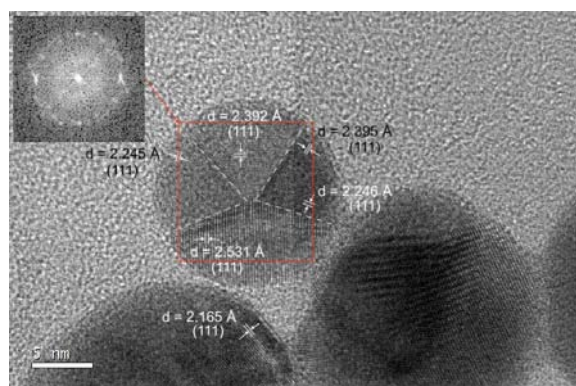
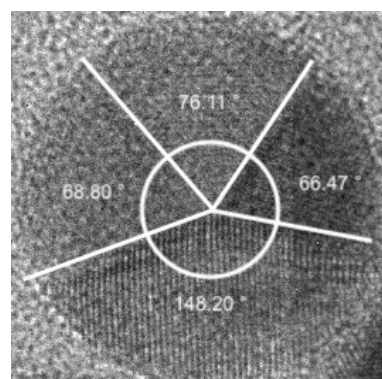


Fig. 42. Micrografía TEM de alta resolución de las NPAu obtenidas con Aldrich.

En la Fig. 43 (a) se puede observar una partícula con al menos 4 caras compuestas por los planos (111), además se muestra la Transformada Rápida de Fourier (FFT) de la partícula, en la cual se puede observar algunos de los puntos asociados a las familias de planos; sin embargo, aunque se aprecian únicamente los planos (111) en cada una de las caras, no se aprecian las señales características de una partícula de maclado múltiple en el FFT, además de que los ángulos entre las distintas caras son diferentes a los 70° (Fig. 43 b). Con base en esto, se puede decir que las partículas son congruentes con el crecimiento de una FCC y que en algunos casos el decaedro que podría observarse se encuentra truncado o es inexistente; para mejorar la simetría de las nanopartículas, podría mejorarse la síntesis al modificar la concentración del citrato.



(a) Análisis microestructural de una nanopartícula de Au.



(b) Ángulos presentes entre las distintas caras de la nanopartícula de Au.

Fig. 43. Micrografías TEM de alta resolución con los resultados del análisis microestructural y los ángulos presentes entre las distintas caras.

Análisis microestructural de las NPAu obtenidas de procesadores

En el caso de las nanopartículas obtenidas de la basura electrónica, además de haber presentado tamaños más pequeños que en el caso anterior, también se observa una diferencia en la simetría de las mismas (Fig. 44); en estos casos, las distancias interplanares determinadas en el análisis microestructural corresponden a la familia de planos (111) y se encuentran principalmente paralelos al largo de las partículas, estos planos son congruentes con el crecimiento de partículas en una estructura FCC; además debido a la ausencia de facetas con un eje de simetría de orden 5, es claro que estas partículas no pueden ser consideradas como partículas de maclado múltiple.

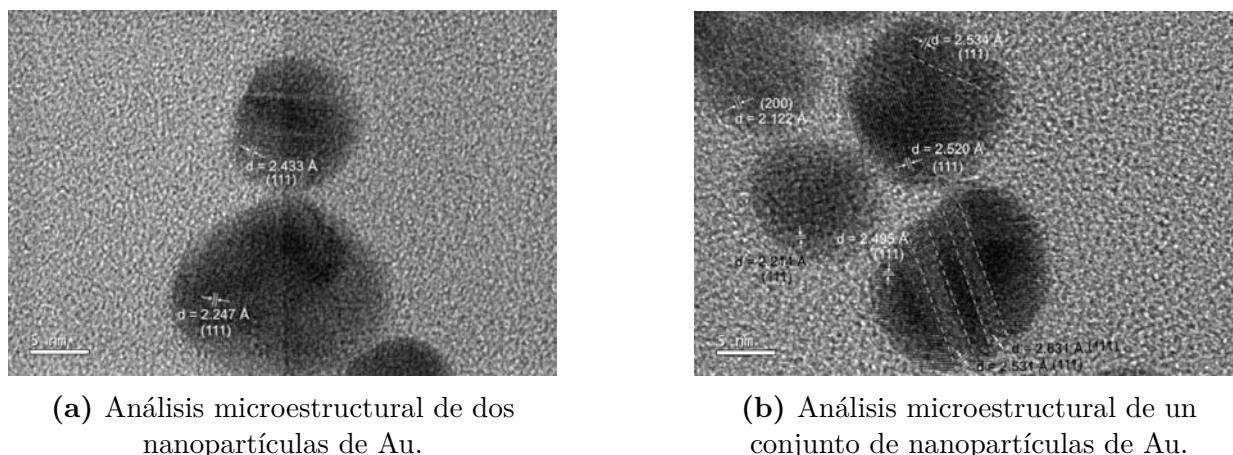


Fig. 44. Micrografías TEM de alta resolución con los resultados del análisis microestructural

Con base en estos resultados, se comprueba que la basura electrónica puede ser utilizada como materia prima para la síntesis de materiales de interés, como lo son las nanopartículas; su uso podría disminuir los costos de síntesis de estos materiales y contribuir al desarrollo de diversas áreas científicas.

9.4.2. Síntesis de Au/TiO_2 por el método de Depósito-Precipitación con Urea (DPU)

Al finalizar la síntesis, el material obtenido presentó una coloración lila asociada a la posible auto-reducción de los iones Au^{III} presentes en la superficie del material, dicha coloración fue desapareciendo con cada uno de los lavados hasta ya no observarse en el producto final (Fig. 45). Aunque la auto-reducción es una propiedad deseable en estos materiales, lo ideal es que esta sea estable y uniforme.

Composición química

A partir de los resultados de EDS se determinó que el material contiene 46.30 ± 2.28 % m/m de O, 50.95 ± 2.33 % m/m de Ti y 2.75 ± 0.84 % m/m de Au. La cantidad Au determinada fue cercana al 3 % m/m como se planteó en la síntesis.



(a) Producto obtenido al terminar la síntesis.



(b) Producto después del segundo lavado.

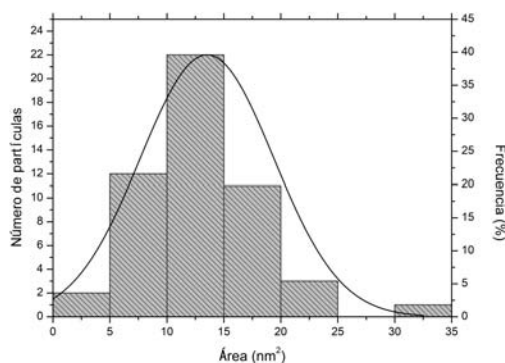


(c) Producto después de los lavados y del secado.

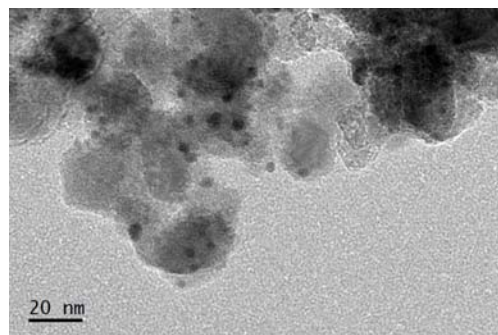
Fig. 45. Fotografías del proceso de lavado y secado del material.

Distribución de tamaños de Au/TiO_2

En la Fig. 46 se muestra el histograma del área de las $NPAu$ y una micrografía HR-TEM de la muestra Au/TiO_2 . A partir del estudio de la distribución del área transversal, se llegó a un área promedio de $13.53 \pm 3.70 \text{ nm}^2$, la cual corresponde a un diámetro circular equivalente de $4.15 \pm 0.57 \text{ nm}$. Aproximadamente el 40 % de las $NPAu$ presentó un área transversal entre 10 y 15 nm^2 , mientras que aproximadamente el 80 % de las $NPAu$ presentó un área transversal entre 5 y 20 nm^2 .



(a) Histograma del área de las nanopartículas.



(b) Micrografía HR-TEM de la muestra Au/TiO_2 , las $NPAu$ se muestran como los puntos más oscuros.

Fig. 46. Histograma y micrografía HR-TEM de la muestra Au/TiO_2 .

Análisis microestructural de Au/TiO_2

En la Fig. 47 se muestra una micrografía de transmisión de alta resolución con los planos obtenidos del análisis microestructural de una nanopartícula de Au y una de TiO_2 , en el caso de la nanopartícula de Au se observa la presencia de los planos (200) relacionados con la estructura FCC del material con grupo espacial $Fm\bar{3}m$, mientras que en el otro caso se observan los planos (110) relacionados con una estructura tetragonal con grupo espacial $P4_2/mnm$ (conocida comúnmente como estructura tipo Rutilo).

Al comparar la nanopartícula de Au con la escala de la micrografía se puede observar que su tamaño es cercano al determinado en el estudio de distribución de tamaños, mientras que la nanopartícula de TiO_2 presentan un tamaño cercano a los 20 nm.

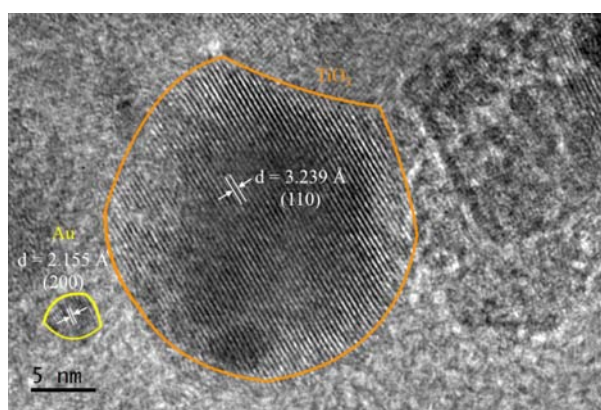


Fig. 47. Análisis microestructural de dos nanopartículas, de color amarillo una nanopartícula de Au y de color naranja una nanopartícula de TiO_2

Difracción de Rayos X y análisis de Rietveld

En la Fig. 48 se muestra el difractograma del Au/TiO_2 activado con H_2 a 300 °C, así mismo se muestran las posiciones de Bragg de las fases encontradas, el difractograma teórico, el fondo modelado, y la diferencia entre el difractograma teórico y los datos experimentales. Como se puede observar el material está compuesto de dos fases de TiO_2 , la primera asociada a una estructura tetragonal con grupo espacial $P4_2/mnm$ (Rutilo) y la segunda relacionada con una estructura tetragonal centrada en el cuerpo con grupo espacial $I4_1/amd$ (Comúnmente conocida como estructura tipo Anatasa), y una fase de Au ($Fm\bar{3}m$). La composición obtenida mediante el Refinamiento de Rietveld fue de 4.69 % m/m de Au , 15.77 % m/m de Rutilo y 79.54 % m/m de Anatasa, la cantidad de Au en este caso presentó un valor superior al obtenido con EDS; sin embargo, este valor no debe ser considerado como referencia ya que representa un valor modelado. Por otra parte, las cantidades de las fases de TiO_2 indican una mayor presencia de Anatasa en el material. Los parámetros cristalográficos modelados se presentan en el Anexo 12.4.

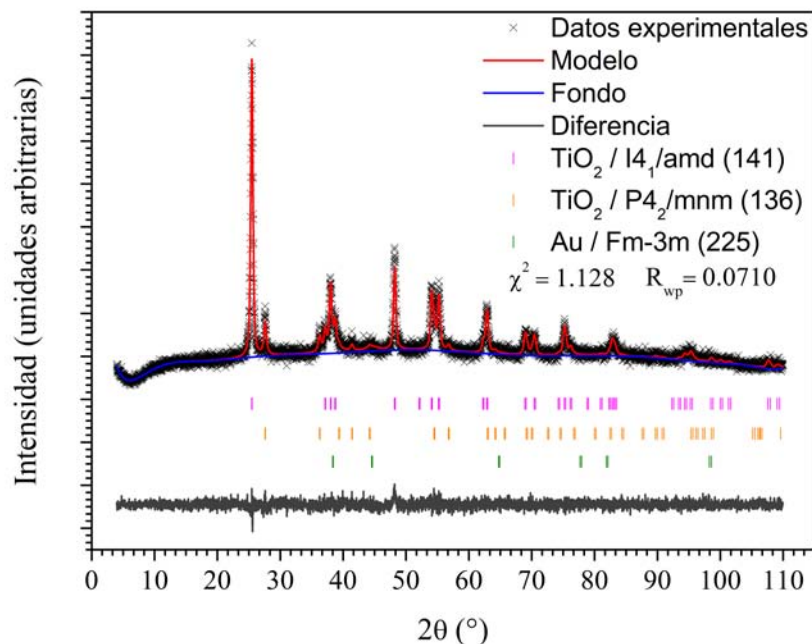


Fig. 48. Difractograma de la muestra de Au/TiO_2 y análisis de Rietveld

Identificación del plasmón de superficie localizado

En la Fig. 49 (a) se muestra el espectro de absorbancia del catalizador Au/TiO_2 en presencia de H_2 a diferentes temperaturas (21 a 300 °C). Como se puede observar, a partir de los 120 °C se empieza a apreciar el PSL (congruente con TPR), el cual se hace más notorio a temperaturas más elevadas; los máximos obtenidos en las diferentes curvas van desde los 536 nm a 130 °C y hasta los 546 nm cuando se llega a los 300 °C, este cambio en la posición de los PSL se debe al crecimiento de las nanopartículas conforme aumenta la temperatura, y su corrimiento al rojo puede asociarse a una baja distancia entre las $NPAu$ formadas y el sustrato (Sección 3.2).

Por otra parte, en la Fig. 49 (b), se muestra un gráfico de barras donde se comparan los máximos obtenidos a diferentes temperaturas entre la muestra sintetizada en este trabajo (M) y los materiales reportados en la literatura, del lado derecho del gráfico se presenta un doble eje que relaciona los puntos naranjas y azules con la carga de Au y el tamaño de partícula de cada material (Ref. 1 -[74], Ref. 2 -[75], Ref. 3 -[76], Ref. 4 -[77], Ref. 5 -[23], Ref. 6 -[78], Ref. 7 -[79], Ref. 8 -[80]). Se observa que los máximos alcanzados para materiales con cargas cercanas al 3 % no presentan una relación directa (M y Ref. 1, 2, y 3); sin embargo, en los casos donde la carga es cercana al 2 % (Ref. 4 y 5) y al 4 % (Ref. 6, 7 y 8) se obtienen máximos muy parecidos. Con respecto al tamaño de partícula no se observa una relación directa.

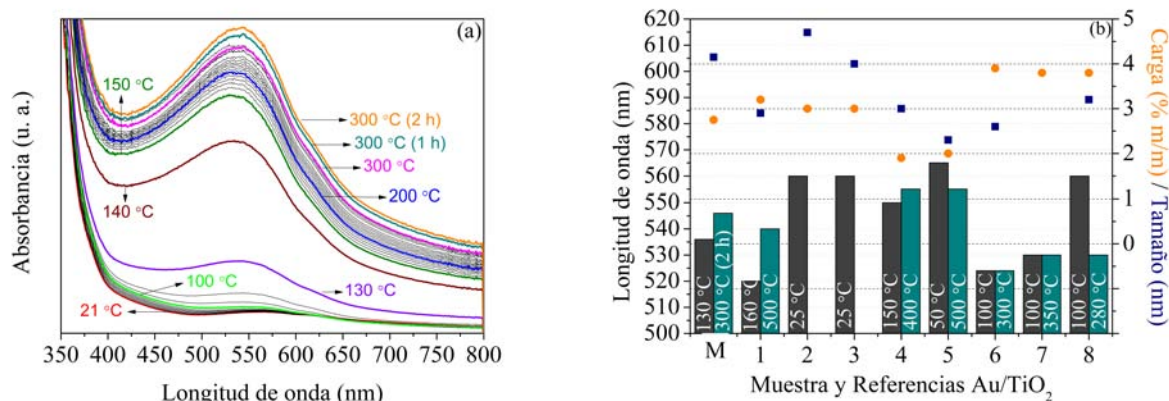


Fig. 49. a) Espectro de absorbancia de la muestra Au/TiO_2 a diferentes temperaturas; b) Máximos de absorbancia reportados en la literatura vs. los máximos de absorbancia de la muestra (M).

Análisis por TPR

En la Fig. 50 (a) se muestra el perfil TPR obtenido con hidrógeno del Au/TiO_2 . En dicho perfil resaltan dos señales a 115 y 571 °C, la primera señal está relacionada con la reducción de Au^{III} a Au^0 y la segunda con la reducción de Ti^{IV} a Ti^{III} . La existencia de la primera señal se debe a que durante la metodología de síntesis (DPU) el Au se deposita en la superficie del TiO_2 en forma de un complejo que no ha podido ser descrito; sin embargo, los estudios muestran que este complejo tiene al Au en un estado de oxidación III; por ello al calentar la muestra en presencia de un agente reductor, se observa la señal característica de la reducción de Au^{III} a Au^0 [81]. En la Fig. 50 (b), se muestra un gráfico de barras con las temperaturas de reducción de 12 referencias comparables y la muestra sintetizada en este trabajo (M); así mismo, del lado derecho del gráfico se presenta un doble eje que relaciona los puntos naranjas y azules con la carga de Au y el tamaño de partícula en cada material respectivamente (Ref. 1 -[74], Ref. 2 -[75], Ref. 3 -[82], Ref. 4 -[77], Ref. 5 -[83], Ref. 6 -[84], Ref. 7 -[85], Ref. 8 -[23], Ref. 9 -[78], Ref. 10 -[86], Ref. 11 -[80] y Ref. 12 -[87]).

Como se observa en la Fig. 50 (b), el Au/TiO_2 sintetizado a partir del Au de los procesadores, presenta la segunda temperatura de reducción más baja con respecto a las temperaturas reportadas, siendo la temperatura de la Ref. 9 la más baja con un valor de aproximadamente 80 °C. Algunas de las referencias indican que esta disminución en la temperatura puede deberse a la incorporación de otros metales en la síntesis; sin embargo, las cantidades que reportan siguen siendo superiores a las que se podrían tener en el $HAuCl_4$ que se obtuvo de la basura electrónica. También se observa que la temperatura de reducción es mayor en aquellas referencias que presentan una menor carga y un menor tamaño de partícula (Ref. 4, 5, 6 y 8 con excepción de la Ref. 9).

Con base en lo anterior, se puede decir que el $HAuCl_4$ obtenido de los pines de procesadores puede ser utilizado para la síntesis de $NPAu$ soportadas en TiO_2 mediante DPU. En general el tamaño y la carga se encuentran dentro de los valores esperados, por lo que la procedencia del $HAuCl_4$ no influye en las características de las partículas obtenidas.

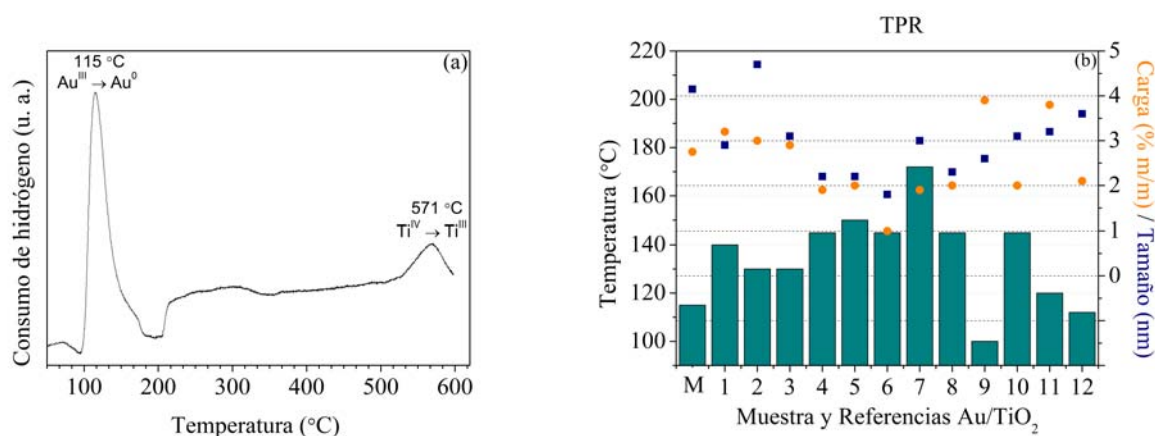


Fig. 50. a) TPR de la muestra Au/TiO_2 ; b) Temperaturas de activación reportadas en la literatura vs. Temperatura de activación de la muestra M.

9.5. Oxidación de CO con Au/TiO_2

Como se mencionó en los antecedentes, una de las propiedades más importantes de las NP_{Au} es su capacidad catalítica para oxidar CO a diferentes temperaturas, este gas es uno de los subproductos presentes en la combustión de cualquier combustible fósil (por ejemplo la gasolina) y es considerado un gas contaminante y tóxico, por ello es necesario oxidarlo antes de liberarlo a la atmósfera.

En la Fig. 51 (a) se muestra el gráfico de conversión de CO en función de la temperatura. Como se puede observar, el material logró el 100 % de conversión a una temperatura de 140 °C; la cual es muy inferior a la reportada para materiales similares. En la Fig. 51 (b) se pueden ver las temperaturas a las cuales se obtuvo el 100 % de conversión en los materiales de referencia, solo el material de la Ref. 8 presentó una temperatura similar a la observada experimentalmente. Al igual que en los casos anteriores se muestran las cargas y los tamaños de partícula para cada referencia. En este caso no se encuentra una relación directa entre alguna de las variables y la temperatura de conversión. El tener una baja temperatura de conversión es una característica deseada, ya que abre la posibilidad de tener materiales activos a temperatura ambiente. Ref. 1 -[74], Ref. 2 -[82], Ref. 3 -[77], Ref. 4 -[83], Ref. 5 -[85], Ref. 6 -[23], Ref. 7 -[78], Ref. 8 -[86], Ref. 9 -[80], Ref. 10 -[87].

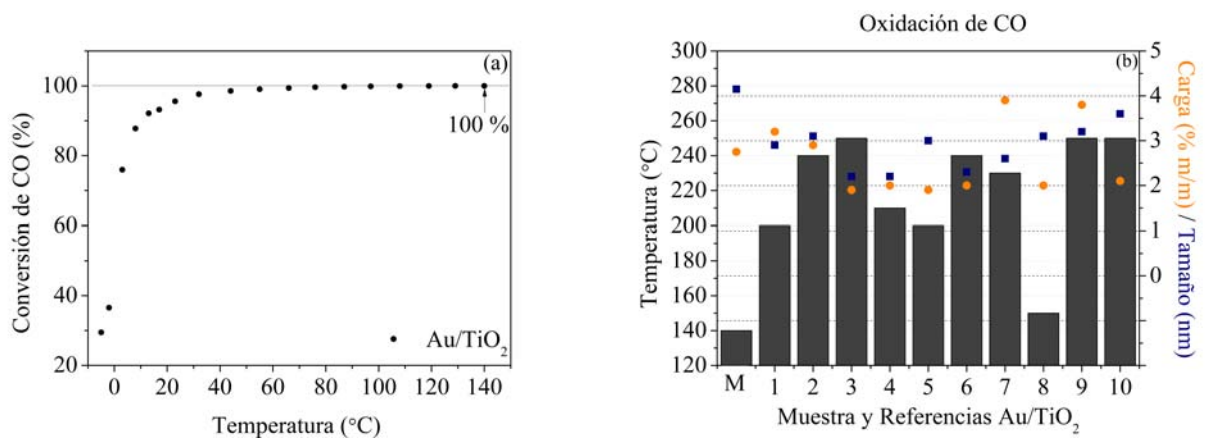
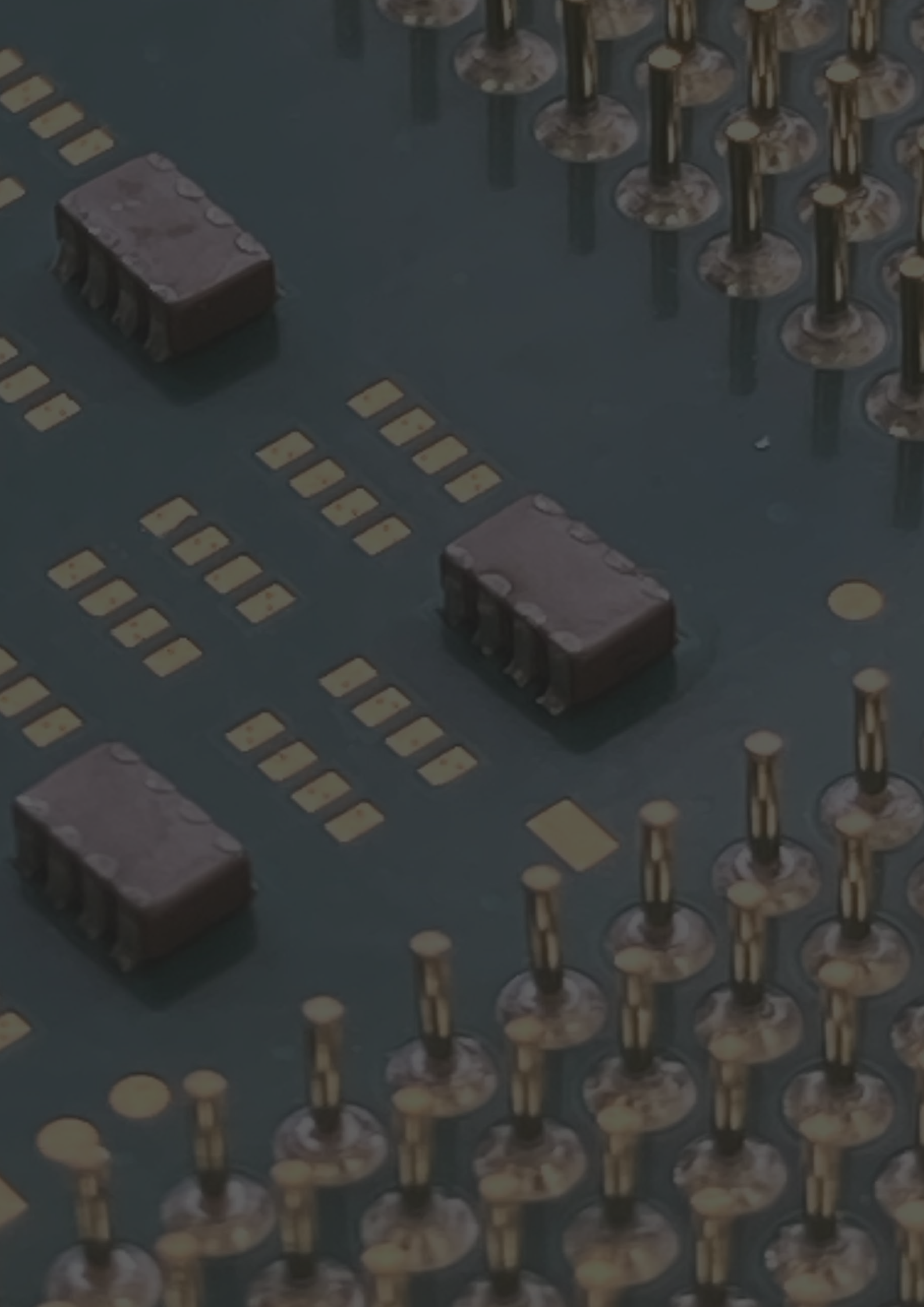


Fig. 51. a) Gráfico de conversión de CO del material Au/TiO_2 a diferentes temperaturas, b) Temperaturas de 100 % de conversión de CO reportadas en la literatura.



10. Conclusiones

Los resultados obtenidos a lo largo de este proyecto indican que la basura electrónica puede ser utilizada para la síntesis de nanomateriales con propiedades catalíticas, el uso de esta fuente secundaria de recursos implica una disminución al impacto ambiental y una posible disminución en los costos de producción si se mejoran los rendimientos de separación y refinado.

Los pines de procesadores contienen oro y otros elementos de interés económico que pueden ser recuperados de forma eficiente si se utiliza la metodología adecuada, en este trabajo se recurrió a una separación mediante la lixiviación con HNO_3 , los resultados mostraron que es posible recuperar cerca del 80 % de los elementos presentes en los procesadores sin la generación de residuos.

Las capas de oro recuperadas de procesadores presentan una alta pureza y debido a su tamaño pueden ser disueltas en 10 mL de HCl al 10 % V/V + 50 μL de HNO_3 a 100 °C, aunque el uso de estos ácidos hace referencia al agua regia, las cantidades utilizadas en este proyecto representan una mejora, ya que la obtención del $HAuCl_4$ con estas condiciones con lleva a una menor generación de NO_2 y una fácil purificación del producto. Estos resultados comprobaron la hipótesis planteada, ya que debido al tamaño de las capas superficiales no fue necesario el uso de agua regia para su disolución. Con base en lo anterior se podría proponer una nueva área de estudio dedicada a la extracción de metales de basura electrónica, que podría ser llamada hidronanometalurgia o hidrometalurgia de baja dimensión.

Por otra parte se demostró que mediante una síntesis asistida por microondas y mediante un calentamiento con una parrilla eléctrica, es posible sintetizar $HAuCl_4$ con una pureza semejante a la del producto comercial, esta característica permite el uso de este agente en diversas metodologías de síntesis de nanopartículas con un valor agregado para aplicaciones ambientales y energéticas.

Las nanopartículas obtenidas durante este estudio presentaron actividades muy semejantes a las obtenidas con el $HAuCl_4$ comercial, por lo que su aplicación en otros sectores no debería estar impedida, a pesar de que se obtuvieron buenos resultados, se hace necesaria una investigación mayor para poder plantear su escalamiento a nivel industrial.

Si bien en este trabajo no se presentó una metodología robusta para la separación y aprovechamiento del oro contenido en los procesadores, los resultados obtenidos marcan el inicio del posible camino hacia un proceso industrial robusto que pueda ser utilizado para mejorar la calidad de vida de las personas y disminuir los efectos ambientales que la era tecnológica ha traído consigo.

11. Bibliografía

- (1) Robinson, B. H. *Science of the Total Environment* **2009**, *408*, 183-191.
- (2) Ilankoon, I. M.; Ghorbani, Y.; Chong, M. N.; Herath, G.; Moyo, T. y Petersen, J. *Waste Management* **2018**, *82*, 258-275.
- (3) Abdelbasir, S. M.; Hassan, S. S.; Kamel, A. H. y El-Nasr, R. S. *Environmental Science and Pollution Research* **2018**, *25*, 16533-16547.
- (4) De La Teja Organo, K. D. C. Ciudadanía digital y educación para el consumo: la basura electrónica en la ciudad de México, Ciudad de México, 2018.
- (5) Haruta, M.; Kobayashi, T.; Sano, H. y Yamada, N. *Chemistry Letters* **1987**, *16*, 405-408.
- (6) Haruta, M.; Yamada, N.; Kobayashi, T. y Iijima, S. *Journal of Catalysis* **1989**, *115*, 301-309.
- (7) Haruta, M. *Catalysis Today* **1997**, *36*, 153-166.
- (8) Daruich De Souza, C.; Ribeiro Nogueira, B. y Rostelato, M. E. C. *Journal of Alloys and Compounds* **2019**, *798*, 714-740.
- (9) Louis, C. y Pluchery, O., *Gold nanoparticles for physics, chemistry and biology*, 1st; Imperial College Press: France, 2012.
- (10) Corti, C., *Gold Science and Applications*, 1st; Corti, Christopher, H. R., ed., Boca Raton, 2010, pág. 407.
- (11) Shnoudeh, A. J.; Hamad, I.; Abdo, R. W.; Qadumii, L.; Jaber, A. Y.; Surchi, H. S. y Alkelany, S. Z., *Synthesis, Characterization, and Applications of Metal Nanoparticles*; Elsevier Inc.: 2019, págs. 527-612.
- (12) ¿Nanotecnología en el siglo IV?: la misteriosa copa bicolor de Licurgo, url: <https://www.infobae.com/tendencias/2017/05/01/nanotecnologia-en-el-siglo-iv-la-misteriosa-copa-bicolor-de-licurgo/>, consultada el 06/09/2022.
- (13) Michael Faraday's gold colloids, url: <https://www.rigb.org/our-history/iconic-objects/iconic-objects-list/faraday-gold-colloids>, consultada el 01/12/2022.
- (14) Kuo, B. H.; Hsia, C. F.; Chen, T. N. y Huang, M. H. *Journal of Physical Chemistry C* **2018**, *122*, 25118-25126.
- (15) Khan, I.; Saeed, K. y Khan, I. *Arabian Journal of Chemistry* **2019**, *12*, 908-931.
- (16) Amendola, V.; Pilot, R.; Frascioni, M.; Maragò, O. M. y Iatì, M. A. *Journal of Physics Condensed Matter* **2017**, *29*.
- (17) Ozin, G. A.; Arsenault, A. y Cademartiri, L., *Nanochemistry: A chemical approach to nanomaterials*, 2nd; The Royal Society of Chemistry: 2009.
- (18) Willets, K. A. y Van Duyne, R. P. *Annual Review of Physical Chemistry* **2007**, *58*, 267-297.
- (19) Pérez-Juste, J.; Pastoriza-Santos, I.; Liz-Marzán, L. M. y Mulvaney, P. *Coordination Chemistry Reviews* **2005**, *249*, 1870-1901.

- (20) Gold Nanoparticles: Properties and Applications, URL: <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/biosensors-and-imaging/gold-nanoparticles>, consultada el 10/01/2023.
- (21) Petryayeva, E. y Krull, U. J. *Analytica Chimica Acta* **2011**, *706*, 8-24.
- (22) Schlexer, P.; Widmann, D.; Behm, R. J. y Pacchioni, G. *ACS Catalysis* **2018**, *8*, 6513-6525.
- (23) Hinojosa-Reyes, M.; Camposeco-Solis, R.; Zanella, R.; Rodríguez-González, V. y Ruiz, F. *Catalysis Letters* **2018**, *148*, 383-396.
- (24) Ramli, Z. A. C. y Kamarudin, S. K. *Nanoscale Research Letters* **2018**, *13*, 410.
- (25) Hernández, J.; Solla-Gullón, J.; Herrero, E.; Aldaz, A. y Feliu, J. M. *Electrochimica Acta* **2006**, *52*, 1662-1669.
- (26) Assiongbon, K. A. y Roy, D. *Surface Science* **2005**, *594*, 99-119.
- (27) Yan, S.; Gao, L.; Zhang, S.; Zhang, W.; Li, Y. y Gao, L. *Electrochimica Acta* **2013**, *94*, 159-164.
- (28) Turkevich, J.; Stevenson, P. C. e Hillier, J. *Discussions of the Faraday Society* **1951**, *11*, 55-75.
- (29) Grabar, K. C.; Hommer, M. B.; Natan, M. J. y Freeman, R. G. *Analytical Chemistry* **1995**, *67*, 735-743.
- (30) Ojea-Jiménez, I.; Bastús, N. G. y Puentes, V. *Journal of Physical Chemistry C* **2011**, *115*, 15752-15757.
- (31) Hong, L.; Lu, M.; Diné, M. P.; Blain, P.; Peng, W.; Gu, H. y Masson, J. F. *Biosensors and Bioelectronics* **2018**, *109*, 230-236.
- (32) Frens, G. *Nature Physical Science* **1973**, *241*, 20-22.
- (33) Mine, E.; Yamada, A.; Kobayashi, Y.; Konno, M. y Liz-Marzán, L. M. *Journal of Colloid and Interface Science* **2003**, *264*, 385-390.
- (34) Karpel, R. L.; da Silva Liberato, M.; Campeiro, J. D.; Bergeon, L.; Szychowski, B.; Butler, A.; Marino, G.; Cusic, J. F.; de Oliveira, L. C. G.; Oliveira, E. B.; de Farias, M. A.; Portugal, R. V.; Alves, W. A.; Daniel, M. C. y Hayashi, M. A. *Colloids and Surfaces B: Biointerfaces* **2018**, *163*, 1-8.
- (35) Storhoff, J. J.; Elghanian, R.; Mucic, R. C.; Mirkin, C. A. y Letsinger, R. L. *Journal of the American Chemical Society* **1998**, *120*, 1959-1964.
- (36) He, P. y Zhu, X. *Materials Research Bulletin* **2007**, *42*, 1310-1315.
- (37) Huang, H. y Yang, X. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2003**, *226*, 77-86.
- (38) Sangamithirai, D.; Munusamy, S.; Narayanan, V. y Stephen, A. *Materials Science and Engineering C* **2018**, *91*, 512-523.
- (39) Zhao, L.; Jiang, D.; Cai, Y.; Ji, X.; Xie, R. y Yang, W. *Nanoscale* **2012**, *4*, 5071-5076.
- (40) Kalimuthu, P. y John, S. A. *Materials Chemistry and Physics* **2010**, *122*, 380-385.

- (41) Wang, M.; Sun, C.; Wang, L.; Ji, X.; Bai, Y.; Li, T. y Li, J. *Journal of Pharmaceutical and Biomedical Analysis* **2003**, *33*, 1117-1125.
- (42) Praharaj, S.; Panigrahi, S.; Basu, S.; Pande, S.; Jana, S.; Ghosh, S. K. y Pal, T. *Journal of Photochemistry and Photobiology A: Chemistry* **2007**, *187*, 196-201.
- (43) Kim, Y. J.; Yang, Y. S.; Ha, S. C.; Cho, S. M.; Kim, Y. S.; Kim, H. Y.; Yang, H. y Kim, Y. T. *Sensors and Actuators, B: Chemical* **2005**, *106*, 189-198.
- (44) Dichello, G. A.; Fukuda, T.; Maekawa, T.; Whitby, R. L.; Mikhalovsky, S. V.; Alavijeh, M.; Pannala, A. S. y Sarker, D. K. *European Journal of Pharmaceutical Sciences* **2017**, *105*, 55-63.
- (45) Razzaq, H.; Qureshi, R.; Cabo-Fernandez, L. y Schiffrin, D. J. *Journal of Electroanalytical Chemistry* **2018**, *819*, 9-15.
- (46) Van der Zande, B. M.; Bohmer, M. R.; Fokkink, L. G. y Schonenberger, C. *Journal of Physical Chemistry B* **1997**, *101*, 852-854.
- (47) Tsuji, M.; Miyamae, N.; Hashimoto, M.; Nishio, M.; Hikino, S.; Ishigami, N. y Tanaka, I. *Colloids and Surfaces A: Physicochemical and Engineering Aspects* **2007**, *302*, 587-598.
- (48) Bratsch, S. G. *Journal of Physical and Chemical Reference Data* **1989**, *18*, 1-21.
- (49) Hojo, M.; Yamamoto, M. y Okamura, K. *Physical Chemistry Chemical Physics* **2015**, *17*, 19948-19956.
- (50) Sheng, P. P. y Etsell, T. H. *Waste Management and Research* **2007**, *25*, 380-383.
- (51) Briones García, J. I.; Toledo Castillo, N. d. R. y Mejía Reinoso, T. J. *ConcienciaDigital* **2020**, *3*, 199-209.
- (52) King, S. R.; Massicot, J. y McDonagh, A. M. *Metals* **2015**, *5*, 1454-1461.
- (53) Farjana, S. H. y Li, W. *Procedia CIRP* **2021**, *98*, 511-516.
- (54) Krige, J. y Pestre, D., *Companion Encyclopedia of Science in the Twentieth Century*; Taylor & Francis: 2013.
- (55) Xb100 Primer plano de la placa de circuito electrónico con cpu microchip componentes electrónicos de fondo, url: [https://www.freepik.es/foto-gratis/primer-plano-placa-circuito-electronico-cpu-microchip-componentes-electronicos-fondo_1193052.htm#query=placa electronica&position=15 & from_view= keyword](https://www.freepik.es/foto-gratis/primer-plano-placa-circuito-electronico-cpu-microchip-componentes-electronicos-fondo_1193052.htm#query=placa%20electronica&position=15&from_view=keyword), consultada el 10/11/2022.
- (56) Forti, V.; Baldé, C. P.; Kuehr, R. y Bel, G., *The Global E-waste Monitor 2020*; July, 2020, pág. 120.
- (57) López, J. ¿Por qué AMD no copia a Intel y sigue usando pines en sus CPUs?, url: <https://hardzone.es/tutoriales/rendimiento/amd-pga-intel-lga/>, consultada el 11/01/2023.
- (58) Suresh, S. S.; Bonda, S.; Mohanty, S. y Nayak, S. K. *Process Safety and Environmental Protection* **2018**, *116*, 477-493.
- (59) Technology, S. H.-t.; Netburst, I.; Technology, H.-p.; Code, E. C. y Technology, S. H.-t. **2004**, 1-85.

- (60) Minera Peñasquito S.A. de C.V. Proyecto Minero Peñasquito Manifestación de Impacto Ambiental Modalidad Regional Incluye lo relativo al cambio de uso de suelo, TOMO 1, 2006.
- (61) Islam, A.; Ahmed, T.; Awual, M. R.; Rahman, A.; Sultana, M.; Aziz, A. A.; Monir, M. U.; Teo, S. H. y Hasan, M. *Journal of Cleaner Production* **2020**, *244*.
- (62) Tratamiento de Agua en la Industria Metalúrgica.
- (63) Schmidt, J. y Vogelsberger, W. *Journal of Physical Chemistry B* **2006**, *110*, 3955-3963.
- (64) Meulenkamp, E. A. *Journal of Physical Chemistry B* **1998**, *102*, 5566-5572.
- (65) Mudunkotuwa, I. A.; Rupasinghe, T.; Wu, C. M. y Grassian, V. H. *Langmuir* **2012**, *28*, 396-403.
- (66) Liémans, I.; Alban, B.; Tranier, J. P. y Thomas, D. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 2847-2854.
- (67) Wojdyr, M. *Journal of Applied Crystallography* **2010**, *43*, 1126-1128.
- (68) Schneider, C. A.; Rasband, W. S. y Eliceiri, K. W. *Nature Methods* **2012**, *9*, 671-675.
- (69) Nerle, U. *IOSR Journal of Applied Physics* **2013**, *5*, 01-07.
- (70) Habashi, F. *European Chemical Bulletin* **2016**, *5*, 416-419.
- (71) Guin, S. K.; Pillai, J. S.; Ambolika, A. S.; Saha, A. y Aggarwal, S. K. *RSC Advances* **2013**, *3*, 17977-17988.
- (72) Vahid, K. y E., B. V. Mie Calculations of Single Nanosphere Cross-Sections, 2021.
- (73) Li, C.; Li, D.; Wan, G.; Xu, J. y Hou, W. *Nanoscale Research Letters* **2011**, *6*, 1-10.
- (74) Calzada, L. A.; Louis, C.; Wan Han, C.; Ortalan, V. y Zanella, R. *Applied Catalysis B: Environmental* **2020**, *264*, 118503.
- (75) Portillo-Vélez, N. S. y Zanella, R. *Chemical Engineering Journal* **2020**, *385*, 123848.
- (76) Medina, J. C.; Garcia-Perez, V. I. y Zanella, R. *Materials Today Communications* **2021**, *26*, 102182.
- (77) Camposeco, R. y Zanella, R. *Environmental Science and Pollution Research* **2022**, *29*, 76992-77006.
- (78) Sandoval, A.; Zanella, R. y Klimova, T. E. *Catalysis Today* **2017**, *282*, 140-150.
- (79) Sandoval, A.; Delannoy, L.; Méthivier, C.; Louis, C. y Zanella, R. *Applied Catalysis A: General* **2015**, *504*, 287-294.
- (80) Sandoval, A.; Louis, C. y Zanella, R. *Applied Catalysis B: Environmental* **2013**, *140-141*, 363-377.
- (81) Zanella, R.; Delannoy, L. y Louis, C. *Applied Catalysis A: General* **2005**, *291*, 62-72.
- (82) Zanella, R.; Rodríguez-González, V.; Arzola, Y. y Moreno-Rodríguez, A. *ACS Catalysis* **2012**, *2*, 1-11.
- (83) Camposeco, R. y Zanella, R. *Catalysis Today* **2022**, *392-393*, 49-59.
- (84) Camposeco, R.; Torres, A. E. y Zanella, R. *Topics in Catalysis* **2022**, *65*, 798-816.
- (85) Camposeco, R.; Castillo, S.; Nava, N.; Medina, J. C. y Zanella, R. *Topics in Catalysis* **2020**, *63*, 492-503.

- (86) Hinojosa-Reyes, M.; Zanella, R.; Maturano-Rojas, V. y Rodríguez-González, V. *Applied Surface Science* **2016**, *368*, 224-232.
- (87) Rodríguez-González, V.; Zanella, R.; Calzada, L. A.; Gómez, R.; Rodríguez-González, V. y Gómez, R. *J. Phys. Chem. C* **2009**, *113*, 8911-8917.

12. Anexo

12.1. Eficiencias

En la Tabla 7 se muestran las masas recuperadas de *Au* y las masas calculadas de *Cu* y *Sn* a partir de los óxidos recuperados. En el caso de la eficiencia en función de los resultados de MP-AES, solo se utilizaron los valores de *Cu* y *Au* debido a que las cantidades de *Sn* no fueron constantes en los diferentes lotes. Debajo de cada valor se presenta su incertidumbre expandida (U) con un factor de cobertura de 2.

Tabla 7: Eficiencia en función de la masa de los productos obtenidos de las separaciones de los Lotes 1, 2 y 3.

Lote	Masa de pines (g)	Au (g)	Cu (g)	Sn (g)	m_T (g)	Eficiencia m_T (%)	Eficiencia MP-AES (%)
1	2.5119	0.0164	1.9318	0.4834	2.4316	96.80	89.05
U	0.0004	0.0002	0.0004	0.0008	0.0008	1.48	0.02
2	2.5392	0.0151	1.7865	0.0976	1.8992	74.79	82.35
U	0.0004	0.0002	0.0002	0.0002	0.0004	1.24	0.02
3	2.6118	0.0204	1.6611	0.2485	1.9300	73.90	76.86
U	0.0002	0.0002	0.0002	0.0004	0.0005	0.72	0.02

12.2. Curva de calibración de $HAuCl_4$

La curva de calibración utilizada para la caracterización de las disoluciones de $HAuCl_4$ se construyó desde 2.0×10^{-5} M y hasta 1.8×10^{-3} M en matraces de 25 mL, a los cuales se les agregó 1 mL de HCl para tener un pH ácido y poder observar con claridad las señales asociadas al complejo. Los cálculos previos a la construcción se muestran en la Tabla 8, en la cual se pueden observar las concentraciones por punto, el volumen final, las alícuotas tomadas de la disolución madre y los datos utilizados para preparar la disolución madre. Debajo de cada valor se presenta su incertidumbre expandida (U) con un factor de cobertura de 2.

Tabla 8: Curva de calibración.

	Punto 1	Punto 2	Punto 3	Punto 4	Punto 5	Disolución madre
$[HAuCl_4]_{Teo}$ (mM)	0.0200	0.0800	0.1200	0.1400	0.1800	
Vol. (mL)	26.047	26.047	26.047	26.047	26.047	25.055
U	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015	0.015
M (g/mol)						393.83
U						0.0093
m_{HAuCl_4} (g)						0.0111
U						0.0002
Vol. de la disolución madre (mL)	0.4521	1.9930	2.9853	3.4374	3.9860	
U	0.0017	0.0024	0.0028	0.0033	0.0041	
$[HAuCl_4]_{Exp}$ (mM)	0.0195	0.0858	0.1285	0.1480	0.1716	
U	0.0002	0.0009	0.0013	0.0015	0.0018	

12.2.1. Preparación de las muestras

Posterior a la síntesis, las disoluciones se evaporaron hasta tener aproximadamente 1 mL de disolución, después se aforaron a 10 mL, se filtraron al vacío y a partir de ellas se prepararon diluciones 1 en 10, esto se realizó para tener una concentración medible dentro de los límites de detección del equipo y dentro de los límites de concentración de la curva.

12.2.2. Caracterización UV-VIS de las disoluciones obtenidas por microondas.

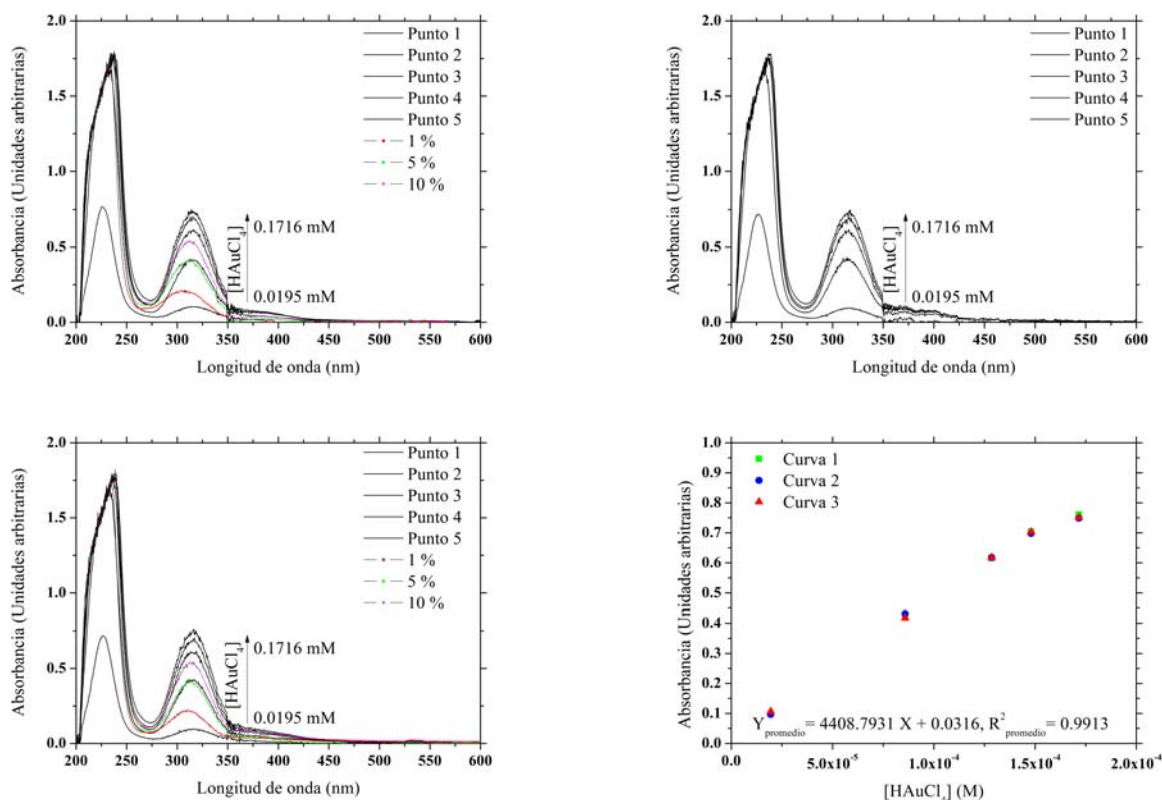


Fig. 52. Espectros de absorción y curvas de calibración para la caracterización de las disoluciones al 1 %, 5 % y 10 % (V/V).

Para cada curva se realizó una regresión lineal para obtener los parámetros de ajuste, los cuales fueron promediados para obtener una expresión general que relacionara la absorbancia con la concentración de las disoluciones de referencia (Ecuación 9).

$$Y_{promedio} = 4408.7931X + 0.0316 \quad (9)$$

Para determinar las concentraciones de cada disolución se utilizaron las señales a 315 nm, ya que estas mostraron una mejor respuesta al cambio de concentración. En la Tabla 9 se muestran los máximos determinados con ayuda de una hoja de Excel para cada muestra. Los resultados obtenidos de la caracterización, junto con sus incertidumbres expandidas ($k = 2$) se muestran en la Tabla 10, estos valores se obtuvieron con base en la Ecuación 9, en los valores de la Tabla 9 y considerando las diluciones de las muestras.

Tabla 9: Valores medidos en los espectros de absorción.

Disolución	Curva 1		Curva 3	
	nm	Abs	nm	Abs
1 %	309.5	0.221689	308.0	0.215198
5 %	314.5	0.422506	312.5	0.413403
10 %	315.0	0.545344	313.0	0.543455

Tabla 10: Concentraciones de $[HAuCl_4]_{Exp}$ de las disoluciones al 1%, 5% y 10% (V/V).

	1 %	5 %	10 %
Absorbancia promedio	0.218444	0.417955	0.544400
$[HAuCl_4]_{Dil}$ (M)	0.000042	0.000088	0.000116
u	0.000004		
$[HAuCl_4]_{Exp}$ (M)	0.00043	0.00088	0.00117
U	0.00009	0.00008	
$[HAuCl_4]_{Teo}$ (M)	0.00100	0.00105	0.00115
U	0.00006		
% de Au disuelto	42.8	84.3	101.9
U	9.3	8.0	7.17

12.2.3. Caracterización UV-VIS de las disoluciones obtenidas por calentamiento tradicional.

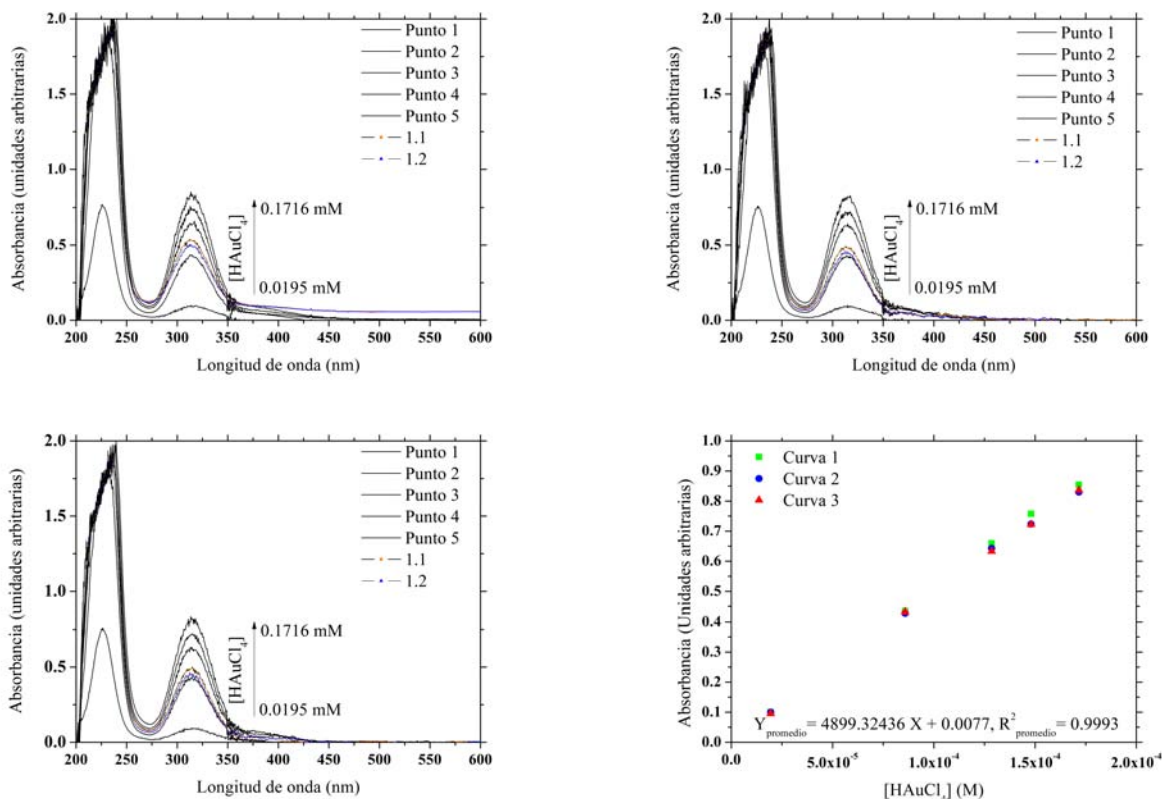


Fig. 53. Espectros de absorción y curvas de calibración para la caracterización de las disoluciones 1.1 y 1.2

Al igual que en el caso anterior se obtuvo una expresión general que relacionara la absorbancia con la concentración de las disoluciones de referencia (Ecuación 10).

$$Y_{promedio} = 4899.32436X + 0.0077 \quad (10)$$

Los valores obtenidos de longitud de onda y absorbancia para cada muestra, se presentan en la Tabla 11. Mientras que los resultados obtenidos se muestran en la Tabla 12.

Tabla 11: Valores medidos en los espectros de absorción.

Disolución	Curva 1		Curva 2		Curva 3	
	nm	Abs	nm	Abs	nm	Abs
T10 % (1)	312.5	0.540120	313.5	0.492838	315.0	0.501758
T10 % (2)	312.5	0.504194	313.0	0.459772	312.5	0.464684
T10 % (3)	314.5	0.353036	313.5	0.298634	314.5	0.295274

Tabla 12: Concentraciones de $[HAuCl_4]_{Exp}$ para las muestras 1.1 y 1.2.

	Disoluciones	
	1.1	1.2
Absorbancia promedio	0.511572	0.476217
$[HAuCl_4]_{Dil}$ (M)	0.000103	0.000096
U	0.000004	
$[HAuCl_4]_{Exp}$ (M)	0.00104	0.00096
U	0.00003	
$[HAuCl_4]_{Teo}$ (M)	0.00101	0.00091
U	0.00017	0.00018
% de Au disuelto	101.85	105.23
U (%)	17.13	21.13

12.3. Evolución de variables experimentales durante la síntesis asistida por microondas.

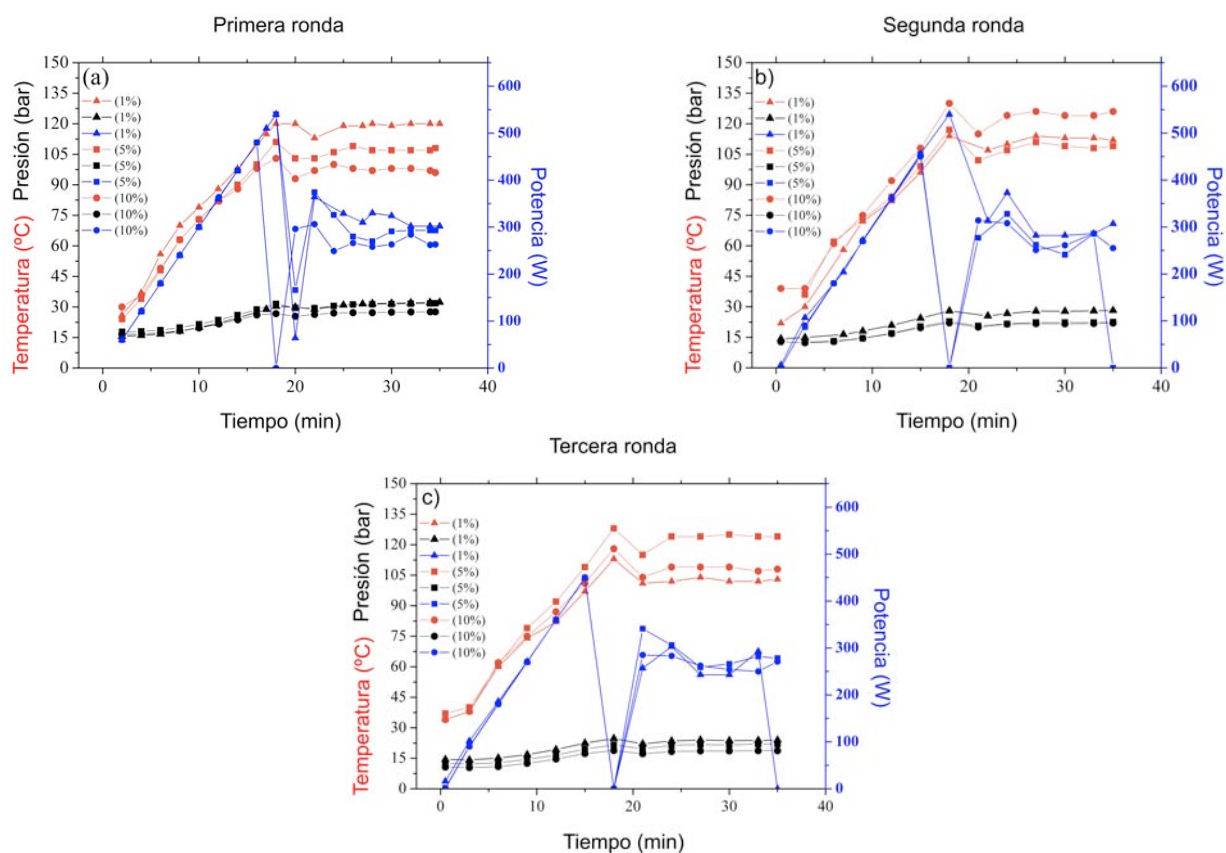


Fig. 54. Evolución de las variables experimentales durante las síntesis asistida por microondas de: a) primera ronda, b) segunda ronda y c) tercera ronda.


12.4. Parámetros cristalográficos obtenidos mediante el refinamiento de Rietveld

Tabla 13: Parámetros cristalográficos de las fases modeladas con Rietveld

Fase	a (Å)	b (Å)	c (Å)	α (°)	β (°)	γ (°)	Densidad (g/cm^3)
Anatasa	3.787496	3.787496	9.510650	90	90	90	3.890
Rutilo	4.596988	4.596988	2.957878	90	90	90	4.245
Oro	4.079081	4.079081	4.079081	90	90	90	19.275

Article

Synthesis of Gold Nanoparticles from Gold Coatings Recovered from E-Waste Processors

Javier Su-Gallegos¹, Lorena Magallón-Cacho², Jeannete Ramírez-Aparicio² and Edgar Borja-Arco^{1,*} 

¹ Department of Theoretical Physics and Chemistry, Faculty of Chemistry, National Autonomous University of Mexico, Mexico City 04510, Mexico

² National Council of Science and Technology (CONACYT), Mexico City 03940, Mexico

* Correspondence: eborja@unam.mx; Tel.: +52-55-5622-3899

Abstract: This work presents the synthesis of Au nanoparticles from gold coatings recovered from processor pins with minimal waste generation. The process consisted of four main steps: (1) physical recovery of pins, (2) recovery of gold coatings by acid digestion, (3) synthesis of HAuCl₄ under mild conditions and, (4) synthesis of Au nanoparticles by the Turkevich method. The small dimensions of Au coatings allowed the synthesis of HAuCl₄ with lower amounts of HCl_{conc} and HNO_{3conc} than those used with aqua regia. This method has significant advantages, such as lower NO_{2(g)} emission, easy post-treatment and purification, low synthesis cost and high yields. Gold nanoparticles synthesized from HAuCl₄ were characterized by transmission electron microscopy (TEM) and UV-Vis spectroscopy. Size distribution analysis showed particles 14.23 nm in length and 12.05 nm in width, while absorption spectra showed a surface plasmon located at 523 nm; these characteristics were very similar to those observed with Au nanoparticles obtained with Aldrich's reagent. It is suggested that recycling procedures can be improved by taking into account the size and shape of the metals to be recovered, thus introducing a new field of research known as hydronanometallurgy.



Citation: Su-Gallegos, J.; Magallón-Cacho, L.; Ramírez-Aparicio, J.; Borja-Arco, E. Synthesis of Gold Nanoparticles from Gold Coatings Recovered from E-Waste Processors. *Materials* **2022**, *15*, 7307. <https://doi.org/10.3390/ma15207307>

Academic Editors: Magdalena Luty-Błocho, Edit Csapó and Bogdan Rutkowski

Received: 23 September 2022

Accepted: 17 October 2022

Published: 19 October 2022

Publisher's Note: MDPI stays neutral with regard to jurisdictional claims in published maps and institutional affiliations.



Copyright: © 2022 by the authors. Licensee MDPI, Basel, Switzerland. This article is an open access article distributed under the terms and conditions of the Creative Commons Attribution (CC BY) license (<https://creativecommons.org/licenses/by/4.0/>).

Keywords: e-waste; gold recovery; nanoparticles; tetrachloroauric acid; Turkevich method

1. Introduction

Over the last decade, e-waste worldwide has been steadily increasing. Its negative impact on the environment has posed new challenges for waste management and current recycling processes [1–4]. Traditionally, this type of waste is processed by hydrometallurgy and pyrometallurgy [2,4,5]. However, these practices continue to produce toxic waste and the emission of harmful agents, which may endanger public and environmental health [4,6,7]. For all these reasons, the development of new recycling methodologies with environmental approaches has become one of the most studied topics in the world. Some of the main goals are: (1) reduce waste generation or reuse it to avoid landfilling, (2) optimize the collection system to reduce the environmental impact due to its transfer, (3) integrate a recycling chain with chemical and physical methods that optimize the process, (4) reduce the use of leaching agents or use less toxic reagents, and (5) optimize the current recycling processes [2–4]. These changes would minimize the environmental impact of waste and contribute to the United Nations Sustainable Development Goals (SDGs), such as “clean water and sanitation”, “sustainable cities and communities” and “responsible production and consumption” (goals 6, 11 and 12, respectively) [8].

Overall, recycling processes focus on concentrating the metals of interest (Au, Ag, Cu, Pd and others) in solution or in an ingot for selective separation [6,9–11]. Leaching agents such as thioureas, halides, cyanides and aqua regia are commonly used to separate the gold. Although they are considerably toxic with a significant environmental impact, their use is still justified by their yields [12–14].

Most research does not consider the size and shape of the Au to be recovered in the design of new methodologies [11–13,15–19]. However, other factors such as the size and

shape of the gold to be recovered must be taken into account. These factors may be relevant because the chemical properties of gold change when it has smaller dimensions, becoming more reactive than in macroscopic dimension [20,21]. This property could be exploited for the design of new recycling methodologies. Understanding how these factors influence gold recovery could lead to improvements in recycling methods and a significant reduction in environmental impact.

Hydrometallurgical recycling methodologies recover gold in its oxidized form (HAuCl_4), which is subsequently purified [9,12,22]. This acid has been produced for centuries by reacting metallic gold with aqua regia (a 3:1 mixture of concentrated hydrochloric and nitric acids, respectively); during this reaction, HNO_3 oxidizes metallic gold to produce Au^{3+} ions, which will then form tetrachloroaurate (III) anions with the chloride ions. The continuous formation of the gold complex drives the reaction and generates H_2O and NO as byproducts, the latter combining with ambient oxygen to generate NO_2 . Some studies have suggested that HNO_3 may not be the only oxidizing agent in the reaction, as chlorine gas and nitrosyl chloride (produced during the reaction with aqua regia) can also oxidize small amounts of gold [23–25].

Although good yields are available, it has prompted the exploration of alternative synthesis methods, as the aqua regia method involves the use of concentrated acids and many steps for HAuCl_4 purification, in addition to the environmental impact. For example, Shirin R. King et al. [26] propose a simple procedure using chlorine gas in a vessel with gold pellets and water (Equation (1)), where the authors report synthesis times ranging from 12 to 125 h depending on the temperature (room temperature, 50, 60 and 70 °C) and the size of gold pellets (spherical pellets and spherical pellets flattening at 1 mm thicknesses). The tetrachloroauric acid obtained with this method is stable and has a high purity, since the manganese used during the chlorine production process does not leach into the final HAuCl_4 solution. However, some aspects must be taken into account: (1) the metallic gold used must have a high degree of purity, (2) the presence of chlorine gas implies special equipment for industrial use and (3) if the chlorine gas is synthesized in situ, more reagents and filters are needed to avoid contamination of HAuCl_4 .



Another example is reported by Masashi Hojo et al. [23,24] who dissolve gold plates (0.1 mm × 2 mm × 5 mm) and gold wires (0.1, 0.25, and 0.5 mm diameter) in a 2 mol L⁻¹ HNO_3 solution, to which they add different salts (LiCl , NaCl , KCl , MgCl_2 , CaCl_2 and AlCl_3) at different concentrations (from 0.1 mol L⁻¹ to 9 mol L⁻¹). The dissolution times of the plates and gold wires ranged from 35 h to 30 min depending on the reaction conditions and temperature used (15–80 °C). In addition, it is necessary to implement a purification system to obtain HAuCl_4 with high purity, which is not desired. On the other hand, reaction times can be very long under certain conditions, resulting in low yields. Dissolution of gold using a “dilute aqua regia” solution (a mixture of HNO_3 and HCl , both at 1.0 mol L⁻¹) is also proposed. According to their results, this solution can dissolve a gold wire at 60 °C in 35 h, but when salts are added to the system, time is reduced. However, as in the previous case, the use of salts and long-lasting reactions are not desirable.

The main reason for finding green or better methodologies to synthesize HAuCl_4 lies in the fact that this acid is used for the synthesis of gold nanoparticles, which have a wide range of applications such as the transport of therapeutic agents, photodynamic therapy, as sensors and probes, or in medical treatments. Therefore, the development of new synthesis routes and the use of different precursors are of great interest. However, the synthesis of gold nanoparticles depends on many factors such as pH, concentration, temperature and stabilizing agent, among others; for example, contamination of a pipette tip could add foreign material, which could lead to changes in the size and shape of the nanoparticles [20].

Although there are many methodologies for the synthesis of gold nanoparticles, this work focused only on the use of the Turkevich method, as it is a widely used methodol-

ogy [20]. Nevertheless, the precursor (HAuCl_4) obtained in this work could be used in other synthesis methodologies. Thus, this work shows a methodology for the synthesis of tetrachloroauric acid from gold coatings obtained from electronic waste processors, which is subsequently used for the synthesis of gold nanoparticles. First, a method is proposed to separate gold coatings from e-waste processors by acid digestion with HNO_3 . This strategy focuses on the separation of gold rather than its dissolution and subsequent selective chemical separation, so the method includes physical pretreatment of the processors to improve recovery, as well as the use of gas traps to eliminate the emission of toxic compounds. Secondly, the dissolution conditions for the synthesis of tetrachloroauric acid are studied. In this study, HCl was used as the complexing agent and HNO_3 as the oxidizing agent. Although these acids are used in the procedure with aqua regia mentioned above, the amounts and concentrations used in this work represent an improvement in the gold oxidation process since they decrease the production of toxic agents and facilitate the purification of the products. Finally, gold nanoparticles were synthesized with HAuCl_4 obtained from gold coatings using the Turkevich method.

2. Materials and Methods

2.1. Recovery of Pins from E-Waste Processors

Intel Pentium 4 processors from a local recycling center were used to recover the gold coatings. The pins were cut from the processor boards and then washed in an ultrasonic bath (Cole-Parmer Model 08895-21, Vernon Hills, IL, USA) for 15 min with deionized water ($\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$, $2.0 \times 10^{-6} \Omega^{-1} \text{cm}^{-1}$ Meyer, Ciudad de México, Mexico) and isopropyl alcohol ($\geq 99.5\%$ Meyer, Ciudad de México, Mexico) at a 1:1 ratio. Finally, the pins were dried at room temperature.

Cu, Ni, Fe and Au were quantified by energy dispersive X-ray spectrometry (EDS) using a Bruker-Quantax 200 energy dispersive x-ray spectrometer with a FE-SEM S-5500 microscope (Hitachi, London, UK). Three components of the pins were examined: the base, the coating and the inner body (using a colloidal silver sample preparation for the latter).

The morphology of the pins was characterized by scanning electron microscopy (SEM) using a JEOL-5600LV microscope (Japan Electron Optics Laboratory, Tokyo, Japan) at 20 kV, with secondary electrons, spot size of 500 and Working Distance (WD) of 8.5 mm.

Cu, Ni, Fe and Au were also quantified by microwave plasma atomic emission spectrometry (MP-AES) on an MP-AES 420 spectrometer (Agilent, Santa Clara, CA, USA) with a Multi-wave PRO microwave oven (Anton Paar, NSW, AU). For this purpose, 478 pins were dissolved in 10 mL of aqua regia (36.5–38.0% HCl_{conc} , 68.0–70.0% $\text{HNO}_{3\text{conc}}$, both Meyer, Ciudad de México, Mexico).

2.2. Recovery of Gold Coatings from Pins

Gold coatings from three different batches of processors (each with 1434 pins which are equivalent to three processors) were separated by acid digestion with $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ using the experimental setup showed in Figure 1. The mass of the pins (uncertainties are indicated in parentheses) used for batches 1, 2, and 3 were 2.5119 (0.0004) g, 2.5392 (0.0004) g and 2.6118 (0.0002) g, respectively [27]. The volume of $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ was calculated using Equation (2), under the assumption that the pins were pure Cu. The reaction was started by placing the reaction tube on a hotplate stirrer (Cole-Parmer model JZ-03407-10, Vernon Hills, IL, USA) at 80 °C with three gas traps containing 50 mL of 50% *v/v* hydrogen peroxide (29.0–32.0% H_2O_2 , High Purity, Ciudad de México, Mexico) in water [28–30]. Once the reaction was started, the hotplate was turned off and only agitation was maintained. To ensure the proper functioning of the gas traps, the initial and final pH was measured throughout the procedure, using a ROSS Ultra pH/ATC Triode (Thermo scientific model Orion 8107UWMMD, Waltham, MA, USA) and an Orion star potentiometer (Thermo scientific model A325, Waltham, MA, USA).

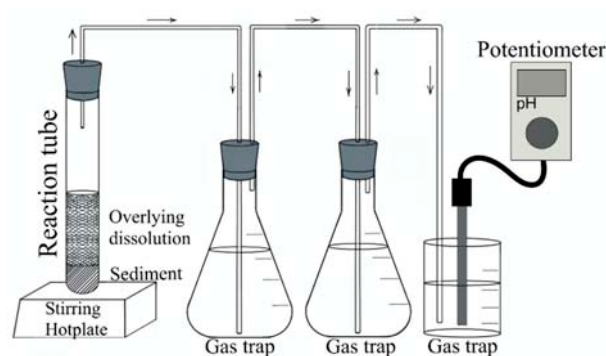
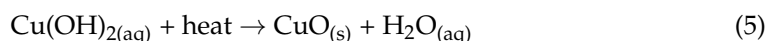
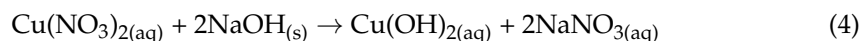
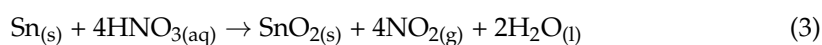
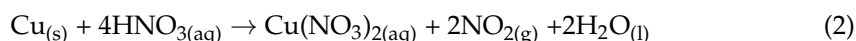


Figure 1. Experimental setup for the recovery of gold coatings from e-waste processor pins.

For Batch 1, a total of 9 mL of $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ was used by adding it 1 mL at a time into the reaction tube. Once the reaction was completed, 8 mL of $\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$ was added (also 1 mL at a time) to improve the solubility of the products. While for Batch 2, a total of 8 mL of $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ was added into the reaction tube in three portions: (1) 5 mL at the beginning of the reaction, (2) 1 mL at the middle and (3) 2 mL at the end. In contrast to the first batch, in which water was added at the end of the reaction, for Batch 2, a total of 2 mL of $\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$ was added halfway through the reaction. A lower amount of $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ was used for this second batch because it was previously observed that the reaction had already finished before the last milliliter of $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ was added (i.e., no $\text{NO}_{2(\text{g})}$ evolution was observed). For Batch 3, only 10 mL of $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ were added from the beginning of the reaction and no $\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$ was added.

After completion of the acid digestion, the gold coatings were separated from the overlying dissolution with a pipette and rinsed with deionized water. The SnO_2 formed (Equation (3)) and some plastic remainders were filtered and separated, which were subsequently weighed. Then, NaOH pellets ($\geq 98\%$ Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) were added to the filtered solution to generate the corresponding $\text{Cu}(\text{OH})_2$ according to Equation (4), which was finally heated to obtain the corresponding CuO according to Equation (5). This oxide was filtered and weighed. All solids obtained (Au coating, SnO_2 and CuO) were characterized by X-ray Diffraction (XRD) using a Bruker AXS-D8 Advance Davinci X-ray diffractometer Theta-Theta configuration (Bruker Mexicana, Ciudad de México, Mexico) and SEM (Hitachi FE-SEM S-5500 microscope).



Another batch with three processors was treated similarly, but now only the remaining solutions after nitric acid digestion, i.e., the one with the mixture of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ and SnO_2 , and that obtained after CuO formation, were characterized by MP-AES to quantify the remaining Cu, Ni and Fe ions.

2.3. Synthesis of Tetrachloroauric Acid (HAuCl_4)

The synthesis of HAuCl_4 was carried out in duplicate on a hotplate stirrer at 125°C in a borosilicate glass tube covered with a stopper by reacting 2 mg of Au coatings with 10 mL of 10% *v/v* HCl (1.21 mol L^{-1}) and 50 μL of $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ (final concentration 0.08 mol L^{-1}). For each synthesis, a control tube with the reaction media devoid of Au coatings was used. The solutions obtained were characterized by MP-AES, cyclic voltammetry (CV) using an AFP2 Bipotentiostat (PINE Wavedriver, Durham, NC, USA) and by UV-Vis with a calibration curve (CARY UV-Vis-NIR Spectrophotometer, model 5E, Ciudad de México, Mexico).

CV was performed in a cell with a three-electrode configuration: saturated Calomel electrode (Radiometer analytical, type XR100, VC, FR) as reference electrode; graphite rod as counter electrode; and glassy carbon disk (PINE model AFE3T050GC, $A = 0.1964 \text{ cm}^2$, Durham, NC, USA) as work electrode. Potential sweeps were performed between -0.27 and 1.1 V vs. SCE at 50 mV s^{-1} . To identify the electrochemical signals in the cyclic voltammograms, three 1 mM HAuCl_4 solutions were prepared with Aldrich's reagent ($\text{HAuCl}_4 \cdot 3\text{H}_2\text{O}$, 99.9%, Sigma-Aldrich, MO, USA) at $\text{pH} = 0.5$, adjusted with HCl. To the first one, 7 aliquots of $200 \mu\text{L}$ of a 1 mM CuCl_2 solution ($\text{CuCl}_2 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 98% Fisher Scientific, Waltham, MA, USA) at $\text{pH} = 3.09$ were added; to the second one, 2 aliquots of $200 \mu\text{L}$ of a 1 mM NiCl_2 solution ($\text{NiCl}_2 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 90–100% Mallinckrodt Baker, DE) at $\text{pH} = 3.64$ were added; and to the latter, 5 aliquots of $200 \mu\text{L}$ and then 14 aliquots of 0.5 mL of a 1 mM FeCl_3 solution ($\text{FeCl}_3 \cdot 6\text{H}_2\text{O}$, 97% Sigma-Aldrich, St. Louis, MO, USA) at $\text{pH} = 2.66$ were added. In all cases, 8 mL of HAuCl_4 was used and cyclic voltammetry was performed between each added aliquot, in addition to measuring the final pH in each solution.

2.4. Synthesis of Gold Nanoparticles

Once HAuCl_4 was synthesized from gold coatings, the solution was evaporated to approximately 1 mL , and then 10 mL of $\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$ was added, the evaporation process was repeated in triplicate, and in this last step the 1 mL of HAuCl_4 obtained was transferred to a 10 mL volumetric flask and diluted to volume with $\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$. Au, Ni, Fe and Cu were quantified by MPAES before and after each evaporation cycle. From the latter solution, gold nanoparticles were synthesized by the Turkevich method by mixing 5 mL of the HAuCl_4 solution with 0.5 mL of 38.8 mM sodium citrate ($\text{C}_6\text{H}_5\text{Na}_3\text{O}_7 \cdot 2\text{H}_2\text{O}$, 100.1%, J.T. Baker, QC, Canada), and the solution was filtered through $7 \mu\text{m}$ filter paper (Whatman grade 52, UK). As a comparison, gold nanoparticles were synthesized with Aldrich HAuCl_4 reagent by mixing 250 mL of 1 mM HAuCl_4 (also evaporated in triplicate) with 25 mL of 38.8 mM sodium citrate.

Both batches were characterized by TEM (Jeol model JEM2010 FEG, Tokyo, Japan) and UV-Vis spectroscopy to obtain the particle size distribution, and the absorption spectra to find the Localized Surface Plasmon (LSP).

3. Results and Discussion

3.1. Pin Recovery from E-Waste Processors

Figure 2 shows SEM images of the inner body and base of a single pin, as well as elemental maps of the gold coating and a near-coated section inside the inner body of the pin. The inner body of the pins is composed of a homogeneous Cu/Fe phase coated with Ni. This composition becomes evident in Figure 2c, where the area close to the coating shows an isolated zone of Ni (purple map), while the areas away from this point show a mixture of Cu and Fe (red and blue maps, respectively). In addition, Figure 2d shows the elemental map obtained from a gold coating after the separation process. In this case, Au is the only element present in this part of the pin.

The presence of Fe and Cu in the inner body was expected, as the pins exhibited magnetism and reacted with $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ to produce a green-colored solution at the beginning and a blue-colored solution at the end of the reaction, which are related to the presence of Ni^{2+} and Cu^{2+} ions, respectively. Although there are technical reports on the processors, they may not include all the information on the elements present in these devices. For example, for Intel Pentium 4 processors, the technical report mentions the presence of Au, Ni and Cu, but there is no information on the presence of Fe [31].

Table 1 shows the EDS results with standard deviations in parentheses for the inner body, gold coating and pin base. The results obtained inside the inner body correspond to three different acquisition zones (top, middle and bottom zones in Figure 2a). The inner body of the pin contains 96.05% of Cu, while Ni (1.72%) and Fe (2.23%) are present in lower amounts. For the gold coating, only one signal associated with Au was detected, while only Sn was detected at the base.

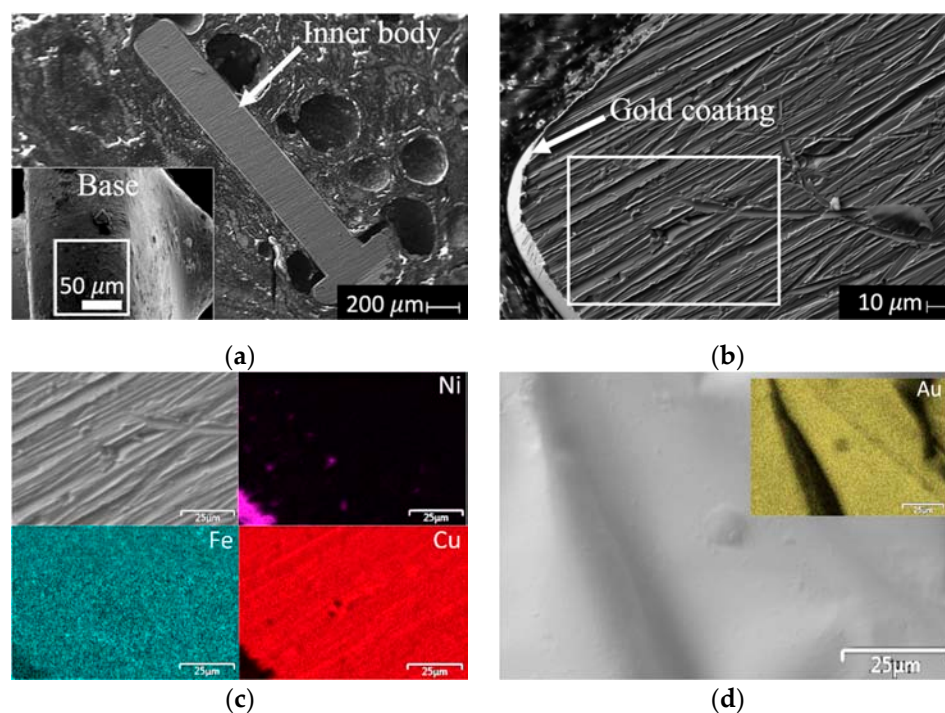


Figure 2. Scanning electron micrographs of: (a) inner body and base of a pin at 40× and 500× magnification, respectively; (b) inner body at 500× magnification (c) elemental maps of a section close to the coating inside the inner body of the pin; and (d) elemental map of the gold coating. The white box on the right indicates the area where elemental mapping was performed, and the box on the left shows where the chemical analysis of the base was performed.

Table 1. Chemical composition of the single pin by EDS analysis of the inner body, gold coating and base. Standard deviation is shown in parentheses.

Elements/Inner Body	Wt%
Cu	96.05 (2.98)
Ni *	1.72 (0.00)
Fe	2.23 (0.04)
Elements/gold coating	Wt%
Au	100 (0.0)
Elements/base	Wt%
Sn	100 (0.0)

* Detected in one point near the surface.

On the other hand, the MP-AES results of the digestion in aqua regia of 478 pins are shown in Table 2. It can be observed that only the wt% Cu is close to that obtained by EDS (Table 1), and that Ni and Fe still represent approximately 5% of the total mass of the pins (excluding Sn). Furthermore, these results show that the quantity of Au represents only 0.9% of the total mass. Considering the manufacturer's pin geometry information ($r = 0.0306$ cm and $h = 0.1381$ cm), and the mass of Au reported in Table 2, the thickness of the gold coatings was estimated to be 250 nm. This thickness is outside the 100-nm limit typically considered for the nanoscale. Therefore, a difference in their chemical properties would be expected.

Table 2. Chemical composition by MP-AES analysis of the digestion of 478 pins with aqua regia.

Element	Au	Ni	Fe	Cu
Mass contained (g)	0.0199	0.1050	0.0019	2.0611
Percent (Wt%)	0.9	4.8	0.1	94.2

With this information, an acid digestion using a low volume of $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ was proposed, since all the elements except Au react with this acid, which would favor the coating separation procedure. The difference between the method proposed in this work and the hydrometallurgical and pyrometallurgical methods lies in the fact that our method focuses on the direct separation of gold coatings, while in the other two methods the gold is dissolved or melted with other elements to be selectively separated, which directly affects the purity of the Au obtained and the yield of the process.

3.2. Recovery of Gold Coatings from Pins

Figure 3a shows the reaction tube with the formation of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ (blue solution), as well as SnO_2 (gray precipitate at the bottom of the tube) and gold coatings (at the top), after acid digestion of the pins. Since the amounts of Ni and Fe are much lower than those of Cu, the solution was assumed to be composed of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ with a purity of 95% (Table 2). Similar behavior was observed in all three batches, allowing the gold coatings to be separated quickly and easily (Figure 3b). Au coatings and SnO_2 were weighed and stored, while the $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ was reacted with NaOH under heat to produce the corresponding CuO (Figure 3c). It was decided to obtain CuO to calculate the mass efficiency of the process. The solution with $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$, $\text{Ni}(\text{NO}_3)_2$ and $\text{Fe}(\text{NO}_3)_3$ obtained after acid digestion could be treated by another method to separate and recover Cu, Ni and Fe.

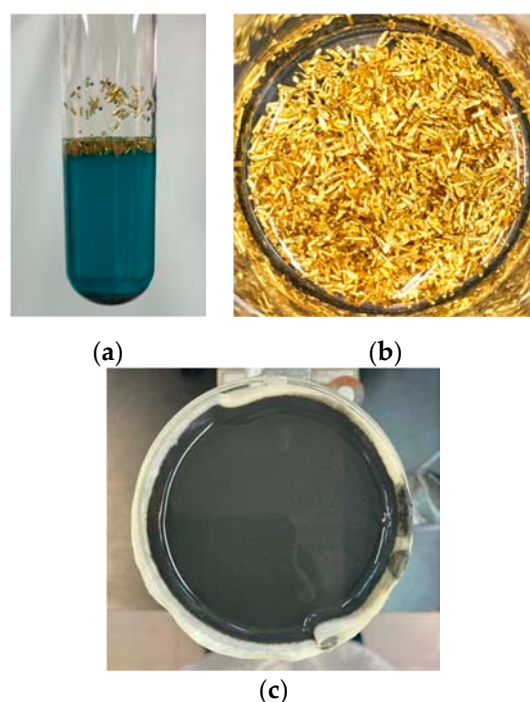


Figure 3. (a) Reaction tube after acid digestion with $\text{HNO}_{3\text{conc}}$, (b) recovered gold coatings and (c) CuO filtration after complexing and precipitation reactions.

On the other hand, pH was observed to decrease in each of the $\text{NO}_2(\text{g})$ traps. For each of the batches, the gas traps started at $\text{pH} = 3.14$ and at the end of the reaction the measured values were 0.85, 2.43 and 3.06 for the first, second and third traps, respectively, meaning that the traps reacted with $\text{NO}_2(\text{g})$ to produce HNO_3 . The pH of the first trap decreased significantly, which is not surprising since it is the first to receive $\text{NO}_2(\text{g})$. To confirm the presence of HNO_3 (according to Equation (2)), a test was performed with a Cu wire and an aliquot with the solution of the first trap, obtaining $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ as reaction product.

The products obtained during the gold recovery process were analyzed by X-ray diffraction; thus, Figure 4 shows the X-ray diffraction patterns of CuO, SnO_2 and the Au

coatings recovered from batches 1, 2 and 3, as well as the Bragg positions of the phases found. All X-ray patterns show similar profiles and intensities.

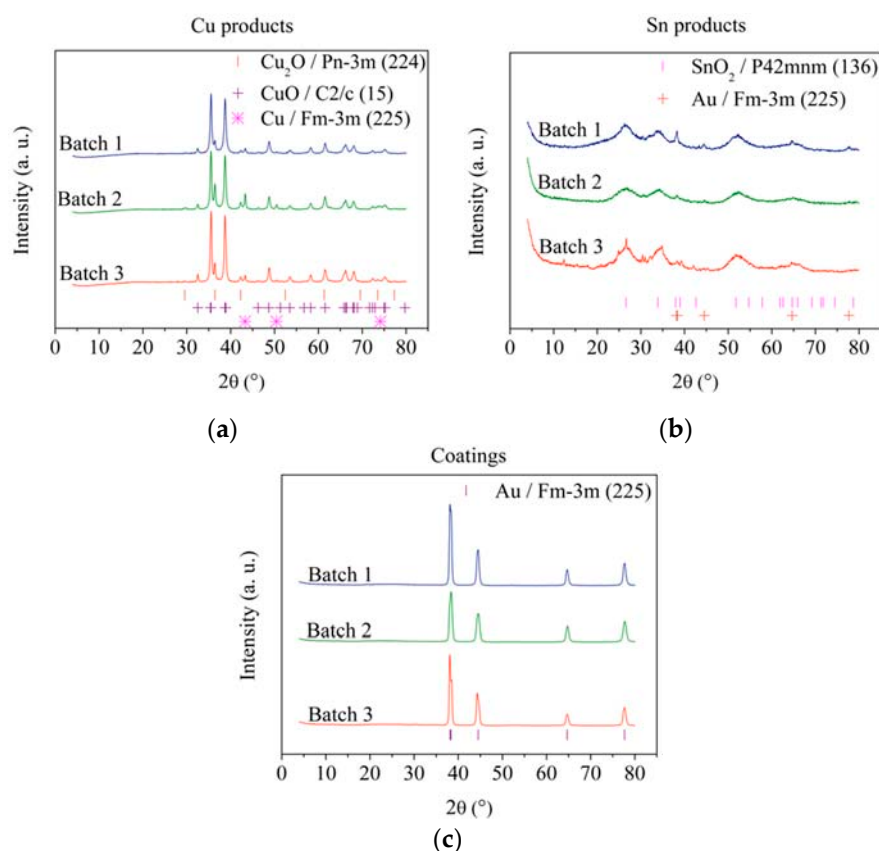


Figure 4. X-ray diffraction patterns of (a) Cu products (JCPDS files: 04-0836, 05-0667 and 48-1548 for Cu, Cu_2O and CuO, respectively), (b) Sn products (JCPDS file: 41-1445 for SnO_2) and (c) Au coatings recovered from batches 1, 2 and 3 (JCPDS file: 04-0836 for Au).

The phases found in Figure 4a correspond to Cu, Cu_2O and CuO. For efficiency calculations, it can be assumed that this product is composed entirely of CuO, since the CuO signals are more intense compared to Cu and Cu_2O signals. No signals associated with any Ni or Fe phase were found due to the low amount of these elements. On the other hand, SnO_2 and Au phases are observed in Figure 4b; according to morphological analysis (Figure 5), these Au particles are supported on SnO_2 . Due to the shape and size of the Au coatings, the support of the gold particles on SnO_2 could be explained by the oxidation of a small portion of the Au coatings when $\text{HNO}_{3\text{conc}}$ is added during their recovery, which is subsequently reduced when Sn is oxidized and finally deposited on the formed SnO_2 . Thus, for efficiency estimates, the precipitate was assumed to be 100% SnO_2 . Finally, the diffractograms of the gold coatings are shown in Figure 4c, where only signals associated with Au crystalline phases are observed, thus confirming the results obtained by EDS (Table 2) and indicating that the coatings consist only of Au with a high degree of purity.

Table 3 summarizes the masses of Au, Cu and Sn recovered from the pins, as well as the batch efficiencies based on the recovered masses and the results obtained by MP-AES, along with their associated uncertainties in parentheses [27]. Batch 1 shows the highest total mass (mT) and MP-AES efficiencies (96.8 and 89.0%, respectively), meaning that adding $\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$ to the reaction medium (in an amount similar to that of $\text{HNO}_{3\text{conc}}$) improves the yield, which could be due to an improvement in the solubility of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ (Equation (2)). Thus, for the other batches with lower $\text{H}_2\text{O}_{\text{DI}}$ volumes, the efficiencies were between 73–82%.

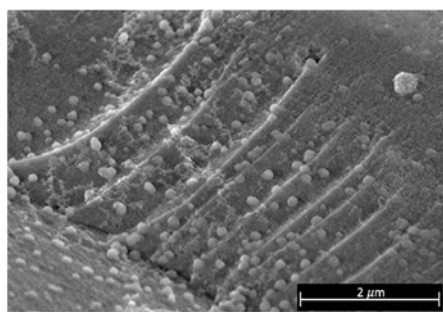


Figure 5. Scanning electron micrograph of SnO₂ with Au particles on its surface.

Table 3. Mass and MP-AES efficiencies of the products obtained in batches 1, 2 and 3.

Variables	Batch 1	Batch 2	Batch 3
Pins mass (g)	2.5119 (0.0004)	2.5392 (0.0004)	2.6118 (0.0002)
Au recovered (g)	0.0164 (0.0002)	0.0151 (0.0002)	0.0204 (0.0002)
Cu recovered (g)	1.9318 (0.0004)	1.7865 (0.0002)	1.6611 (0.0002)
Sn recovered (g)	0.4834 (0.0008)	0.0976 (0.0002)	0.2485 (0.0004)
m _T recovered (g)	2.4316 (0.0008)	1.8992 (0.0004)	1.9300 (0.0005)
m _T efficiency (%)	96.80 (1.48)	74.79 (1.24)	73.90 (0.72)
MP-AES efficiency * (%)	89.05 (0.02)	82.35 (0.02)	76.86 (0.02)

* Only Au and Cu masses and their uncertainties were considered [27].

MP-AES analysis of a second sample (treated as Batch 1) shows that, after acid digestion, the mass of Cu, Ni and Fe is similar to that reported in the pretreatment section (Tables 2 and 3). Thus, the procedure was able to dissolve approximately 99% of the pins (the other 1% corresponds to Au). Moreover, MP-AES analysis of the solution after complexation and oxidation shows the presence of Cu and Fe in small amounts (0.05341 and 0.00126 mg, respectively), meaning that the conditions for these reactions should be optimized. Based on these results, it can be established that the methodology fulfills the purpose of not generating waste during the separation of the gold coatings (which does not occur in most of the separation procedures mentioned above). In addition, the byproducts obtained can be treated to recover the original elements (Fe, Cu, Ni and Sn), while the solutions used in the gas traps can be treated to recover the HNO₃ again.

The methodology used in this work could be optimized by evaluating the separation of gold coatings at different concentrations, times, volumes and temperatures, which would improve costs and reduce the environmental impact.

3.3. Synthesis of Tetrachloroauric Acid (HAuCl₄)

Figure 6 shows the UV-Vis calibration curves obtained between 310 and 320 nm in triplicate, which were used to determine the concentration of the two synthesized HAuCl₄ samples (labeled 1.1 and 1.2, respectively). These results were compared with the chemical analysis by MP-AES. In this way, Table 4 shows the results obtained from the calibration curve with their uncertainties in parenthesis [27] and the chemical analysis obtained by MP-AES. When comparing the Au concentrations obtained by UV-VIS and MP-AES, values very close to each other are observed, as is a complete dissolution of Au coatings in both samples, i.e., the percentages of dissolved Au are close to 100%.

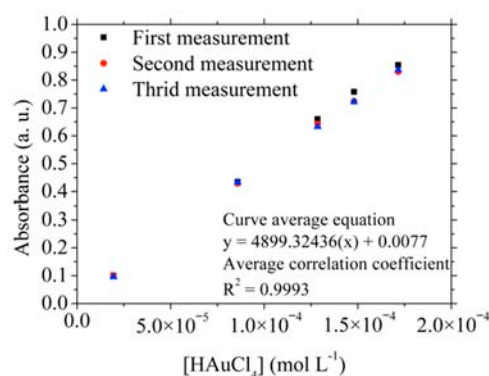


Figure 6. UV-Vis calibration curves between 310 and 320 nm.

Table 4. Concentration of Au, Ni and Cu obtained by MP-AES, and concentration of HAuCl₄ obtained by the calibration curve of products 1.1 and 1.2.

Variables	Synthesis 1.1	Synthesis 1.2
[HAuCl ₄] (mM) *	1.04 (0.03)	0.96 (0.03)
Au dissolved percent (%)	101.9 (17.1)	105.2 (21.1)
[Au] _{MP-AES} (mM) *	1.04	0.95
[Ni] _{MP-AES}	0.08 μM * (0.48 ppm)	0.12 μM * (0.73 ppm)
[Cu] _{MP-AES}	0.32 μM * (2.03 ppm)	0.87 μM * (5.51 ppm)

* mM = mol L⁻¹ × 10⁻³ and μM = mol L⁻¹ × 10⁻⁶.

The ability of the HCl/HNO₃ mixture used in this work to dissolve Au coatings at much lower concentrations than that of aqua regia could be explained by taking into account its thickness. Thus, the estimated thickness of the gold coating was 250 nm, which cannot be considered at the nanoscale because the sample must be smaller than 100 nm; however, the results obtained in this work indicate that the dimensions of the coatings are small enough to affect the chemical properties of Au. These effects may be due to a low concentration of near-neighboring Au atoms at the edges, allowing gold atoms to have greater freedom to vibrate and oxidize, which confers to them significant chemical reactivity [21]. According to the different conditions for Au dissolution in the works shown above, none of them have focused on the effect of the size of their Au samples, which would imply one more variable to be contemplated.

The results obtained by MP-AES shown in Table 4 indicate that HAuCl₄ synthesized by the conventional method has a purity (2–6 ppm trace metals) similar to that of Aldrich reagent (trace metals ≤ 1000 ppm, Product number: 520918, Batch: MKCJ4933). The synthesized HAuCl₄ could also contain traces of Fe and other undetected elements (from water, HCl and HNO₃ used during synthesis). However, even if all trace amounts present are considered, the number of traces will not exceed 1000 ppm.

Since the presence of Fe could not be determined by MP-AES analysis, the electrochemical technique of cyclic voltammetry was used for its determination. In this way, Figure 7 shows the cyclic voltammograms of different 1 mM HAuCl₄ solutions used: from Aldrich (black solid lines) in the absence and presence of different salts (CuCl₂, NiCl₂ and FeCl₃); and HAuCl₄ synthesized (blue dotted line for 1.1, and green dotted line for 1.2).

Two peaks at 1.00 and 0.325 V/SCE are observed for all Aldrich HAuCl₄ solutions, which are affected by the presence of CuCl₂ and FeCl₃ (Figure 7b,d, respectively), while the presence of NiCl₂ does not affect these peaks (Figure 7c). The presence of CuCl₂ (Figure 7b) results in a decrease in the currents for both peaks as the salt concentration increases, and another peak is observed between −0.2 and 0.25 V/SCE; these shift to more negative potentials as the CuCl₂ concentration increases. A similar behavior is observed in the presence of FeCl₃ (Figure 7d), i.e., as the concentration of the iron salt increases the currents in both peaks decrease, in addition to the peak at 0.325 V/SCE shifting towards more positive potentials.

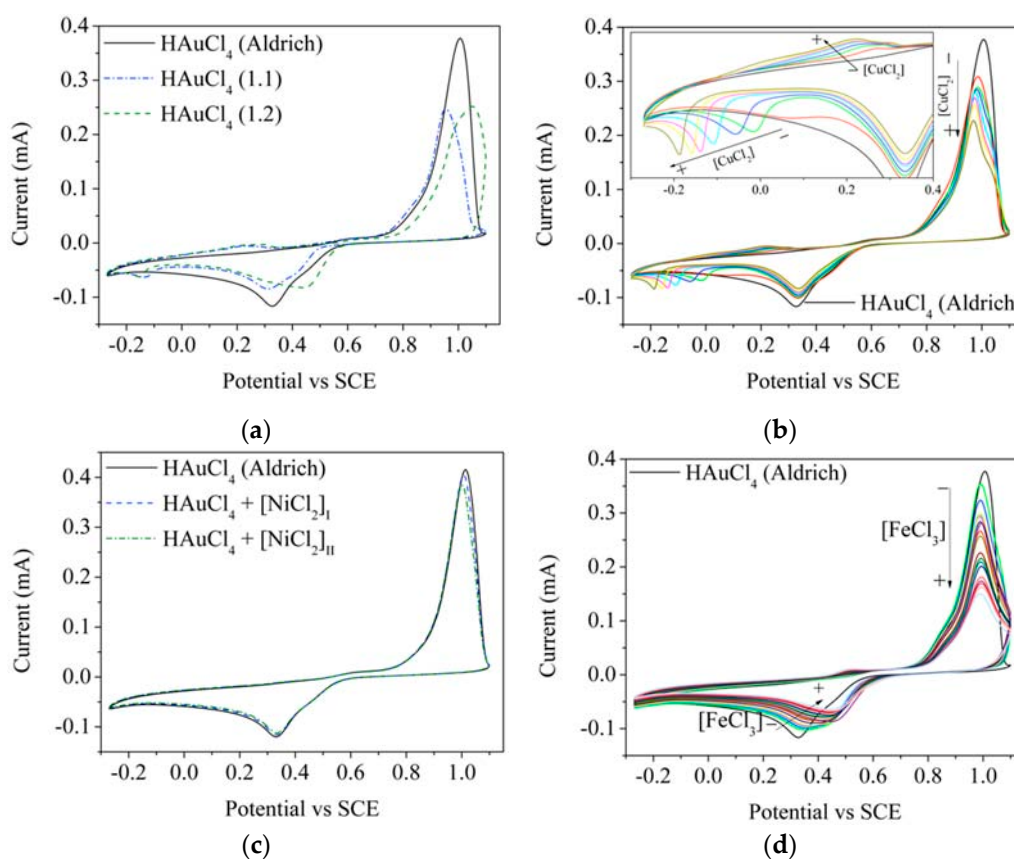


Figure 7. Cyclic voltammograms of (a) HAuCl₄ synthesized compared to Aldrich's reagent (pH_{1.1} = 0.60, pH_{1.2} = 0.78 and pH_{Aldrich} = 0.5), (b) Aldrich HAuCl₄ with and without the presence of CuCl₂ (pH = 0.69), (c) Aldrich HAuCl₄ with and without the presence of NiCl₂ (pH = 0.74) and (d) Aldrich HAuCl₄ with and without the presence of FeCl₃ (pH = 0.77).

Thus, for HAuCl₄ 1.1 and 1.2, the presence of Cu is confirmed by the peak between −0.2 and 0 V/SCE, while the presence of Fe is observed only for HAuCl₄ 1.2, as the peak at 0.325 V/SCE is shifted towards more positive potentials (0.47 V/SCE) (behavior observed in Figure 7b).

3.4. Synthesis of Gold Nanoparticles by the Turkevich Method

Table 5 shows the MP-AES results of the HAuCl₄ solution before and after the evaporation cycles. It can be observed that the evaporation cycles do not contribute to improving the purity of the solution; in fact, these cycles did the opposite since the amounts of Fe and Cu increased while the concentration of HAuCl₄ decreased by 41%.

Table 5. Chemical composition by MP-AES analysis of the HAuCl₄ before and after the evaporation cycles.

Element	Au	Ni	Fe	Cu
Concentration before	1.07 mM *	ND	ND	0.25 ppm
Concentration after	0.63 mM *	ND	2.5 ppm	1.25 ppm

* mM = mol L^{−1} × 10^{−3}.

Gold nanoparticles were synthesized by the Turkevich method using HAuCl₄ from Aldrich and that obtained after evaporation cycles. In this way, two wine-colored solutions were obtained at the end of synthesis, which confirmed the presence of Au nanoparticles. Figure 8 shows the absorption spectra of both solutions; the presence of a maximum at 523 nm related to the LSP can be observed in both batches. The absorbance recorded for Au

nanoparticles obtained from the coatings was higher than those obtained from Aldrich's reagent. Based on the position of the peaks, a particle size between 15 and 20 nm was assumed [32], which was congruent with the synthesis methodology.

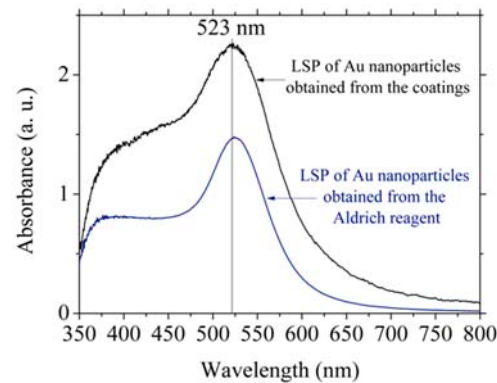


Figure 8. Absorption spectra of Au nanoparticles obtained from the coatings (black line) and from Aldrich's reagent (blue line).

Figure 9 shows the transmission electron micrographs of Au nanoparticles obtained from Aldrich's reagent and those obtained from gold coatings, as well as size distribution analysis (509 particles were measured for each using ImageJ software for the analysis [33]). The latter showed that the Aldrich nanoparticles (length = 21.61 ± 0.30 nm, width = 18.43 ± 0.23 nm, and equivalent circular diameter = 20.30 ± 0.24 nm) were larger in size than the Au nanoparticles obtained from the coatings (length = 14.23 ± 0.26 nm, width = 12.05 ± 0.17 nm, and equivalent circular diameter = 13.24 ± 0.21 nm). In both cases, uniform sizes were observed and no particular symmetries were observed. The size difference could be due to the fact that the HAuCl_4 solution obtained from the coatings had a lower concentration than the Aldrich solution.

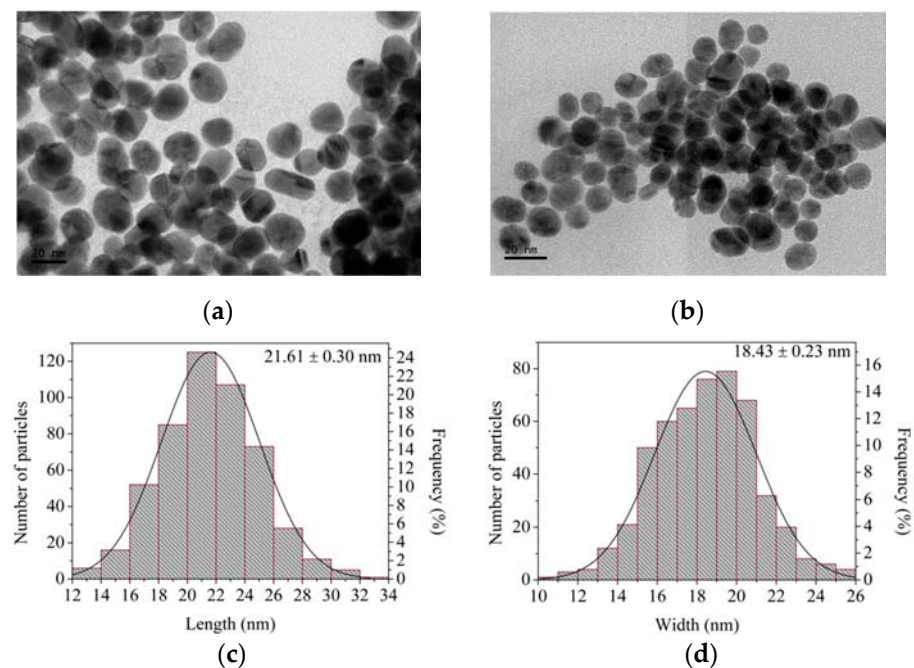


Figure 9. Cont.

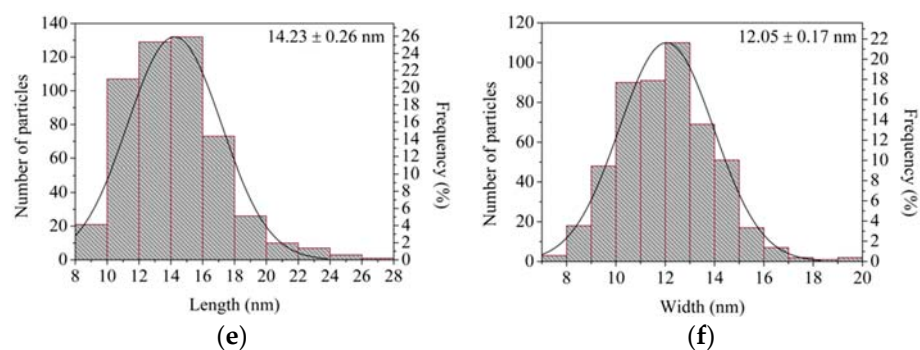


Figure 9. Transmission electron micrograph of gold nanoparticles obtained from (a) Aldrich reagent and (b) gold coatings; (c) length and (d) width of Au nanoparticles from Aldrich, and (e) length and (f) width of Au nanoparticles obtained from coatings.

The particle size obtained with the HAuCl_4 synthesized in this work is very similar to that reported by Turkevich, and by other authors [20], who used this synthesis method or some variant and obtained particle sizes between 10 to 20 nm. With other methodologies such as Brust–Schiffrin, synthesis with NaBH_4 with/without citrate, synthesis with ascorbic acid, Seeding–Growth, and Green synthesis, it is possible to obtain similar particle sizes by modifying the concentration of the precursors [20]. Although other synthesis methodologies were not tested in the present work, the purity of the HAuCl_4 obtained is sufficient to use in these methodologies.

These results indicate that HAuCl_4 obtained from gold coatings recovered from e-waste processors has the purity required for use in nanoparticle synthesis, as the sizes and other properties are similar to those observed in Aldrich Au nanoparticles.

4. Conclusions

It is possible to dissolve 2 mg of Au coatings recovered from Intel Pentium-4 processors using only 10 mL of HCl 10% *v/v* (1.21 mol L^{-1}) and 50 μL of HNO_3 _{conc} (0.08 mol L^{-1}) by a conventional heating method. The size and shape of the gold affect the conditions for dissolution of gold coatings. The low amounts of acids used has several advantages over the methods with aqua regia, chlorine gas and HNO_3 with different salts mentioned above, e.g., (1) zero $\text{NO}_2(\text{g})$ emissions due to H_2O_2 traps, which allows the recovery of HNO_3 ; (2) easy separation of gold coatings due to its density; (3) the possible use of $\text{Cu}(\text{NO}_3)_2$ in other processes; (4) the recovery of Sn as an oxide, which can be used as a semiconductor; and (5) this process does not generate waste. In addition, the HAuCl_4 synthesized in this work shows the purity necessary for the synthesis of gold nanoparticles, with sizes and shapes similar to those obtained with Aldrich HAuCl_4 , which could contribute to the development of this area.

Although the method proposed in this work requires further studies for its industrial application, the results obtained can serve as a basis for developing a better e-waste recycling process.

Author Contributions: Conceptualization, J.S.-G.; methodology, J.S.-G.; software, J.S.-G.; validation, J.S.-G.; formal analysis, J.S.-G.; investigation, J.S.-G.; resources, L.M.-C., J.R.-A. and E.B.-A.; data curation, J.S.-G.; writing—original draft preparation, J.S.-G.; writing—review and editing, J.S.-G., L.M.-C. and J.R.-A.; visualization, J.S.-G.; supervision, E.B.-A.; project administration, E.B.-A.; funding acquisition, L.M.-C., J.R.-A. and E.B.-A. All authors have read and agreed to the published version of the manuscript.

Funding: This research received no external funding.

Institutional Review Board Statement: Not applicable.

Informed Consent Statement: Not applicable.

Data Availability Statement: The data presented in this study are available on request from the corresponding author.

Acknowledgments: The authors thank CONACYT for J. Su Gallegos' PhD fellowship, technician Pablo López Arriaga for assistance with sample preparation, and Rebeca Méndez Hernández for English language assistance. This work was supported by UNAM project PAIP-5000-9014.

Conflicts of Interest: The authors declare no conflict of interest.

References

1. Forti, V.; Baldé, C.P.; Kuehr, R.; Bel, G. *The Global E-Waste Monitor 2020*; International Telecommunication Union (ITU): Geneva, Switzerland; International Solid Waste Association (ISWA): Rotterdam, The Netherlands, 2020; ISBN 9789280891140.
2. Ahirwar, R.; Tripathi, A.K. E-Waste Management: A Review of Recycling Process, Environmental and Occupational Health Hazards, and Potential Solutions. *Environ. Nanotechnol. Monit. Manag.* **2021**, *15*, 100409. [CrossRef]
3. Xue, M.; Kendall, A.; Xu, Z.; Schoenung, J.M. Waste Management of Printed Wiring Boards: A Life Cycle Assessment of the Metals Recycling Chain from Liberation through Refining. *Environ. Sci. Technol.* **2015**, *49*, 940–947. [CrossRef] [PubMed]
4. Ilankoon, I.M.S.K.; Ghorbani, Y.; Chong, M.N.; Herath, G.; Moyo, T.; Petersen, J. E-Waste in the International Context—A Review of Trade Flows, Regulations, Hazards, Waste Management Strategies and Technologies for Value Recovery. *Waste Manag.* **2018**, *82*, 258–275. [CrossRef] [PubMed]
5. Oliveira, J.S.S.; Hacha, R.R.; D'almeida, F.S.; Almeida, C.A.; Moura, F.J.; Brocchi, E.A.; Souza, R.F.M. Electronic Waste Low-Temperature Processing: An Alternative Thermochemical Pretreatment to Improve Component Separation. *Materials* **2021**, *14*, 6228. [CrossRef]
6. Kapoor, N.; Sulke, P.; Badiye, A. E-Waste Forensics: An Overview. *Forensic Sci. Int. Anim. Environ.* **2021**, *1*, 100034. [CrossRef]
7. Li, J.; Gao, X.; He, Y.; Wang, L.; Wang, Y.; Zeng, L. Elevated Emissions of Melamine and Its Derivatives in the Indoor Environments of Typical E-Waste Recycling Facilities and Adjacent Communities and Implications for Human Exposure. *J. Hazard. Mater.* **2022**, *432*, 128652. [CrossRef]
8. The United Nations Sustainable Development Goals. Available online: <https://www.undp.org/sustainable-development-goals> (accessed on 30 August 2022).
9. Abdelbasir, S.M.; Hassan, S.S.M.; Kamel, A.H.; El-Nasr, R.S. Status of Electronic Waste Recycling Techniques: A Review. *Environ. Sci. Pollut. Res.* **2018**, *25*, 16533–16547. [CrossRef]
10. Alzate, A.; López, M.E.; Serna, C. Recovery of Gold from Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Using Ammonium Persulfate. *Waste Manag.* **2016**, *57*, 113–120. [CrossRef]
11. Cerecedo-Sáenz, E.; Cárdenas-Reyes, E.A.; Rojas-Calva, A.H.; Reyes-Valderrama, M.I.; Rodríguez-Lugo, V.; Toro, N.; Gálvez, E.; Acevedo-Sandoval, O.A.; Hernández-ávila, J.; Salinas-Rodríguez, E. Use of the O₂-Thiosemicarbazide System, for the Leaching of: Gold and Copper from WEEE & Silver Contained in Mining Wastes. *Materials* **2021**, *14*, 7329. [CrossRef]
12. Islam, A.; Ahmed, T.; Awual, M.R.; Rahman, A.; Sultana, M.; Aziz, A.A.; Monir, M.U.; Teo, S.H.; Hasan, M. Advances in Sustainable Approaches to Recover Metals from E-Waste-A Review. *J. Clean. Prod.* **2020**, *244*, 118815. [CrossRef]
13. Wang, J.; Lu, Y.; Xu, Z. Identifying Extraction Technology of Gold from Solid Waste in Terms of Environmental Friendliness. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2019**, *7*, 7260–7267. [CrossRef]
14. Sabir, S. *The Recovery of Gold from Secondary Sources*; Syed, S., Simpson, M., Eds.; Imperial College Press: Riyadh, Saudi Arabia, 2016; ISBN 9781783269907.
15. Feng, F.; Liu, J.; Zhao, M.; Yu, L.; Wang, H.; Lu, C.; Zhang, Q.; Zhao, J.; Sun, Y.; Cen, J.; et al. Study of an Environmentally Friendly Method for the Dissolution of Precious Metal with Ionic Liquid and Iodoalkane. *Metals* **2021**, *11*, 919. [CrossRef]
16. Wang, J.; Zeng, B.; Lv, J.; Lu, Y.; Chen, H. Environmentally Friendly Technology for Separating Gold from Waste Printed Circuit Boards: A Combination of Suspension Electrolysis and a Chlorination Process. *ACS Sustain. Chem. Eng.* **2020**, *8*, 16952–16959. [CrossRef]
17. Yue, C.; Sun, H.; Liu, W.-J.; Guan, B.; Deng, X.; Zhang, X.; Yang, P. Environmentally Benign, Rapid, and Selective Extraction of Gold from Ores and Waste Electronic Materials. *Angew. Chem.* **2017**, *129*, 9459–9463. [CrossRef]
18. Paclawski, K.; Fitzner, K. Kinetics of Gold (III) Chloride Complex Reduction Using Sulfur (IV). *Metall. Mater. Trans. B* **2004**, *35*, 1071–1085. [CrossRef]
19. Doidge, E.D.; Carson, I.; Tasker, P.A.; Ellis, R.J.; Morrison, C.A.; Love, J.B. A Simple Primary Amide for the Selective Recovery of Gold from Secondary Resources. *Angew. Chem.-Int. Ed.* **2016**, *55*, 12436–12439. [CrossRef]
20. Daruich De Souza, C.; Ribeiro Nogueira, B.; Rostelato, M.E.C.M. Review of the Methodologies Used in the Synthesis Gold Nanoparticles by Chemical Reduction. *J. Alloy. Compd.* **2019**, *798*, 714–740. [CrossRef]
21. Louis, C.; Pluchery, O. *Gold Nanoparticles for Physics, Chemistry and Biology*, 1st ed.; Imperial College Press: Paris, France, 2012; ISBN 978-1-84816-806-0.
22. Barragan, J.A.; Castro, J.R.A.; Peregrina-Lucano, A.A.; Sánchez-Amaya, M.; Rivero, E.P.; Larios-Durán, E.R. Leaching of Metals from E-Waste: From Its Thermodynamic Analysis and Design to Its Implementation and Optimization. *ACS Omega* **2021**, *6*, 12063–12071. [CrossRef]

23. Hojo, M.; Uji-Yie, Y.; Tsubota, S.; Tamura, M.; Yamamoto, M.; Okamura, K.; Isshiki, K. Can Pure Gold Be Dissolved in Seawater Mixed with Aqueous Nitric Acid? *J. Mol. Liq.* **2014**, *194*, 68–76. [[CrossRef](#)]
24. Hojo, M.; Yamamoto, M.; Okamura, K. Dilute Nitric or Nitrous Acid Solution Containing Halide Ions as Effective Media for Pure Gold Dissolution. *Phys. Chem. Chem. Phys.* **2015**, *17*, 19948–19956. [[CrossRef](#)]
25. Hojo, M. Mechanism of Enhanced Oxidation Ability of Dilute Nitric Acid and Dissolution of Pure Gold in Seawater with Nitric Acid. *Kharkiv Univ. Bull. Chem. Ser.* **2019**, *33*, 6–22. [[CrossRef](#)]
26. King, S.R.; Massicot, J.; McDonagh, A.M. A Straightforward Route to Tetrachloroauric Acid from Gold Metal and Molecular Chlorine for Nanoparticle Synthesis. *Metals* **2015**, *5*, 1454–1461. [[CrossRef](#)]
27. EURACHEM; CITAC. *Quantifying Uncertainty in Analytical Measurement*, 2nd ed.; EURACHEM: Gembloux, Belgium, 2000.
28. Liémans, I.; Alban, B.; Tranier, J.P.; Thomas, D. SO_x and NO_x Absorption Based Removal into Acidic Conditions for the Flue Gas Treatment in Oxy-Fuel Combustion. *Energy Procedia* **2011**, *4*, 2847–2854. [[CrossRef](#)]
29. Liu, Y.; Wang, Q.; Pan, J. Novel Process of Simultaneous Removal of Nitric Oxide and Sulfur Dioxide Using a Vacuum Ultraviolet (Vuv)-Activated O₂/H₂O/H₂O₂ System in a Wet Vuv-spraying Reactor. *Environ. Sci. Technol.* **2016**, *50*, 12966–12975. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]
30. Ding, J.; Zhong, Q.; Zhang, S.; Song, F.; Bu, Y. Simultaneous Removal of NO_x and SO₂ from Coal-Fired Flue Gas by Catalytic Oxidation-Removal Process with H₂O₂. *Chem. Eng. J.* **2014**, *243*, 176–182. [[CrossRef](#)]
31. Intel. *Intel®Pentium®4 Processor with 512-KB L2 Cache on 0.13 Micron Process and Intel®Pentium®4 Processor Extreme Edition Supporting Hyper-Threading Technology*; Intel Corp.: Santa Clara, CA, USA, 2004; pp. 1–85.
32. Aldrich Gold Nanoparticles: Properties and Applications. Available online: <https://www.sigmaaldrich.com/MX/es/technical-documents/technical-article/materials-science-and-engineering/biosensors-and-imaging/gold-nanoparticles> (accessed on 6 September 2022).
33. Schneider, C.A.; Rasband, W.S.; Eliceiri, K.W. NIH Image to ImageJ: 25 Years of Image Analysis. *Nat. Methods* **2012**, *9*, 671–675. [[CrossRef](#)] [[PubMed](#)]