



# **UNIVERSIDAD DE GUANAJUATO**

DIVISIÓN DE CIENCIAS NATURALES Y EXACTAS

## **“RECUPERACIÓN DE COBRE A PARTIR DE RESIDUOS DE TARJETAS DE CIRCUITOS IMPRESOS”**

TESIS

QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE  
**INGENIERO QUÍMICO**

PRESENTA:

**JUANITA DEL CARMEN SÁNCHEZ GONZÁLEZ**

DIRECTORES DE TESIS:

**DR. ZEFERINO GAMIÑO ARROYO**

**DRA. BEATRIZ EUGENIA RUBIO CAMPOS**

**DR. FERNANDO ISRAEL GÓMEZ CASTRO**

GUANAJUATO, GTO., JUNIO DE 2020

# DECLARATORIA

Por medio de la presente me responsabilizo de la autenticidad y originalidad del presente trabajo titulado:

**“RECUPERACIÓN DE COBRE A PARTIR DE RESIDUOS DE TARJETAS DE CIRCUITOS IMPRESOS”**

Presentado por:

---

Juanita del Carmen Sánchez González

Directores de Tesis:

---

Dr. Zeferino Gamiño Arroyo

---

Dra. Beatriz Eugenia Rubio Campos

---

Dr. Fernando Israel Gómez Castro

Guanajuato, Gto., junio 2020

## MIEMBROS DEL JURADO

Miembros del Jurado del Examen Profesional que para obtener el título de ingeniero químico presenta el C. Juanita del Carmen Sánchez González, con el trabajo titulado:

**“RECUPERACIÓN DE COBRE A PARTIR DE RESIDUOS DE TARJETAS DE CIRCUITOS IMPRESOS”**

Presidente

---

Dra. Rosalba Fuentes Ramírez

Secretario

---

Dr. Juan Gabriel Segovia Hernández

Vocal

---

Dr. Fabricio Omar Barroso Muñoz

Guanajuato, Gto., junio 2020

# AGRADECIMIENTOS

Dios, tu amor y bondad no tienen fin. Gracias por estar presente no solo en esta etapa de mi vida, sino en todo momento, dándome la fortaleza y gracia cada día para llegar hasta aquí y poder ver cumplido uno de mis sueños.

Gracias infinitas a mis padres Gerardo y Silvia por su amor y su apoyo incondicional, por ser los principales promotores de mis sueños, por ser mi mayor ejemplo de fortaleza, esfuerzo y perseverancia. Y sobre todo por permitirme conocer de Dios y su infinito amor a través de sus vidas.

Gracias mamá por siempre apoyarme y ser un pilar fundamental en nuestras vidas. Por estar ahí para darme aliento e impulsarme a seguir adelante cuando sentía que no podría lograrlo. Por ser la mejor madre que mis hermanos y yo podemos tener.

Gracias papá por desear y anhelar siempre lo mejor para mi vida. Por velar por cada una de las necesidades y cuidados de toda la familia. Por cada uno de tus consejos que me guiarán en cada paso.

Agradezco a mis hermanos Josué, Daniel y mi cuñada Aby, por ser una parte tan importante en mi vida. Por enseñarme a ser mejor persona. Por apoyarme, quererme y cuidar siempre de mí desde que tengo memoria.

Gracias a toda mi familia, porque con sus oraciones, consejos y palabras de aliento hacen de mí una mejor persona. Porque de una u otra forma me acompañan en todos mis sueños y metas.

A mis abuelitos Raquel y Pedro. A mi mamá Carmelita y papá Meli. A mi primo Oscar quiénes están en el cielo. Agradezco a Dios el tiempo tan hermoso que me permitió vivir con ustedes. Siempre estarán presentes en mi corazón.

A mi amiga y compañera de tesis, Sandy. Gracias por acompañarme, apoyarme y animarme siempre. Por cada momento de alegría y risas que hicieron menos pesados esos días complicados.

Quiero agradecer a todos y cada uno de mis amigos que, sin duda, me acompañarán por el resto de mi vida: Elisa, Sandy, Bibiana, Fabián, Lorena, Cynthia, Paola e Ingrid. Gracias por estar ahí siempre y apoyarme. Por todos los momentos vividos durante todos estos años que son simplemente únicos. Sin ustedes esta etapa no habría sido la misma.

Gracias a mis amigas de toda la vida, Saraí y Diana. Por ser siempre de gran bendición a mi vida. Por acompañarme y apoyarme aún en la distancia.

Agradezco de manera especial a Bety y Nallely Rubio Campos por su apoyo y bonita amistad que me brindan. Por introducirme y mostrarme por primera vez este interesante campo de la Ingeniería Química. A su mamá la Mtra. Mercedes Campos por haberme

permitido conocerla y darme palabras de aliento y ánimo cada vez que la veía. Siempre la recordaré con mucho cariño.

Quiero expresar mi profundo agradecimiento al Dr. Zeferino Gamiño, director de tesis, quien con paciencia, experiencia y conocimiento me oriento en esta investigación. Igualmente agradezco a mis codirectores la Dra. Beatriz Rubio y al Dr. Fernando Israel Gómez por su apoyo, seguimiento y orientación.

Gracias a todos y cada uno de mis profesores, quienes con su dedicación, esfuerzo, paciencia y valiosos conocimientos me hicieron crecer, no solo como profesional sino también como persona.

Agradezco a mi casa de estudios, la Universidad de Guanajuato, por ser la sede de todo el conocimiento adquirido en estos años.

A todos ustedes, de todo corazón, muchas gracias.

*"La gratitud es la flor más bella que brota del alma"*

*Henry Ward Beecher*

# CONTENIDO

	Pág.
<b>Resumen</b> .....	1
<b>CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN</b>	
Introducción.....	3
1.1 Justificación .....	6
1.2 Hipótesis.....	6
1.3 Objetivo general.....	6
1.4 Objetivos particulares .....	7
<b>CAPÍTULO 2. MARCO TEÓRICO</b>	
2.1 Residuos eléctricos y electrónicos .....	9
2.2 Composición de los residuos eléctricos y electrónicos.....	10
2.3 Tarjetas de circuitos impresos (TCI) .....	10
2.3.1 Composición de las TCI .....	11
2.4 Cobre.....	12
2.4.1 Propiedades del cobre.....	12
2.4.2 Usos y aplicaciones del cobre .....	13
2.5 Procesos de recuperación de cobre a partir de RAEE.....	15
2.5.1 Proceso pirometalúrgico .....	15
2.5.2 Proceso hidrometalúrgico .....	17
2.6 Producción de cobre a partir de menas .....	18
2.7 Tipos de lixiviación .....	18
2.8 Extracción líquido-líquido .....	19
2.8.1 Extracción en una sola etapa.....	20
2.8.2 Extracción en varias etapas a corriente cruzada.....	20
2.8.3 Extracción en varias etapas a corriente continua.....	21
2.9 Diagramas utilizados en la extracción líquido-líquido .....	22
2.9.1 Isoterma de distribución .....	22
2.9.2 Diagramas de equilibrio ternario .....	22

2.9.3 Diagrama de McCabe-Thiele .....	24
2.10 Elección del solvente .....	25
2.11 Extractantes del cobre .....	27
2.11.1 ACORGA M5774.....	29
2.12 Equipos empleados en la extracción líquido-líquido .....	30
2.13 Electrodeposición .....	32
2.13.1 Leyes de Faraday de la electrólisis .....	34

### **CAPÍTULO 3. METODOLOGÍA**

3.1 Recolección y preparación de la muestra .....	37
3.2 Clasificación .....	38
3.3 Lixiviación .....	39
3.4 Cuantificación de cobre.....	40
3.5 Extracción líquido-líquido .....	40
3.5.1 Extracción líquido-líquido por lotes.....	41
3.5.2 Isotherma de extracción .....	41
3.6 Desextracción .....	42
3.6.1 Reactivos para la desextracción.....	42
3.6.2 Isotherma de desextracción .....	42
3.7 Electrodeposición .....	43
3.7.1 Preparación de electrodos .....	44
3.8 Análisis del costo de operación del proceso a escala laboratorio .....	45

### **CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIÓN**

4.1 Análisis granulométrico .....	47
4.2 Lixiviación .....	48
4.3 Extracción líquido-líquido.....	49
4.3.1 Isotherma de extracción .....	50
4.3.2 Método de McCabe-Thiele para extracción de un sistema binario.....	51
4.4 Desextracción.....	58

4.4.1 Isoterma de desextracción .....	59
4.4.2 Determinación de etapas de desextracción .....	60
4.5 Electrodeposición .....	66
4.5.1 Caracterización del sólido depositado.....	67
4.5.2 Electrodeposición empleando la Ley de Faraday .....	67
4.6 Diagrama general del proceso propuesto a escala laboratorio .....	72
4.7 Análisis de costo de operación del proceso a escala laboratorio .....	74
4.7.1 Costo de reactivos consumidos.....	74
4.7.2 Costo de consumo de energía eléctrica .....	77
4.7.3 Costo de operación a escala laboratorio .....	79

## **CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO**

5.1 Conclusiones .....	82
5.2 Trabajo a futuro .....	83

### **ANEXOS**

A.1 Espectroscopía de absorción atómica (EAA) .....	85
A.2 Difracción de rayos X (DRX) .....	87
A.3 Determinación de cobre en las muestras .....	88
Referencias.....	89

# LISTA DE FIGURAS

	Pág.
Figura 2.1. Composición de los RAEE .....	10
Figura 2.2. Ejemplo de tarjetas de circuitos impresos.....	10
Figura 2.3. Diagrama de Pourbiax para el sistema Cu-agua a 25°C .....	14
Figura 2.4. Esquema del proceso de extracción en una sola etapa .....	20
Figura 2.5. Esquema del proceso de extracción en varias etapas en corriente cruzada .....	20
Figura 2.6. Sistema de extracción en varias etapas en contracorriente.....	21
Figura 2.7. Isoterma de distribución para un sistema de extracción .....	22
Figura 2.8. Diagrama triángulo equilátero .....	23
Figura 2.9. Diagrama triangular, curva binodal.....	23
Figura 2.10. Diagrama de McCabe-Thiele para un sistema de extracción líquido-líquido .....	24
Figura 2.11. Estructura química de una hidroxioxima.....	27
Figura 2.12. Estructura de extractante aldoxima modificada $R_2 = C_9H_{19}$ .....	29
Figura 2.13. Sistema de extracción: mezclador-sedimentador.....	30
Figura 2.14. Torre de extracción con platos perforados .....	32
Figura 2.15. Celda para la electrodeposición de cobre .....	34
Figura 3.1. Tarjeta de circuito impresa.....	37
Figura 3.2. Molino de martillos .....	37
Figura 3.3. Material obtenido de la trituración .....	38
Figura 3.4. Distribución del material después de la clasificación.....	38
Figura 3.5. Equipo para la lixiviación de cobre.....	39
Figura 3.6. Procedimiento experimental para la extracción líquido-líquido por lotes ..	41
Figura 3.7. Sistema para la electrodeposición de cobre.....	43
Figura 4.1. Curva granulométrica .....	47
Figura 4.2. Disolución de cobre en función del tiempo para diferentes tamaños de tamices .....	48
Figura 4.3. Porcentaje de extracción del cobre en función de los diferentes tamices	49
Figura 4.4. Isoterma de extracción $X_i=12$ g/L; [ACORGA M5774]=30%; pH=3; Tiempo= 10 min .....	51
Figura 4.5. Isoterma de extracción ajustada con modelo matemático .....	52

Figura 4.6. Etapas de extracción a relación A/O=1.97; $X_i=12$ g/L; $X_f=95.9$ mg/L; $Y_i=23.45$ g/L; [ACORGA M5774]=30%; pH=3, Tiempo= 10 min.....	53
Figura 4.7. Etapas de extracción a relación A/O=1.9; $X_i=12$ g/L; $X_f=53.57$ mg/L; $Y_i=22.69$ g/L; [ACORGA M5774]=30%; pH=3, Tiempo= 10 min.....	53
Figura 4.8. Etapas de extracción a relación A/O=1.8; $X_i=12$ g/L; $X_f=34.14$ mg/L; $Y_i=23.45$ g/L; [ACORGA M5774]=30%; pH=3, Tiempo= 10 min.....	54
Figura 4.9. Etapas de extracción a relación A/O=1.5; $X_i=12$ g/L; $X_f=13.25$ mg/L; $Y_i=17.98$ g/L; [ACORGA M5774]=30%; pH=3, Tiempo= 10 min.....	54
Figura 4.10. Etapas de extracción a relación A/O=1.2; $X_i=12$ g/L; $X_f=5.49$ mg/L; $Y_i=14.39$ g/L; [ACORGA M5774]=30%; pH=3, Tiempo= 10 min.....	55
Figura 4.11. Etapas de extracción a relación A/O=1; $X_i=12$ g/L; $X_f=2.88$ mg/L; $Y_i=11.99$ g/L; [ACORGA M5774]=30%; pH=3, Tiempo= 10 min.....	55
Figura 4.12. Etapas de extracción a relación A/O=0.8; $X_i=12$ g/L; $X_f=1.36$ mg/L; $Y_i=9.59$ g/L; [ACORGA M5774]=30%; pH=3, Tiempo= 10 min.....	56
Figura 4.13. Porcentaje de extracción/desextracción del cobre en función de los diferentes tamices.....	58
Figura 4.14. Isotherma de desextracción; $X_i=12$ g/L antes de la extracción; $[H_2SO_4]=2$ mol/L; Tiempo= 10 min .....	59
Figura 4.15. Isotherma de desextracción ajustada con modelo matemático .....	60
Figura 4.16. Etapas de desextracción a relación O/A=2.4; $Y_i=23$ g/L; $X_f=54.97$ mg/L; $[H_2SO_4]=2$ mol/L; Tiempo= 10 min.....	61
Figura 4.17. Etapas de desextracción a relación O/A=2.2; $Y_i=23$ g/L; $X_f=50.44$ mg/L; $[H_2SO_4]=2$ mol/L; Tiempo= 10 min.....	62
Figura 4.18. Etapas de desextracción a relación O/A=2; $Y_i=23$ g/L; $X_f=45.89$ mg/L; $[H_2SO_4]=2$ mol/L; Tiempo= 10 min.....	62
Figura 4.19. Etapas de desextracción a relación O/A=1.8; $Y_i=23$ g/L; $X_f=41.32$ mg/L; $[H_2SO_4]=2$ mol/L; Tiempo= 10 min.....	63
Figura 4.20. Etapas de desextracción a relación O/A=1.5; $Y_i=23$ g/L; $X_f=34.46$ mg/L; $[H_2SO_4]=2$ mol/L; Tiempo= 10 min.....	63
Figura 4.21. Etapas de desextracción a relación O/A=1; $Y_i=23$ g/L; $X_f=22.99$ mg/L; $[H_2SO_4]=2$ mol/L; Tiempo= 10 min.....	64
Figura 4.22. Etapas de desextracción a relación O/A=0.8; $Y_i=23$ g/L; $X_f=18.40$ mg/L; $[H_2SO_4]=2$ mol/L; Tiempo= 10 min.....	64
Figura 4.23. Depósito de cobre en la placa de acero inoxidable (derecha) y placa de plomo (izquierda) .....	66
Figura 4.24. Diagrama de difracción de rayos x (difractograma) realizado a muestra de cobre electrodepositado en la placa de acero inoxidable .....	67

Figura 4.25. Variación de la concentración de cobre respecto al tiempo durante la electrodeposición .....	69
Figura 4.26. Solución acuosa al inicio (izquierda) y al final (derecha) de la electrodeposición .....	70
Figura 4.27. Electrodo de acero inoxidable 316L (derecha) y electrodo de plomo (izquierda), antes de la electrodeposición .....	71
Figura 4.28. Electrodo de acero inoxidable 316L (izquierda) y electrodo de plomo (derecha), después de la electrodeposición.....	71
Figura 4.29. Diagrama general del proceso propuesto a escala laboratorio .....	72
Figura A.1. Componentes básicos de un equipo de espectroscopía de absorción atómica.....	85
Figura A.2. Diagrama de las partes de un equipo de difracción de rayos x.....	87
Figura A.3. Curva de calibración resultante de las lecturas de los estándares de cobre preparados para las mediciones.....	88

## LISTA DE TABLAS

	Pág.
Tabla 2.1. Composición representativa de las tarjetas de circuitos impresas. a, b, c, d, e, f y g, hacen referencia a varios autores .....	11
Tabla 2.2. Propiedades generales del cobre.....	13
Tabla 2.3. Comparación entre salicilaldoximas y cetoximas .....	28
Tabla 3.1. Descripción de tamices empleados .....	38
Tabla 4.1. Distribución granulométrica del material.....	47
Tabla 4.2. Condiciones de extracción empleadas .....	49
Tabla 4.3 Descripción del modelo matemático de la isoterma de extracción .....	51
Tabla 4.4. Resultados de concentración final y porcentaje de extracción global para las distintas variaciones de A/O .....	57
Tabla 4.5. Condiciones de desextracción empleadas .....	58
Tabla 4.6. Descripción del modelo matemático de la isoterma de desextracción .....	60
Tabla 4.7. Resultados de concentración final y porcentaje de desextracción global para las distintas variaciones de O/A.....	65
Tabla 4.8. Condiciones para la electrodeposición de cobre .....	66
Tabla 4.9. Cálculo de tiempo de operación para electrodeposición .....	69
Tabla 4.10. Resultados del cálculo de eficiencia de corriente y condiciones empleadas en la electrodeposición de cobre .....	70
Tabla 4.11. Volumen de electrolito requerido en la electrodeposición .....	74
Tabla 4.12. Relación de O/A, y volumen de fase orgánica y fase acuosa requeridos en la desextracción .....	75
Tabla 4.13. Relación de A/O, y volumen de fase orgánica y fase acuosa requeridos en la extracción .....	75
Tabla 4.14. Volumen de solución lixivante y cantidad de muestra solida de TCl triturada requeridos para la lixiviación .....	75
Tabla 4.15. Costo de reactivos de grado técnico y costo de reactivos consumidos en todo el proceso .....	76
Tabla 4.16. Costo de reactivos consumidos sin considerar los reactivos que se pueden regenerar como el ACORGA M5774 y el queroseno.....	76
Tabla 4.17. Consumo de energía eléctrica para trituración .....	77
Tabla 4.18. Consumo de energía eléctrica para lixiviación .....	77
Tabla 4.19. Consumo de energía eléctrica para extracción líquido-líquido .....	77
Tabla 4.20. Consumo de energía eléctrica para desextracción .....	78

Tabla 4.21. Consumo de energía eléctrica para electrodeposición (calentamiento)	78
Tabla 4.22. Consumo de energía eléctrica para electrodeposición (fuente de poder) .....	78
Tabla 4.22. Costo del consumo total de energía eléctrica para el proceso.....	78
Tabla 4.23. Costo del consumo total de energía eléctrica para el proceso.....	78
Tabla 4.24. Costo de operación a escala laboratorio considerando todos los reactivos .....	79
Tabla 4.25. Costo de operación a escala laboratorio sin considerar el extractante ...	79
Tabla 4.25. Costo de operación a escala laboratorio sin considerar el extractante ...	79
Tabla 4.26. Precio de venta de cobre industrial.....	79
Tabla A.1. Mediciones obtenidas para la curva de calibración .....	88

## RESUMEN

En las últimas décadas, el desarrollo de los aparatos eléctricos y electrónicos ha aumentado rápidamente, esto a su vez lleva consigo el incremento de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) que se desechan. México es considerado el tercer país con más basura electrónica (per cápita) en América, sólo después de Estados Unidos y Canadá.

Las tarjetas de circuitos impresos (TCI) son una parte importante de los RAEE y su procesamiento es complejo debido a la heterogeneidad en su composición. Se ha estimado que estos residuos contienen alrededor de 20% de cobre, que es mucho más que la cantidad de cobre presente en algunos de sus minerales, por lo que pueden considerarse como una fuente secundaria para este metal, fomentándose la preservación de los recursos naturales y ser económicamente rentable.

En este trabajo, se presenta un estudio sobre la recuperación de cobre a partir de TCI desechadas. El primer paso inicia con la recolección de las placas, continuando con la reducción de tamaño del material y su clasificación. Posteriormente se realiza la etapa de lixiviación con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno a temperatura controlada, lo que permite obtener el metal en solución, registrándose concentraciones de cobre de 9.7 a 12.2 g/L. Para separar el cobre de la solución, se utiliza la extracción líquido-líquido con un agente extractante (ACORGA M5774), el cual es altamente selectivo para cobre.

La siguiente etapa es la desextracción (*stripping*), que consiste en poner en contacto la fase orgánica cargada con el metal cobre y ácido sulfúrico, esto con la finalidad de regenerar el agente extractante y obtener al electrolito en solución ácida, que se emplea en la última etapa conocida como electrodeposición, en la que se obtiene el cobre metálico con excelentes valores de eficiencia.

Se determinaron también las etapas teóricas de extracción y desextracción a partir de las isotermas experimentales. Lo que permitirá el planteamiento de un sistema de operación en continuo.

Se realizó también un análisis de costo de operación del proceso a escala laboratorio, de manera que permitió obtener un cálculo preliminar del costo de recuperar cobre a partir de TCI mediante este proceso. Para analizar la factibilidad económica del proceso es necesario tener en consideración: el costo de capital, que involucra el diseño de equipos y el costo de operación, en el que se considera el costo de materias primas, costo de energía, costo de servicios, entre otros. Sin embargo, estudios recientes demuestran que es más barato recuperar cobre y otros metales de los desechos electrónicos que obtenerlos de la minería tradicional, debido a la disponibilidad de éstos.

Este proceso es técnicamente factible ya que permite tener altas eficiencias de recuperación de este metal y puede proponerse como una alternativa viable para dar solución al problema de disposición final de las TCI, contribuyendo a la disminución del impacto ambiental, reciclar la materia prima y llegar a disminuir los costos de operación, debido a la reincorporación del metal a la cadena de producción.

# **CAPÍTULO 1**

## **INTRODUCCIÓN**

# CAPÍTULO 1

## INTRODUCCIÓN

La producción y el uso de aparatos eléctricos y electrónicos aumenta rápidamente a nivel mundial en todos los ámbitos en los que el ser humano se desarrolla, lo que conlleva a que la industria electrónica y principalmente la de la producción de aparatos constituya actualmente el sector de mayor crecimiento en los países desarrollados [1].

Asimismo, ha aumentado la producción de desechos de este tipo de productos, debido a su creación, renovación o eliminación. El comportamiento consumista, potenciado en la sociedad actual, ha sido aprovechado mediante la implementación de estrategias asociadas a la obsolescencia artificial, de manera que productos y servicios se conviertan en altamente perecederos, aunque funcionalmente puedan tener mayor vida útil. De ahí que se genera una gran cantidad de desechos porque los consumidores tienden actualizar la tecnología para estar a la vanguardia de los cambios [2].

Se entiende por residuos o desechos electrónicos todos aquellos elementos de aparatos eléctricos y electrónicos (AEE) o de sus componentes, que hayan sido desechados por sus propietarios como desperdicios sin ánimo de reutilizarlos. Los residuos electrónicos también se denominan Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) o *Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE)* o *e-waste* en el idioma inglés. Comprenden una amplia gama de productos, prácticamente cualquier electrodoméstico o equipo de oficina con circuitos electrónicos o componentes eléctricos, alimentados directamente con electricidad o mediante baterías o pilas [3].

En 2016 se generaron 44.7 millones de toneladas métricas (Mt) de desechos en todo el mundo, un equivalente de casi 4500 Torres Eiffel y se espera que la cantidad de desechos electrónicos aumente a 52.2 millones de toneladas métricas para 2021. El principal productor de residuos electrónicos de América es Estados Unidos con 6.3 Mt, el segundo en importancia es Brasil con 1.5 Mt, y el tercero es México con 1 Mt. Cada habitante de la región produce 11.6 kilos de esos desechos, y de ellos sólo el 17% se recicla [4].

Los RAEE no se consideran residuos peligrosos en México, y solo se debe presentar un plan de manejo, según la NOM-161-SEMARNAT-2011, por lo que es un desafío en cuanto al desarrollo de tecnologías de proceso sostenibles que sean capaces de hacer frente a volumen de RAEE, con métodos de bajo costo y ecológicamente sensibles [4].

En México, aun cuando los RAEE se encuentran mencionados en la Ley General para la Prevención y Gestión Integral de los Residuos (SEMARNAT, 2003), no existe una regulación específica para su manejo y disposición. Esto resulta preocupante si se considera que

hay un incremento tanto en la manufactura como en el consumo de Aparatos Eléctrico y Electrónicos (AEE); lo cual no está a la par del desarrollo en infraestructura para su manejo y disposición después del consumo.

Los RAEE constituyen un problema ambiental emergente debido al enorme volumen generado actualmente y representa un desafío en términos de espacio de almacenamiento, disposición y manejo de residuos sólidos [5]. En primer lugar, por el contenido de elementos peligrosos tales como: plomo, antimonio, mercurio, cadmio, níquel, éteres difenil polibrominados, bifenilos policlorados [6], y, en segundo lugar, porque no es posible disponer de ellos de la manera tradicional. Son considerados incluso como “el mayor problema de residuos tóxicos del siglo XXI” [7].

Estos residuos son potencialmente peligrosos con un alto impacto al medio ambiente y la salud humana cuando tienen una disposición final inadecuada (relleno sanitario, incineración, procesos de reciclaje informales o artesanales). Particularmente en un relleno sanitario, los RAEE sufren procesos de lixiviación que crean soluciones contaminantes del suelo y agua. Por otra parte, mediante el proceso de incineración se generan dioxinas brominadas, furanos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, hidrocarburos aromáticos polihalogenados, cloruro de hidrógeno, y metales pesados que son fuente de distintos riesgos por inhalación. Además del potencial riesgo ambiental por emisión a la atmósfera [8], y pérdida de metales valiosos [9] [10].

Las tarjetas de circuitos impresos (TCI) son una parte importante de los RAEE y su procesamiento es complejo debido a la heterogeneidad en su composición. La composición en peso de las TCI de computadoras es de un 30% polímeros, 30% cerámicos y 40% metales [11]. Los metales más representativos tanto en cantidad como en valor económico son de alrededor de 20% Cu, 5.94% Sn, 3.2% Pb y 2.24% Fe, 0.025% Au, 0.1% Ag, 0.01% Pd [12].

La concentración en peso de cobre es significativamente alta en comparación con menas de cobre (~0.5–1% Cu) [13], por lo que puede considerarse una fuente secundaria de obtención de este metal.

Para la concentración de cobre, tradicionalmente se emplean procesos de alta temperatura (pirometalúrgicos), pero estos tienen el inconveniente, de la emisión de contaminantes y la formación de escorias con contenido múltiple de metales en el que la recuperación final es complicada [14].

Los procesos hidrometalúrgicos representan una opción prometedora debido a los relativos bajos costos de capital, reducidos impactos ambientales y potencial para recuperaciones altas de metales. Asimismo, son métodos adecuados para su aplicación a pequeña escala. Estos procesos consisten de forma general en una primera etapa en la que los metales se disuelven en una solución de lixiviación en medio ácido o alcalino,

y en una segunda etapa que consiste en la concentración o separación del metal o metales de interés [15].

Actualmente los métodos de concentración más empleados son la precipitación, la adsorción, intercambio iónico y la extracción con solventes. La aplicación de alguno de estos procesos depende en gran medida de las impurezas que van a ser eliminadas, de los componentes que se pretende recuperar y en general de la composición de la solución [16].

El proceso de reciclaje de las TCI permite recuperar materias primas, principalmente metales, lo cual aporta a la preservación de los recursos naturales limitados y no renovables. Por lo que puede proponerse como una alternativa de solución al problema de disposición final de los RAEE, ya que además de tener un impacto positivo sobre el medio ambiente y la economía, implica menor costo, ahorro de energía y de recursos naturales que la extracción directa [17].

Este trabajo se enfocará en la extracción líquido-líquido debido a que permite separar los metales para producir soluciones disponibles para tratamientos de recuperación y obtener compuestos o metales puros.

## **1.1 Justificación**

La producción y uso de los aparatos eléctricos y electrónicos ha aumentado rápidamente, esto a su vez lleva consigo el incremento de RAEE que se desechan. México es considerado el tercer país con más basura electrónica per cápita en América.

Parte importante de los RAEE son las TCI y su procesamiento es complejo debido a la heterogeneidad en su composición, pueden contener metales pesados como cromo, arsénico, cadmio, berilio, antimonio, plomo, además de metales preciosos como el oro, plata y cobre. Lo anterior constituye un problema ambiental emergente, debido a que no se tiene un manejo adecuado de este tipo de residuos.

Sin embargo, esto representa un desafío en cuanto al desarrollo de nuevas tecnologías que sean capaces de hacer frente al volumen y complejidad de los RAEE, con métodos de bajo costo y ecológicamente sostenibles.

Dichos residuos contienen alrededor del 20% de cobre, por lo que pueden considerarse como una fuente secundaria para este metal.

Debido a lo anterior, es necesario desarrollar esquemas de proceso alternativos al método pirometalúrgico para la recuperación de cobre a partir de residuos de TCI. Los procesos desarrollados deben ser económicamente viables y ambientalmente amigables, fomentando la preservación de los recursos naturales.

## **1.2 Hipótesis**

Mediante extracción líquido-líquido de una solución lixiviada proveniente de residuos de Tarjetas de Circuitos Impresos (TCI), utilizando un agente extractante comercial con alta selectividad para el metal, es posible recuperar el cobre y electrodepositarlo, obteniendo alta recuperación del metal a través de la apropiada selección de las variables de operación.

## **1.3 Objetivo general**

Establecer y evaluar una propuesta de proceso, basada en el uso de extracción líquido-líquido, mediante el cual se recupere cobre a partir de un lixiviado con ácido sulfúrico proveniente de los residuos de Tarjetas de Circuitos Impresos (TCI) empleando un agente extractante comercial.

#### **1.4 Objetivos específicos**

- Cuantificar el contenido de cobre en el lixiviado proveniente de los residuos de Tarjetas de Circuitos Impresos (TCI).
- Determinar las isotermas de extracción y desextracción para conocer el número de etapas teóricas necesarias para la recuperación del metal.
- Realizar un estudio de costos del proceso propuesto a escala laboratorio.

# **CAPÍTULO 2**

## **MARCO TEÓRICO**

# CAPÍTULO 2

## MARCO TEÓRICO

### 2.1 Residuos eléctricos y electrónicos

Hoy en día, la línea de división entre la electrónica y la electricidad es pequeña, por lo tanto, de manera general se define como aparato o equipo electrónico a todo aquel que funcione adecuadamente a base de electricidad como fuente de energía. Estos aparatos cuando ya no son utilizados porque han cumplido con su vida útil para una necesidad determinada, pasan a formar parte de los llamados Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos, cuya nomenclatura en español es (RAEE) o en inglés WEEE (*Waste Electrical and Electronical Equipment*) [18].

La mayoría de la población conoce que estos aparatos son utilizados a nivel industrial, comercial, educativo, doméstico y personal, pues representan ventajas competitivas y marcan el grado de paridad en su avance con el desarrollo tecnológico. Por lo que, algunos de los aparatos que con el tiempo se convierten en residuos son los que se mencionan a continuación:

- 1) Tarjetas electrónicas utilizadas en el control industrial.
- 2) Herramientas eléctricas.
- 3) Lámparas fluorescentes.
- 4) Computadoras de escritorio.
- 5) Computadoras portátiles.
- 6) Monitores.
- 7) Impresoras.
- 8) Escáneres.
- 9) Video cámaras.
- 10) Equipos de audio.
- 11) Televisores.
- 12) DVD.
- 13) Juguetes electrónicos.
- 14) Teléfonos fijos.
- 15) Teléfonos móviles.
- 16) Electrodomésticos en general.

## 2.2 Composición de los residuos eléctricos y electrónicos

La composición del material de los diferentes aparatos a menudo es similar, pero el porcentaje de los diferentes componentes puede variar mucho (ver Figura 2.1).

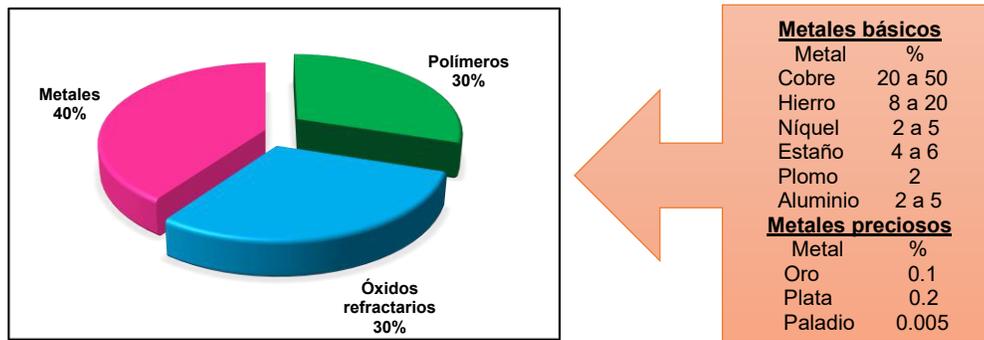


Figura 2.1. Composición de los RAEE [19].

Siendo estrictos, un análisis profundo revela que entre los metales, no solamente se encuentran los ya mencionados, sino también el bismuto y los denominados metales pesados como el arsénico, el cadmio, el cromo, el mercurio, el plomo y el selenio; diversos tipos de plásticos; la presencia de vidrio en aparatos visualizadores como las pantallas de cristal líquido; la presencia de dispositivos como: acumuladores, pilas y baterías, capacitores, resistores, sensores, conductores, circuitos impresos, medios de almacenamiento de datos, elementos de generación de luz, sonido y calor.

## 2.3 Tarjetas de circuitos impresos (TCI)

Las TCI representan entre el 3.1% y el 6.0% del total de los RAEE [20] y se consideran como materiales de gran interés, pues poseen alto contenido de metales y además los métodos para la recuperación de dichos metales son complejos.

Cada TCI se conforma por una base plana de aislante eléctrico de resina epoxi, la cual está reforzada con fibra de vidrio. El laminado permite la fijación de todos los componentes eléctricos y electrónicos, las interconexiones entre ellos a través de caminos de cobre [21], un ejemplo se presenta en la Figura 2.2.

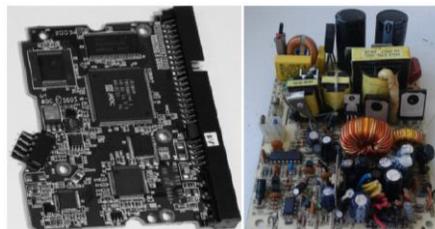


Figura 2.2. Ejemplo de tarjetas de circuitos impresos [21].

### 2.3.1 Composición de las TCI

Las TCI son pequeñas plataformas en las que se instalan los circuitos integrados y otros dispositivos electrónicos, así como, conexiones. Su composición consta de un 40% de metales, 30% de polímeros y un 30% cerámicos, aproximadamente. La concentración de cobre en las TCI es de alrededor del 20% en peso [22]. En la Tabla 2.1 se presenta la composición más representativa de las tarjetas de circuito impresas.

Tabla 2.1. Composición representativa de las tarjetas de circuitos impresas. a, b, c, d, e, f y g, hacen referencia a varios autores [23].

<b>Materiales</b>	% a	% b	% c	% d	% e	% f	% g
<b>Metales (Máx. 40%)</b>							
Cu	20	26.8	10	15.6	22	17.85	23.47
Al	2	4.7	7	-	-	4.78	1.33
Pb	2	-	1.2	1.35	1.55	4.19	0.99
Zn	1	1.5	1.6	0.16	-	2.17	1.51
Ni	2	0.47	0.85	0.28	0.32	1.63	2.35
Fe	8	5.3	-	1.4	3.6	2	1.22
Sn	4	1	-	3.24	2.6	5.28	1.54
Sb	0.4	0.06	-	-	-	-	-
Au/ppm	1000	80	280	420	350	350	570
Pt/ppm	-	-	-	-	-	4.6	30
Ag/ppm	2000	3300	110	1240	-	1300	3301
Pd/ppm	50	-	-	10	-	250	294
<b>Cerámicos (Máx. 30%)</b>							
SiO <sub>2</sub>	15	15	-	41.86	30	-	1
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6	-	-	6.97 CaO 9.95 MgO	-	-	-
Óxidos alcalinos y alcalinotérreos	6	-	-	0.48	-	-	-
Titanatos, micas, etc.	3	-	-	-	-	-	-
<b>Polímeros (Máx. 30%)</b>							
Poliétileno	9.9	-	-	-	16	-	-
Polipropileno	4.8	-	-	-	-	-	-
Poliéster	4.8	-	-	-	-	-	-
Epóxicos	4.8	-	-	-	-	-	-
Cloruro de polivinilo	2.4	-	-	-	-	-	-
Polietra-fluoretano	2.4	-	-	-	-	-	-
Nylon	0.9	-	-	-	-	-	-

## 2.4 Cobre

Se llama cobre al elemento químico metálico representado por el símbolo Cu (ya que su nombre proviene del latín *cuprum*, a su vez proveniente del griego *Kypros*) y de número atómico 29, que compone junto con el oro y la plata a la denominada familia del cobre de la tabla periódica de los elementos.

El cobre fue el primer metal usado por el hombre, conocido en la prehistoria y fue probablemente el primer metal utilizado para fabricar útiles y objetos decorativos junto con el oro y la plata, se han encontrado diversos objetos de cobre en las ruinas de varias civilizaciones antiguas, como las de Egipto, China, sureste de Europa y América del sur, ya que se encontraba en estado nativo, los principales minerales son la calcopirita (mezcla de sulfuros de cobre y hierro), la azurita (carbonato básico de cobre) la malaquita, también un carbonato básico de cobre, y la cuprita.

### 2.4.1 Propiedades del cobre

Es un metal de color rojizo característico, excepto en aleaciones con otros metales, que cristaliza en el sistema cúbico centrado en las caras. Al ser expuesto al aire se muestra rojo salmón, hasta que se forma una capa de óxido cuproso ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ) de color violáceo y se torna negro cuando forma el óxido cúprico ( $\text{CuO}$ ).

Posee una alta conductividad térmica y eléctrica, sólo superada por la plata (Ag). Es además resistente a la corrosión y a la oxidación. No bien a las fuerzas o campos magnéticos.

Es económico y puede reciclarse de forma indefinida. Sumamente maleable y dúctil, por lo que puede mecanizarse con facilidad, ya que es un metal blando.

Cuando se le expone durante mucho tiempo a la humedad forma una capa impermeable de carbonato cúprico ( $\text{CuCO}_3$ ) de color verdoso, que es sumamente tóxico. También forma una pátina llamada cardenillo o verdín (una mezcla de acetatos de cobre) que usualmente cubre estatuas y es sumamente muy venenosa). A pesar de ser un oligoelemento necesario para la vida, la ingesta excesiva de cobre, también puede conducir a daños internos y la muerte.

En la Tabla 2.2 se muestran las propiedades generales del cobre.

Tabla 2.2. Propiedades generales del cobre [24].

Propiedad	Valor
Número atómico	29
Valencia	1, 2
Estado de oxidación	+2
Electronegatividad	1.9
Radio covalente	1.38 (Å)
Radio iónico	0.69(Å)
Radio atómico	1.28 (Å)
Configuración electrónica	[Ar]3d <sup>10</sup> 4s <sup>1</sup>
Primer potencial de ionización	7.77 (eV)
Masa atómica	63.54 (g/mol)
Densidad	8.89 (g/mL)
Punto de ebullición	2595 (°C)
Punto de fusión	1083 (°C)
Conductividad eléctrica	58.108x 10 <sup>6</sup> S/m
Conductividad térmica	400 W/(K*m)

### 2.4.2 Usos y aplicaciones del cobre

El cobre es el tercer metal más consumido en el mundo actual, luego del hierro y el aluminio, ya que sus aplicaciones en la industria eléctrica, electrónica y siderúrgica son muy numerosas. Algunas de las más comunes son:

#### a) Eléctrica, electrónica y telecomunicaciones

El cobre se emplea como conductor eléctrico en la fabricación de cables eléctricos y coaxiales, así como en el interior de generadores, motores, transformadores eléctricos. Asimismo, los circuitos integrados y numerosos componentes de los sistemas informáticos contemporáneos requieren cobre para su fabricación.

#### b) Transporte

Numerosos vehículos automotores requieren de cobre para sus partes y repuestos, tales como radiadores, frenos y cojinetes, además del cableado para los componentes eléctricos. Se emplea también en aleaciones para elaborar partes del casco de los barcos.



## **2.5 Procesos de recuperación de metales a partir de RAEE**

Existen dos enfoques principales para la recuperación de metales a partir de RAEE: pirometalurgia e hidrometalurgia [26].

### **2.5.1 Proceso pirometalúrgico**

Es el proceso más antiguo y comúnmente empleado. Consiste en fundir los desechos electrónicos en un horno a alta temperatura. Dicho proceso, se lleva a cabo en varias etapas.

Hay cuatro empresas líderes mundiales en la recuperación de metales preciosos a partir de los desechos electrónicos mediante fundición y refinación: Boliden, Xstrata Copper (anteriormente Noranda, Quebec), Aurubis y Umicore. Tres de estos se encuentran en Europa (Suecia, Alemania y Bélgica) y uno en Quebec, Canadá. Las fundiciones de desechos electrónicos de tamaño moderado también se encuentran en Japón y Corea del Sur [27], [28].

El proceso general de la fundición es el siguiente:

#### **Desmantelamiento y clasificación:**

1. Eliminación de componentes peligrosos, por ejemplo: se retiran baterías, tubos de rayos catódicos.
2. Reducción de tamaño: Una vez que se han retirado los componentes peligrosos, se trituran. El material triturado se separa mediante transportadores vibratorios, mesas vibratorias. Posteriormente los materiales separados se envían a la Fundición.

#### **Procesamiento final:**

##### **1. Etapa de fundición**

Los desechos triturados se envían a una fundición integrada en un horno de fusión entre 1200 y 1400°C. Se produce una solución de cobre y sulfuro de hierro (mate) mientras que el hierro y otros óxidos forman un producto ligero de silicato llamado "escoria". Los metales preciosos están contenidos dentro del mate, que pasa a la etapa de conversión. La escoria se trata por separado mediante el uso de un alto horno de plomo, una refinera de plomo y una planta de metales especiales.

##### **2. Etapa de conversión**

La etapa de fundición es seguida por una etapa de "conversión", donde el mate se convierte en cobre impuro, llamado cobre "blíster".

### 3. Horno anódico

El cobre blíster líquido se refina en los hornos anódicos. Este paso tiene como objetivo, extraer los restos de oxígeno presentes en el cobre blíster, para incrementar su pureza. El cobre blíster se moldea en ánodos, que luego se refinan electrolíticamente a cobre puro.

### 4. Electrorefinación

Durante este proceso, los ánodos de cobre blíster se refinan para producir cátodos de cobre puro y metales preciosos como: plata, oro, selenio y telurio. En esta etapa se realiza el proceso químico de la electrólisis, la cual consiste en disolver los ánodos de cobre a través de la corriente eléctrica.

Si bien el tratamiento pirometalúrgico es el método más común para recuperar metales valiosos de los desechos electrónicos, sin embargo, presenta algunas desventajas como son: [27], [29].

- Los componentes de cerámica en el material que se alimenta, pueden incrementar el volumen de la escoria generada en los altos hornos, lo que disminuye la eficacia en la recuperación de los metales preciosos del proceso.
- La fundición no puede recuperar aluminio y hierro ya que se oxidan y transfieren a la escoria.
- La fundición de retardantes de llama y cloruro de polivinilo (PVC) presente en los desechos conduce a emisiones peligrosas de dioxinas, lo que requiere controles especiales de emisión.
- Requiere una gran inversión para la instalación de plantas de reciclaje de residuos electrónicos que maximicen la recuperación de metales y que también protejan el medio ambiente mediante el control de emisiones a la atmósfera.
- El procesamiento pirometalúrgico no puede separar completamente todos los metales y, por lo tanto, los métodos de procesamiento hidrometalúrgico deben usarse posteriormente.

#### 2.5.2 Proceso hidrometalúrgico

Es un proceso donde se extraen los metales desde los materiales que los contienen mediante procesos fisicoquímicos. Se apoya además en las distintas operaciones unitarias que utilizan métodos físicos para mejorar, lograr la concentración y separación de metales. En comparación con el procesamiento pirometalúrgico, el método

hidrometalúrgico es más exacto, predecible y más fácil de controlar. Por lo que en las últimas dos décadas se ha vuelto un área de investigación más activa.

Los pasos principales en el proceso hidrometalúrgico son: lixiviación, concentración y purificación de soluciones y recuperación de metales [27].

### **1. Lixiviación**

Es un proceso hidrometalúrgico que consta de la separación de los minerales valiosos y no valiosos utilizando agua como medio de transporte y a su vez químicos específicos para la separación de los mismos. El agua es el principal reactivo para la formación de la fase acuosa, sin embargo, se conocen diversos agentes capaces de disolver metales contenidos en los desechos electrónicos para ser utilizados en la lixiviación, los reactivos más comunes son el ácido sulfúrico, ácido nítrico, y el ácido clorhídrico.

### **2. Concentración**

Las soluciones de lixiviados pasan luego por procesos de separación y purificación para concentrar los metales valiosos y separar las impurezas. Procedimientos tales como: precipitación de impurezas, extracción con solventes, adsorción o intercambio iónico permiten aislar y concentrar los metales.

Una de las ventajas principales que tiene la extracción con solventes, respecto a los otros procedimientos, es que este proceso permite recuperar y concentrar los metales de baja concentración con una alta pureza. Debido a la selectividad que tiene el solvente por el metal de interés.

### **3. Recuperación de metales**

La recuperación de metales se puede realizar mediante procesos de refinado eléctrico (electrorefinación) o reducción química.

## **2.6 Producción de cobre a partir de menas**

El primer país productor de cobre en 2019 fue Chile, con aproximadamente 5.6 millones de toneladas métricas producidas (Mt), seguido de Perú, con 2.4 Mt. Y en tercer lugar China con 1.6 Mt. México ocupó el octavo lugar de los productores de cobre a nivel mundial con 770 000 toneladas.

El cobre está presente en la corteza terrestre en forma de minerales sulfurados (calcopirita, bornita) y óxidos (cuprita), cuyas características determinan su posterior forma de procesamiento.

Si son sulfuros, se emplea la vía pirometalúrgica en la que se producen ánodos y cátodos. Si se trata óxidos se utiliza la vía hidrometalúrgica en la que se producen directamente cátodos [30].

- El proceso de producción pirometalúrgico para los sulfuros es el siguiente: molienda, flotación, fundición y electrorefinación para finalmente obtener cátodos de cobre de 99.99 % de pureza.
- El proceso hidrometalúrgico consiste en: lixiviación, concentración (extracción) y electroobtención, en la que igualmente se obtienen cátodos de cobre con igual porcentaje de pureza que en el proceso pirometalúrgico.

La aplicación de la extracción con solventes como técnica para la recuperación y purificación de un metal comienza en el año 1840 cuando Peligot emplea el etiléter para extraer el nitrato de uranilo.

En el caso del cobre, es en el año 1962 cuando General Mills Chem. identifica una molécula orgánica que forma un complejo con el cobre y que es insoluble en un medio acuoso. Se desarrolla este tipo de molécula, fundamentalmente oximas, y en 1968 entra en operación la primera planta (Bluebird) que emplea la extracción con solventes en la obtención de este metal [31].

Si bien hay disponibilidad del metal en menas, la continua extracción hará que generaciones futuras requieran mayores esfuerzos para obtener el cobre, de aquí la importancia de recuperar el que ya se tiene presente en los RAEE, cuya concentración de cobre es mayor a la encontrada en algunos de sus minerales. Dando así una alternativa al problema de disposición final de estos residuos, ya que además de tener un impacto positivo sobre el medio ambiente y la economía, implica un menor costo, ahorro de energía y de recursos naturales que la extracción de menas.

## **2.7 Tipos de lixiviación**

En la lixiviación, la cantidad de material soluble a separarse es generalmente mucho mayor que en lavado de las filtraciones ordinarias, de forma que las propiedades de los sólidos pueden variar considerablemente durante esta operación. Los sólidos gruesos compactos o granulares pueden ser desintegrados para formar una pulpa o pasta cuando se elimina su contenido de material soluble [32].

### **- *Lixiviación in situ***

Denominada como minería en solución, se refiere a la lixiviación por percolación de los minerales, mediante circulación del disolvente, sobre y a través del cuerpo mineral.

- **Lixiviación de botadero**

Este método se utiliza para extraer cobre de minerales que tienen baja ley. El material es un lastre generado en la explotación de minas, el cual es vaciado sobre una superficie poco permeable y el solvente es agregado sobre la superficie del botadero. Se percola a través del lecho por gravedad. La solución rica que se obtiene por el fondo del botadero, se conduce a la planta de cementación donde se extrae el metal y la solución remanente se retorna a la lixiviación [33].

- **Lixiviación en pilas**

Es el método más antiguo de lixiviación. Se emplea en la lixiviación de menas porosas oxidadas, que son apiladas en un campo previamente preparado. Las menas son de mayor tamaño que los desechos de botaderos. La técnica no es recomendable para menas que consumen grandes cantidades de ácido [33].

- **Lixiviación de percolación**

Consiste en contactar un lecho mineral con una solución acuosa que se inyecta en forma ascendente o descendente, que percola e inunda el estanque. Los minerales a tratar por este método deben presentar una granulometría intermedia y ciertas características. Se emplea el método con mayor frecuencia en la industria minera.

- **Lixiviación por agitación**

En este método, la cantidad de cobre en la mena debe ser alta, ya que ésta debe ser molida finamente, lo cual conlleva a mayores costos en el consumo del ácido.

## **2.8 Extracción líquido-líquido**

La extracción líquida llamada algunas veces extracción con solvente, es la operación de transferencia de la separación de los componentes de una solución líquida por contacto con otro líquido insoluble. Si las sustancias que componen la solución original se distribuyen de manera distinta entre las dos fases líquidas, se puede lograr cierto grado de separación, que puede incrementarse mediante el uso de contactos múltiples o su equivalente en la forma de la absorción de gases y la destilación [34].

En dicha operación, la solución que se va a extraer se llama alimentación y solvente el líquido con el cual se pone en contacto la alimentación. El producto de operación rico en solvente se llama extracto, el líquido residual de donde se separó el soluto es el refinado.

### 2.8.1 Extracción en una sola etapa

Puede ser una operación en lotes o flujo continuo. El diagrama de flujo de la Figura 2.4 muestra una etapa de extracción. La alimentación de masa  $F$  (si es por lotes) o  $F$  masa/tiempo (si es continua), contiene las sustancias  $A$  y  $C$  a  $X_F$  fracción peso de  $C$ . Ésta se pone en contacto con la masa de  $S_1$  (masa/tiempo) de extracto de equilibrio  $E_1$  y el refinado  $R_1$  (masa/tiempo). Por lo que, la recuperación del solvente contempla la eliminación por separado del solvente  $B$  a partir de cada corriente de productos.

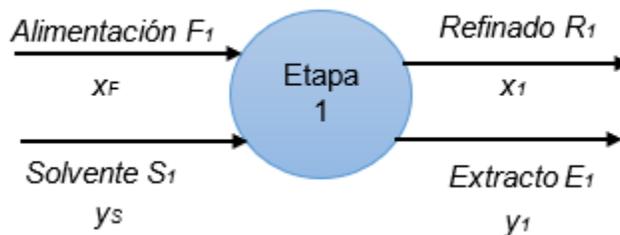


Figura 2.4. Esquema del proceso de extracción en una sola etapa [34].

### 2.8.2 Extracción en varias etapas a corriente cruzada

Esta es una ampliación de la extracción en una sola etapa, en la cual el refinado se pone sucesivamente en contacto con solvente fresco; puede hacerse en lotes o continuo. La Figura 2.5 muestra el diagrama de flujo para una extracción en tres etapas. Se obtiene un único refinado final; los extractos se pueden combinar para obtener el extracto compuesto. Pueden emplearse tantas etapas como sea necesario.

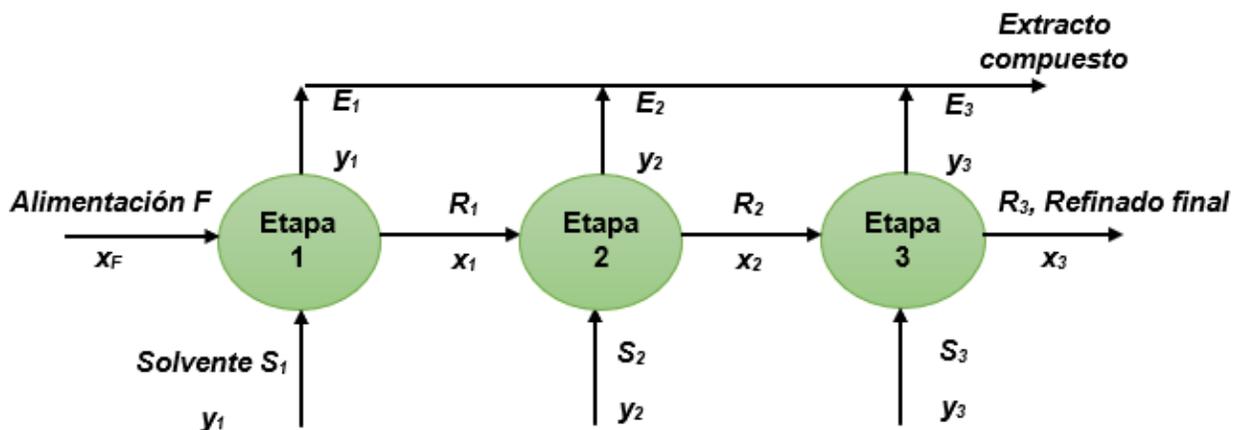


Figura 2.5. Esquema del proceso de extracción en varias etapas en corriente cruzada [34].

Los balances de materia para una sola etapa se aplican a la primera etapa. Las etapas subsecuentes se trabajan en la misma forma, excepto, que la “alimentación” en cualquier etapa es el refinado de la etapa anterior. Por lo que, para cualquier etapa  $n$ , los balances de masa son:

Balance total: 
$$R_{n-1} + S_n = E_n + R_n \quad (2.7)$$

Balance por componente: 
$$R_{n-1}x_{n-1} + S_n y_s = E_n y_n + R_n x_n \quad (2.8)$$

### 2.8.3 Extracción en varias etapas a corriente continua

Las corrientes de extracto y refinado fluyen de etapa en etapa a contracorriente y proporcionan dos productos finales, el refinado  $R_{N1}$  y el extracto  $E_1$ . Para cierto grado de separación, este tipo de operación requiere menos etapas para una cantidad de solvente, o menos solvente para un número fijo de etapas que los métodos a corriente cruzada descritos anteriormente, como se muestra en la Figura 2.6.

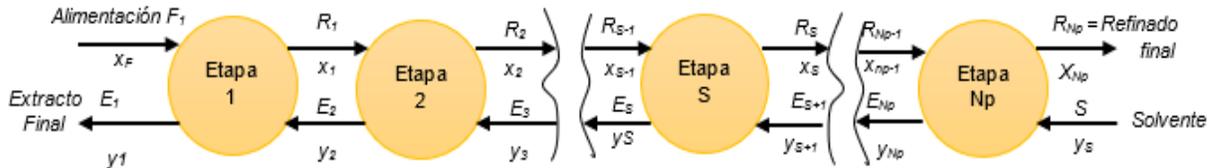


Figura 2.6. Sistema de extracción en varias etapas en contracorriente [34].

Los balances de transferencia de masa para este sistema son:

Balance total 
$$F + S = E_1 + R_N \quad (2.9)$$

Balance por componente 
$$F x_F + S y_s = E_1 y_1 + R_N x_N \quad (2.10)$$

Un balance de materia para la etapa  $S$  hasta  $N_p$  es:

$$R_{S-1} + S = R_{N_p} + E_S \quad (2.11)$$

## 2.9 Diagramas utilizados en la extracción líquido-líquido

En la operación de extracción líquido-líquido es fundamental interpretar los datos que se obtienen para optimizar o controlar la operación de extracción por solventes, es por esto, que es necesario recurrir a diagramas como: McCabe-Thiele, isothermas de distribución, triángulo equilátero, triángulo rectángulo, concentración libre de solvente, coordenadas Janecke, diagramas de distribución de equilibrio, diagramas líquidos inmiscibles, entre otros.

### 2.9.1 Isotherma de distribución

Las isothermas de distribución grafican la concentración del metal a extraer en la fase orgánica contra la concentración de la misma en la fase acuosa para una temperatura dada y se puede aplicar tanto para la etapa de extracción o desextracción (stripping). Figura 2.7.

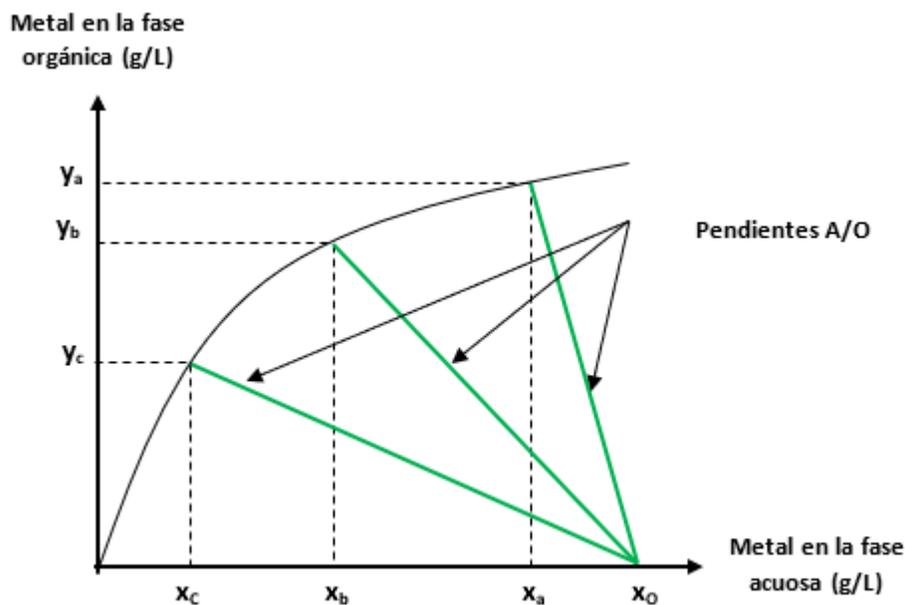


Figura 2.7. Isotherma de distribución para un sistema de extracción [34].

### 2.9.2 Diagramas de equilibrio ternario

En el diseño de una operación de extracción líquido-líquido, suele considerarse que el refinado y el extracto se encuentran en equilibrio. Los datos de equilibrio que deberán manejarse serán como mínimo los correspondientes a un sistema ternario (dos solventes y un soluto), con dos de los componentes inmiscibles o parcialmente inmiscibles entre sí.

Una de las formas más habituales de recoger los datos de equilibrio en sistemas ternarios son los diagramas triangulares. En la Figura 2.8 se muestra un diagrama triangular equilátero. Los vértices del triángulo representan compuestos puros, un punto sobre el lado correspondería a una mezcla binaria y un punto en el interior del triángulo representaría una mezcla ternaria. La composición de una mezcla puede determinarse por lectura directa en el diagrama. La concentración de los componentes en el diagrama se muestra como fracción molar o fracción másica.

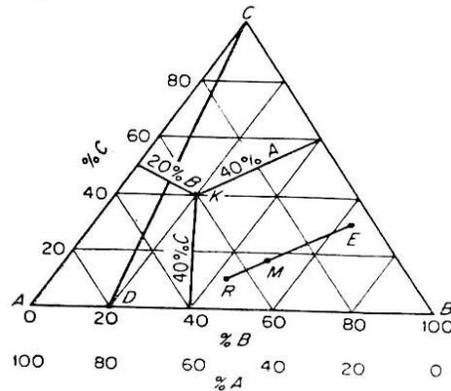


Figura 2.8. Diagrama triángulo equilátero [34].

En los sistemas de interés para la extracción líquido-líquido, los dos solventes implicados son inmiscibles o parcialmente inmiscibles entre sí. Es decir, su mezcla en las proporciones adecuadas puede dar lugar a la formación de dos fases. Además, la presencia de un soluto modifica la solubilidad de un solvente en otro. Para representar este comportamiento, y poder conocer si una determinada mezcla le corresponden una o dos fases, los diagramas triangulares líquido-líquido, presentan la denominada curva binodal o de solubilidad, como se muestra en la Figura 2.9.

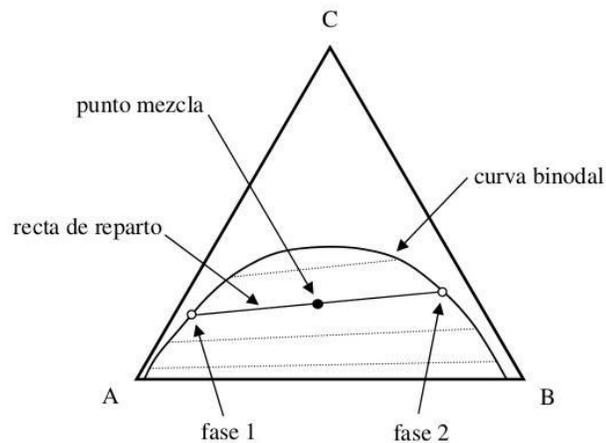


Figura 2.9. Diagrama triangular, curva binodal [34].

Las dos fases en equilibrio se encuentran ligadas por una recta de reparto. La recta de reparto pasa por el punto mezcla y sus extremos sobre la curva binodal indican la concentración de las fases en equilibrio.

### 2.9.3 Diagrama de McCabe-Thiele

El método se basa en fijar la concentración de soluto en las fases de extracto y refinado. Para aplicarlo, los datos de equilibrio se representan en un gráfico rectangular, como el que se muestra en la Figura 2.10, donde la fracción de soluto en el extracto se representa en el eje de las ordenadas y la fracción masa de soluto en la fase de refinado en el eje de las abscisas.

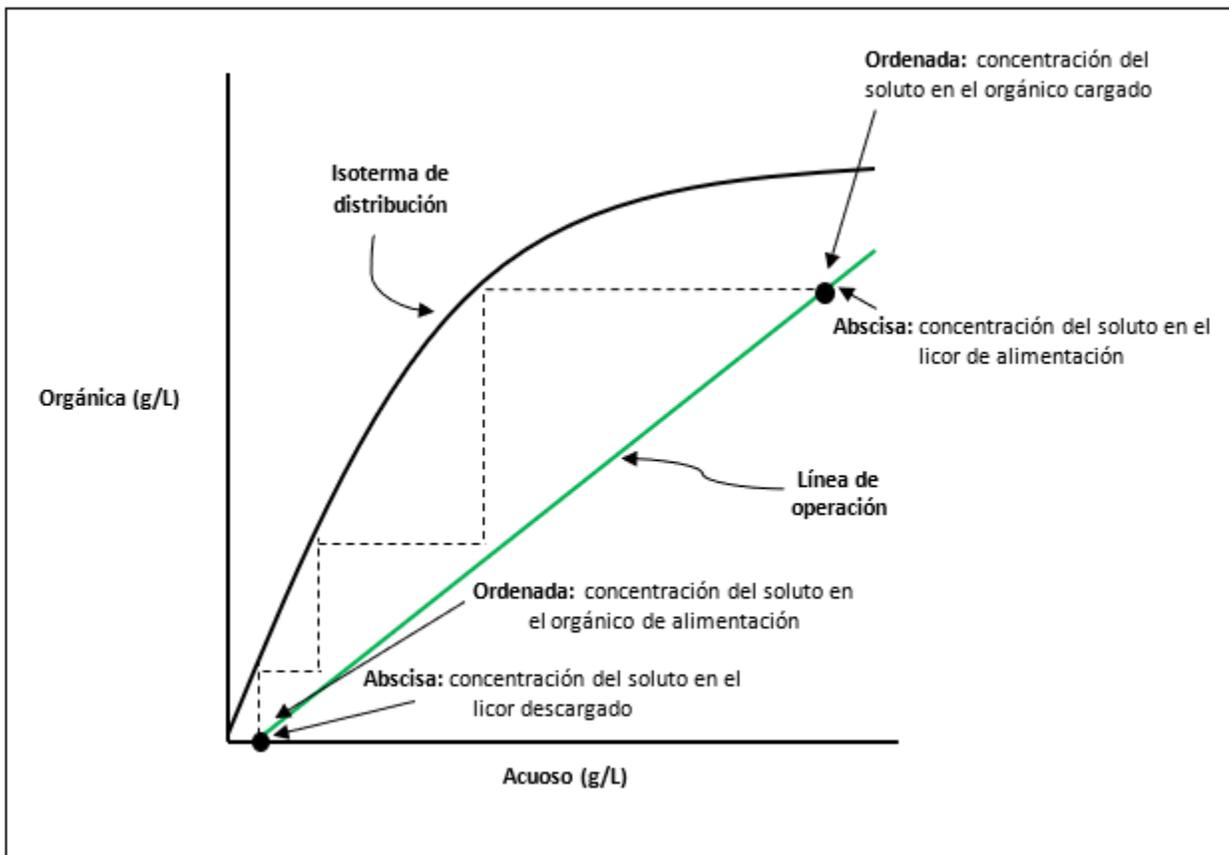


Figura 2.10. Diagrama de McCabe-Thiele para un sistema de extracción líquido-líquido [34].

La relación entre las concentraciones de soluto que sale de la etapa n en la fase del refinado (L) y la que proviene de la etapa n+1 en la fase del extracto (V), se le denomina línea de operación. Los puntos extremos de dicha línea cuyas coordenadas son  $(x_a, y_a)$  y  $(x_b, y_b)$ , se determinan por medio de balance global de materia, considerando los datos de equilibrio ternario de acuerdo a la Ecuación 2.12.

$$y_{n+1} = \left(\frac{L_n}{V_{n+1}}\right)x_n + \frac{V_a y_a - L_a y_a}{V_{n+1}} \quad (2.12)$$

Conforme va disminuyendo la fase del refinado y aumenta la fase del extracto a través de las etapas de la columna, la línea de operación aplica un balance materia a una parte de la cascada. Entonces, el número de etapas ideales se determina trazando escalones en la forma habitual.

Si el número de etapas ideales está determinado, la fracción del soluto extraído y las composiciones finales se determinan por método iterativo. Se supone la fracción extraída o la composición del extracto final y se construye la línea de la curva de operación. Si se requieren más etapas, se supone una menor fracción extraída y se repiten los cálculos. Algunos cálculos se realizan mediante un programa iterativo en computadora.

## 2.10 Elección del solvente

Generalmente, se tiene la amplia posibilidad de elegir entre los líquidos que se van a emplear como solventes para las operaciones de extracción. Ningún líquido exhibirá todas las propiedades que se consideren deseables para la extracción. Las características que se deben tomar en cuenta son:

### - **Selectividad**

La efectividad del solvente B para separar los componentes de una solución A y C, se mide comparando la relación entre C y A en la fase rica en B con esa relación en la fase rica en A en el equilibrio. Se le denomina factor de separación o selectividad, que es análoga a la volatilidad relativa. Si E y R son las fases en equilibrio se tiene la siguiente Ecuación:

$$\beta = \frac{(fracción\ peso\ de\ C\ en\ E)/(fracción\ peso\ de\ A\ en\ E)}{(fracción\ peso\ de\ C\ en\ R)/(fracción\ peso\ de\ A\ en\ R)} = \frac{y_E^*(fracción\ peso\ de\ A\ en\ R)}{x_R(fracción\ peso\ de\ A\ en\ E)} \quad (2.13)$$

Para todas las operaciones de extracción útiles, la selectividad deber ser mayor de uno, cuanto más mejor. Si la selectividad es uno, la separación no es posible. Por lo general, la selectividad varía con la concentración del soluto.

- **Coefficiente de distribución**

Es la relación  $y^*/x$  en el equilibrio. Mientras que no es necesario que el coeficiente de distribución sea mayor de 1, los valores más grandes resultan más adecuados, puesto que se requerirá menos solvente para la extracción.

- **Insolubilidad del solvente**

Cuanto mayor sea la insolubilidad del solvente y del componente mayoritario del refinado, que no se desea extraer, más fácil resultará la operación de extracción.

- **Recuperabilidad**

La recuperación se realiza mediante otra de las operaciones de transferencia de masa, con frecuencia la destilación. Si se emplea destilación, es importante que el disolvente no forme azeótropos con el soluto extraído; las mezclas deben presentar alta volatilidad relativa, para que la recuperación sea menos costosa.

- **Densidad**

Es necesaria una diferencia en las densidades de las fases líquidas saturadas tanto para la operación con equipo por etapas como de contacto continuo, esto con el propósito de que la extracción sea más viable. Ya que la operación se realizará más fácilmente cuanto mayor sea la diferencia de densidades. Por lo tanto, se seleccionarán aquellos solventes con densidad lo más distinta posible a la mezcla a extraer.

- **Tensión interfacial**

La coalescencia de las emulsiones se favorecerá cuanto mayor sea la tensión interfacial, pero será más complejo para la dispersión de un líquido en otro.

- **Reactividad química**

El disolvente debe ser estable e inerte químicamente frente a los demás componentes del sistema.

- **Viscosidad, presión de vapor y punto de congelamiento**

Estas propiedades deben ser lo más baja posibles con la finalidad de facilitar su manejo y almacenamiento.

Finalmente, es importante mencionar que el disolvente debe ser no tóxico, no inflamable y de bajo costo.

De manera resumida algunas propiedades y características que estos reactivos comerciales deben cumplir son [35]:

- Extraer cobre de manera selectiva desde soluciones impuras que contiene una serie de otras especies que no son de interés comercial.
- Reutilizable por un período de tiempo y trabajo prolongado, manteniendo estables sus propiedades físicas y químicas bajo las condiciones que imponga el circuito.
- Cinéticas de carga y descarga rápidas, así como también lo deben ser los tiempos de separación de fases para que las dimensiones de los equipos resulten rentables.
- Compatible con la salud y seguridad de los trabajadores, lo que implica que no puede ser tóxico, cancerígeno o altamente inflamable.
- Miscible en algún diluyente orgánico e insoluble en agua.

## 2.11 Extractantes del cobre

Los reactivos hidroxioximas o simplemente oximas, han sido una alternativa en la extracción por solventes por su alta selectividad de cobre respecto al hierro. De acuerdo a su estructura química y propiedades existen dos clases de oximas comerciales: salicilaldoximas (aldoximas), que tienen un hidrógeno como sustitución en el radical A y cuentan con una gran fuerza extractiva; y las cetoximas, que poseen un  $\text{CH}_3$  o un  $\text{C}_6\text{H}_5$  en el radical A y cuentan con una fuerza atractiva moderada [36]. La estructura general para este tipo de sustancias se muestra en la Figura 2.11.

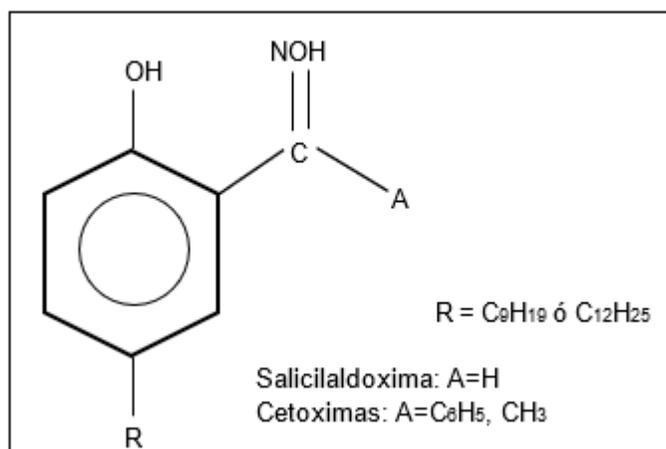


Figura 2.11. Estructura química de una hidroxioxima [37].

### a) Salicilaldoximas o aldoximas

Son extractantes fuertes, exhiben rápida cinética de transferencia de cobre y muestran excelente selectividad. Este reactivo y su respectivo complejo de cobre, son solubles en los diluyentes, originando una rápida separación de fases y no transfieren ácido sulfúrico desde la etapa de desextracción hacia la etapa de extracción. Requieren de un modificador de fases para mejorar las propiedades de desextracción (los modificadores aceleran la degradación de extractante).

### b) Cetoximas

Son extractantes moderadamente fuertes, tienen una cinética de extracción rápida cuando son usados con un catalizador cinético, posee buena selectividad de cobre sobre hierro. El reactivo y su complejo metálico son solubles en diluyentes.

El reactivo extractante es re-extraído con menos ácido, comparado con las aldoximas modificadores. Son usados sin modificadores de equilibrio. Tiene buena apariencia física, comparados con las salicilaldoximas, no son sensibles a soluciones que contienen sólidos o residuos de floculantes y sílice coloidal.

En la Tabla 2.3, se muestra una comparación entre los tipos de oximas comerciales para el proceso de extracción.

Tabla 2.3. Comparación entre salicilaldoximas y cetoximas [38].

Propiedad	Cetoxima	Aldoxima	Mezcla
<b>Extracción</b>	Moderada	Muy buena	A la medida
<b>Desextracción</b>	Muy buena	Buena	A la medida
<b>Selectividad Cu/Fe</b>	Excelente	Excelente	Excelente
<b>Cinética</b>	Muy buena	Excelente	Muy buena
<b>Separación de fases</b>	Rápida	Rápida	Rápida
<b>Estabilidad</b>	Muy buena	Muy buena	Muy buena
<b>Formación de lodos</b>	Lenta	Lenta	Lenta

### 2.11.1 ACORGA M5774

La serie ACORGA® de agentes de extracción de cobre tiene un historial probado en la industria y son utilizados por las mayores minas productoras de cobre en el mundo, debido a que ofrecen una excelente transferencia, selectividad y rendimiento físico utilizando una amplia gama de condiciones de funcionamiento.

Hoy en día, las compañías BASF y CYTEC (Solvay Group) son las responsables de la comercialización de los extractantes de las series LIX y ACORGA, respectivamente, los más empelados actualmente a nivel industrial; ofreciendo una amplia variedad de extractantes, tanto modificados como no modificados, así como de mezclas de cetoximas y aldoximas.

El extractante ACORGA M5774 es una nonilaldoxima modificada con éster concentrada (5-Nonil-2-hidroxibenzaldoxima) con fórmula  $C_{16}H_{25}NO_2$  y peso molecular de 263.379 g/mol. Su estructura se presenta en la Figura 2.12.

Una aldoxima con un modificador tipo éster mejora la selectividad del cobre sobre el hierro, aumentando la transferencia y la recuperación de cobre a valores bajos pH.

El uso de modificadores a las aldoximas mejora sus propiedades de reextracción, no afectando su elevada capacidad de extracción, lo que incrementó significativamente la capacidad de transferencia del reactivo, dando lugar al desarrollo de nuevas fórmulas que contienen aldoximas y modificadores o aldoximas con cetoximas débiles.

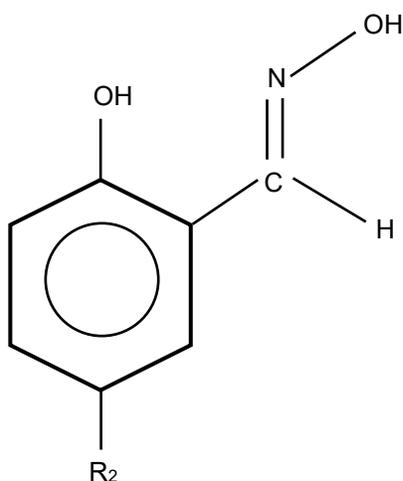


Figura 2.12. Estructura química de extractante aldoxima modificada  $R_2 = C_9H_{19}$ .

## 2.12 Equipos empleados en la extracción líquido-líquido

### Mezcladores-sedimentadores

Para la extracción discontinua, el mezclador y sedimentador pueden ser la misma unidad. Es muy frecuente el uso de un tanque que contiene un agitador de aspas o turbina. Al terminar el ciclo de mezclado, se detiene el agitador y las capas se dejan decantar por gravedad, retirando después el extracto y refinado que se recogen en recipientes separados, sacándolos a través de una línea inferior de descarga provista de una mirilla de vidrio. Los tiempos de mezcla y sedimentación que se requieren para una determinada sólo se obtienen por experimentación; generalmente 5 minutos para mezcla y 10 minutos para sedimentación [39].

En caso de flujo continuo, el mezclador y sedimentador son piezas distintas del equipo. El mezclador puede ser un pequeño tanque agitado con línea de entrada y salida, así como placas deflectoras para evitar la formación de cortocircuitos; también puede ser una bomba centrífuga u otro mezclador de flujo. El sedimentador es un decantador continuo que trabaja por gravedad.

Si se requieren varias etapas de contacto, se utiliza un tren de mezcladores-sedimentadores que opera con flujo en contracorriente, tal como se muestra en la Figura 2.13. El refinado procedente de cada sedimentación constituye la alimentación del siguiente mezclador, en el que se introduce un extracto intermedio o solvente fresco.

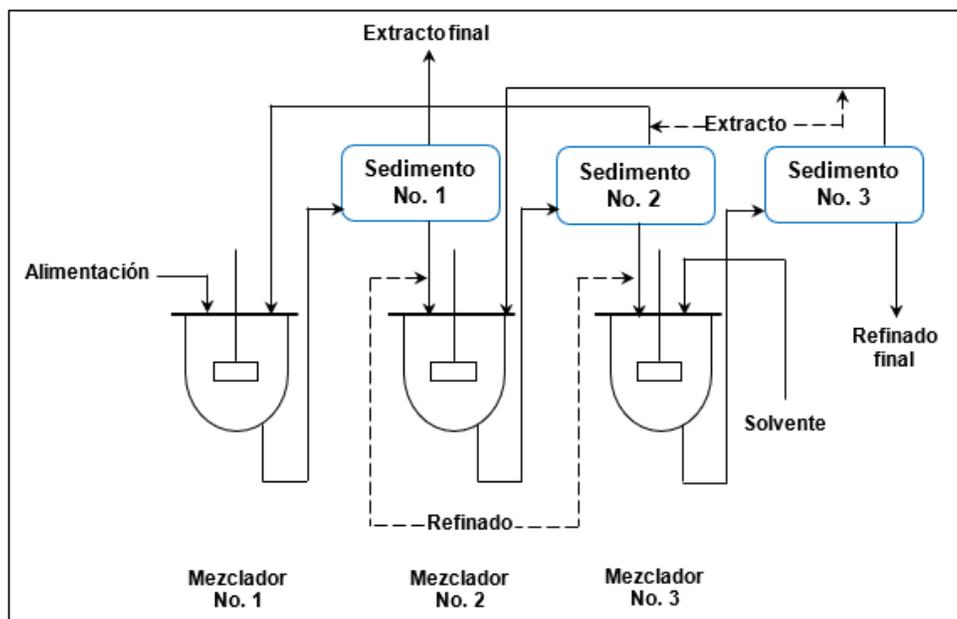


Figura 2.13. Sistema de extracción: mezclador-sedimentador.

### **Torres de extracción empacadas**

Para la extracción líquido-líquido se utilizan los mismos tipos de relleno que en absorción y destilación. La extracción se puede realizar en una torre abierta, con gotas del líquido pesado que caen a través del líquido liviano que se eleva o viceversa; sin embargo, estas torres, llamadas torres de aspersion, rara vez se usan, debido a una acentuada mezcla axial en la fase continua. En cambio, la torre se llena con empaques tipo anillos o sillas que provocan las gotas se aglutinen y se vuelvan a formar, y tiendan a la dispersión axial límite.

### **Torres de platos perforados**

La redispersión de las gotas de líquido se puede realizar también por medio de platos perforados transversales. El espaciado entre los platos varía de 150 a 600 mm. Por lo general el líquido ligero es la fase dispersa y los conductos de descenso permiten el paso de la fase continua de un plato a otro. El líquido ligero se recoge formando una delgada capa debajo de cada plato y se proyecta en forma de chorros en el interior de la capa gruesa del líquido pesado situado encima (Figura 2.14).

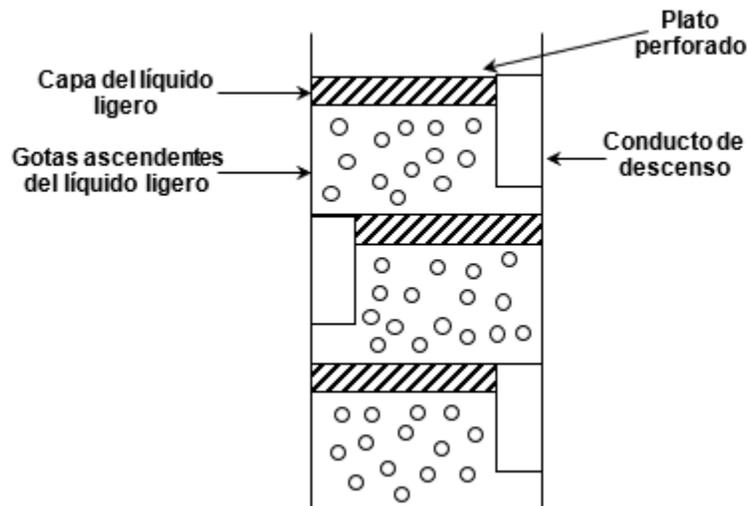


Figura 2.14. Torre de extracción con platos perforados.

### **Torres de placas deflectoras**

Son torres que contienen una serie de placas deflectoras horizontales. El líquido pesado fluye por encima de cada placa y cae a la inferior en cascada; el líquido ligero fluye por debajo de cada placa y se proyecta en forma de rocío hacia arriba desde el borde a

través de la fase pesada. Carecen de pequeñas perforaciones que puedan obstruirse o aumento de diámetro por corrosión. Son capaces de tratar soluciones sucias que contienen sólidos en suspensión; una modificación de las torres de discos y anillos está equipada con raspadoras con el fin de separar los sólidos que se depositan sobre las placas.

### **Extractores centrífugos**

La dispersión y separación de las fases se acelera por medio de la fuerza centrífuga, tal como se presenta en varios extractores comerciales. El extractor Podbielniak contiene una cinta perforada situada en el interior de una pesada carcasa metálica, que va enrollada en espiral alrededor de un eje hueco horizontal, a través del cual entran y salen los líquidos. El líquido ligero se bombea hasta la parte exterior de la espiral a una presión entre 3 y 12 atm para vencer la fuerza centrífuga, mientras que el líquido pesado se introduce en el centro. Los líquidos fluyen en contracorriente a través del paso formado por la cinta y las paredes de la carcasa. El líquido pesado se mueve hacia fuera a lo largo de la cara externa de la espiral, mientras que el líquido ligero es forzado por desplazamiento a fluir hacia dentro a lo largo de la cara interna. Se genera así un rociado altamente cortante en la superficie de contacto líquido-líquido dando lugar a una rápida transferencia de masa. Además, parte del líquido se rocía a través de las perforaciones de la cinta y aumenta la turbulencia. Este tipo de equipos son caros y tienen aplicación limitada.

## **2.13 Electrodeposición**

La electrodeposición consiste en cubrir objetos con una película fina de otro metal. El principio que rige este fenómeno es la electrólisis. Es el proceso final en la producción de cobre de alta pureza.

Este proceso conlleva la reducción (ganancia de electrones, disminución del estado de oxidación) de un compuesto metálico disuelto en agua y una deposición del metal resultante sobre una superficie conductora. Posiblemente esta técnica es uno de los procesos más complejos conocidos, debido a que hay un gran número de fenómenos y variables que intervienen en el proceso, los cuales son llevados a cabo en la superficie de los materiales involucrados.

El proceso electrolítico consiste en hacer pasar una corriente eléctrica a través de un electrolito, entre dos electrodos conductores denominados ánodo y cátodo. Cuando se conectan los electrodos con una fuente de energía (generador de corriente directa), el electrodo que se une al polo positivo del generador es el ánodo y el electrodo que se une al polo negativo del generador es el cátodo [40].

El cobre metálico se recupera desde una solución acuosa de sulfato de cobre ( $\text{CuSO}_4$ ), proveniente de la etapa de desextracción, mediante el proceso de electrólisis, como se muestra en la Figura 2.15.

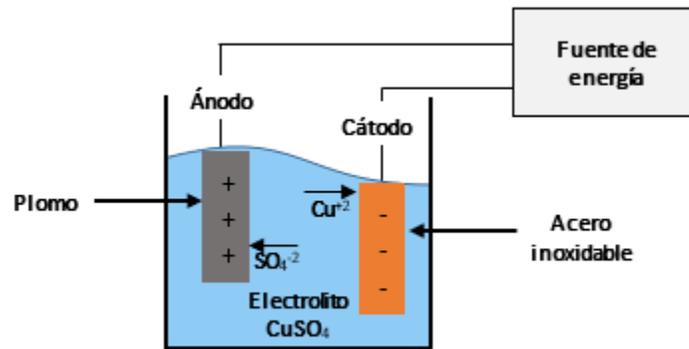
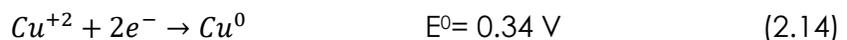


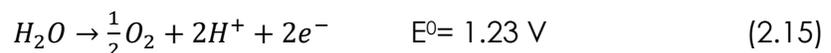
Figura 2.15. Celda para la electrodeposición de cobre.

El ánodo lleva carga eléctrica positiva y el cátodo, carga eléctrica negativa. Los iones de cobre ( $\text{Cu}^{+2}$ ) son reducidos, es decir, neutralizados en el cátodo por los electrones que fluyen por él, depositándose una capa de cobre metálico sobre la superficie de la placa de acero inoxidable (cátodo permanente).

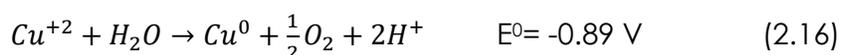
La reacción de deposición electrolítica en el cátodo está indicada por la Ecuación 2.14:



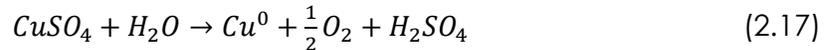
La reacción en el ánodo es completamente diferente. En este caso el oxígeno se forma en el ánodo inerte, por la descomposición del agua. Los iones sulfato ( $\text{SO}_4$ )<sup>-2</sup> se neutralizan en el ánodo formando ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) y oxígeno ( $\text{O}_2$ ) de acuerdo a las Ecuaciones 2.15 y 2.16:



Reacción de celda (iónica):



El oxígeno producido en la reacción anterior escapa en forma gas en el ánodo. La reacción neta para una celda se indica en la Ecuación 2.17:



### 2.13.1 Leyes de Faraday de la electrólisis

La electrólisis es el proceso que separa los elementos de un compuesto por medio de la corriente eléctrica. En 1833 Michael Faraday encontró ciertas relaciones entre la cantidad de electricidad que pasa a través de un electrolito y la cantidad de cualquier material depositado en un electrodo. La cantidad de electricidad es igual al producto de la intensidad de la corriente por el tiempo durante el cual pasa [40], [41].

Las Leyes de la electrólisis formuladas por Faraday son las siguientes:

- **Primera Ley de Faraday:**

“La masa de un producto obtenido o de reactivo consumido durante la reacción en un electrodo, es proporcional a la cantidad de carga (corriente x tiempo) que ha pasado a través del circuito”.

Esta primera Ley, permite calcular la cantidad de electricidad (en Coulomb o Faraday) para depositar un equivalente gramo de una sustancia.

- **Segunda Ley de Faraday:**

“Las masas de diferentes sustancias producidas por el paso de la misma cantidad de electricidad, son directamente proporcionales a sus equivalentes gramos”.

Esta Ley permite calcular la masa de diferentes sustancias depositadas por la misma cantidad de electricidad. La cantidad de elemento depositado por un Faraday (96,500 Coulomb) se conoce como equivalente electroquímico.

La combinación de las dos leyes lleva a la conclusión de que el peso  $m_i$  en gramos de material depositado o disuelto en un electrodo es proporcional a la Ecuación 2.18:

$$m_i = \frac{M_i Q}{v_e F} = \frac{M_i I t}{v_e F} \quad (2.18)$$

donde  $M_i$  es el peso equivalente del material,  $I$  es la intensidad de corriente, expresada generalmente en amperes y  $t$  es el tiempo en segundos;  $F$  es la constante de Faraday cuyo valor es 96,500 Coulomb y  $\nu_e$ , es el estado de oxidación del electrólito.

Las dos Leyes de Faraday se cumplen para los electrolitos tanto fundidos como en solución. Su validez no se altera por variaciones de temperatura, presión, naturaleza del solvente y del voltaje aplicado.

# **CAPÍTULO 3**

# **METODOLOGÍA**

## CAPÍTULO 3 METODOLOGÍA

### 3.1 Recolección y preparación de la muestra

La materia prima se obtuvo de la recolección de tarjetas de circuito impresas de computadoras provenientes de centros de recolección de residuos en Guanajuato capital. La Figura 3.1 muestra un ejemplo de una TCI.

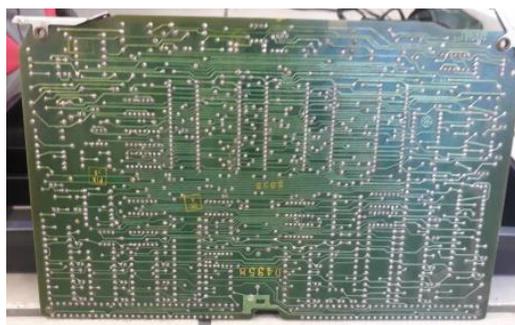


Figura 3.1. Tarjeta de circuito impresa.

El procedimiento para preparar la muestra de las TCI es:

- Retirar los componentes plásticos (capacitores, resistencias, diodos entre otros).
- Cortar transversalmente con tijeras con la finalidad de separar la lámina, para obtener partes más pequeñas.
- Introducir las partes de la TCI previamente cortadas en el molino de martillos de 0.5 HP y 3410 RPM, por aproximadamente 1-2 minutos (Figura 3.2).



Figura 3.2. Molino de martillos.



Figura 3.3. Material obtenido de la trituration.

### 3.2 Clasificación

Se realizó la clasificación de la materia prima (Figura 3.3) obtenida de la trituration, mediante granulometría, se separaron las partículas constitutivas del agregado según diferentes tamaños, de manera que se pudieran conocer las cantidades en peso de cada tamaño que aporta el peso total. Se emplearon diferentes mallas que dependiendo de su abertura permiten separar el material por tamaños. La Figura 3.4 presenta la distribución del material después de la clasificación.

Los tamices empleados se muestran a continuación en la Tabla 3.1, en donde se enumeran por número de tamiz o malla y se describe su diámetro y su tamaño de abertura de paso de luz.

Tabla 3.1. Descripción de tamices empleados.

Descripción	Nº	Diámetro	Luz
<b>Tamices Norma ASTM E-11/95</b>	6	8"	3.35 mm
<b>Tamices Norma ASTM E-11/95</b>	10	8"	2.00 mm
<b>Tamices Norma ASTM E-11/95</b>	12	8"	1.00 mm
<b>Tamices Norma ASTM E-11/95</b>	35	8"	0.50 mm



Figura 3.4. Distribución del material después de la clasificación.

### 3.3 Lixiviación

Con base en revisión bibliográfica [40], [42] y a una tesis de licenciatura [43] se encontraron condiciones a las que se obtiene un mayor porcentaje de disolución. En este último trabajo se realizó un diseño de experimentos factorial general de lixiviación para recuperación de metales de residuos electrónicos, en el que se estudiaron los efectos que pueden tener varios factores sobre una respuesta, permitiendo determinar que, para el cobre, los factores que intervienen son temperatura y la interacción de tres términos: tiempo\*temperatura\*concentración de ácido sulfúrico.

El procedimiento a seguir para la lixiviación de las TCl es el siguiente: se utilizó una relación de sólido-líquido (1:10), 10 g de muestra previamente triturada, con 80 mL de ácido sulfúrico ( $H_2SO_4$ ) 2 mol/L y 10 mL de peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) 30% (P/V), los cuales, son adicionados en un matraz de tres bocas de 250 mL, a reflujo con agua de enfriamiento, como se presenta en la Figura 3.5.

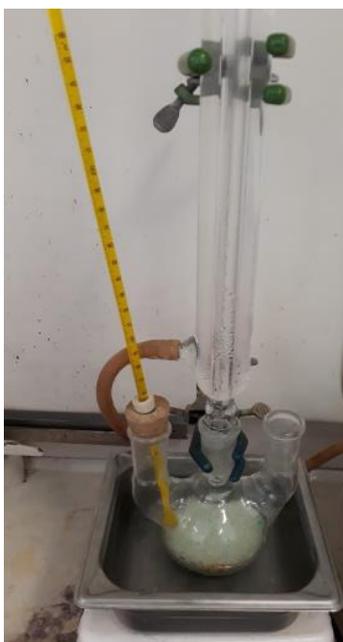


Figura 3.5. Equipo para la lixiviación de cobre.

El proceso fue realizado a una temperatura de  $70^{\circ}C$ , la cual es controlada por un baño de agua y agitación magnética de 650 rpm. El tiempo de lixiviación fue de 180 minutos y a los 80 minutos se adicionaron 10 mL de  $H_2O_2$ . El producto de la lixiviación obtenido fue filtrado utilizando papel filtro y un embudo de cristal.

Se recolectaron muestras cada 20 minutos durante la lixiviación, se realizaron las disoluciones pertinentes en el rango de la curva de calibración (1- 5 mg/L). Para posteriormente obtener la lectura de concentración de cobre en la muestra con Espectrofotómetro de Absorción Atómica (EAA) AAnalyst 200 de Perkin Elemer.

### 3.4 Cuantificación de cobre

- Realizar una curva de calibración, preparando soluciones estándar de cobre en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  de 1, 2, 3, 4 y 5 mg/L. Se obtiene de manera sistemática la correlación de una recta cuyo factor de correlación es de  $0.998 \pm 0.001$ .
- Estimar el valor de la concentración de cobre presente en la solución a medir, para realizar las diluciones correspondientes con la finalidad de obtener la concentración en el rango de la curva de calibración.
- Obtener las lecturas correspondientes a cada una de las muestras por EAA, y registrar la concentración correspondiente a cada una de ellas, convirtiendo la lectura mediante los factores de dilución que hayan sido utilizados. (El EAA realiza la medición por triplicado de cada muestra, arrojando un promedio de las mismas, para su posterior tratamiento de resultados).

### 3.5 Extracción líquido-líquido

Para el estudio de la extracción de cobre, se empleó la solución filtrada obtenida de la lixiviación como fase acuosa y se ajustó su valor a un pH de 3, que es el valor recomendable para la extracción.

Para la fase orgánica se preparó una solución del extractante selectivo para el cobre (ACORGA M5774) a 30% (v/v) en queroseno.

El tiempo de contacto entre la fase acuosa y la fase orgánica fue de 10 minutos, con agitación magnética. Al término del tiempo se hizo una decantación para separar la fase orgánica cargada con cobre y la fase acuosa, una vez obtenida la fase acuosa se realiza la determinación de cobre por EAA.

### 3.5.1 Extracción líquido-líquido por lotes

En la Figura 3.6 se muestra el esquema del procedimiento experimental para la extracción líquido-líquido por lotes.



Figura 3.6. Procedimiento experimental para la extracción líquido-líquido por lotes.

### 3.5.2 Isotherma de extracción

La finalidad de realizar la isoterma de extracción, es conocer la cantidad de etapas requeridas para que se lleve a cabo la extracción de cobre presente en la fase acuosa.

La isoterma de extracción se obtuvo poniendo en contacto la fase acuosa y la fase orgánica bajo las mejores condiciones determinadas en los estudios que se han realizado anteriormente.

Se preparó una solución sintética de  $\text{CuSO}_4 \cdot 5\text{H}_2\text{O}$  en  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a una concentración aproximada de 12 g/L. Para esta parte experimental se decidió usar una solución sintética debido a que para realizar la isoterma se requería de un volumen mayor de lixiviado.

Las distintas relaciones de fases A/O que se emplearon son: 1/5, 1/4, 1/3, 1/2, 1, 2, 3, 5, 10, 15 y 20 en un vaso de precipitados de 30 mL, el contacto entre fases se realiza con agitación magnética constante de 750 rpm.

La isoterma de extracción se constituirá por cada una de las extracciones de cobre en el equilibrio de las diferentes relaciones de fases A/O.

### **3.6 Desextracción**

Para la desextracción de cobre se empleó como desextractante  $\text{H}_2\text{SO}_4$ , se llevó a cabo poniendo en contacto la fase acuosa y la fase orgánica en relación de A/O= 1 utilizando un vaso de precipitados con agitación magnética durante 10 min.

Una vez concluido el tiempo de contacto, se separaron las fases con un embudo de separación. Para determinar la concentración de cobre presente en la fase acuosa a la salida de la desextracción, se realizaron diluciones de la misma para cuantificar la concentración mediante absorción atómica. La determinación de la concentración de cobre en la fase orgánica se obtuvo por medio de un balance de materia.

#### **3.6.1 Reactivos para la desextracción**

Los reactivos que se emplearon para esta etapa fueron la fase orgánica cargada con cobre, que proviene de la etapa de extracción, y como fase acuosa se utilizó  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a concentración de 2 mol/L.

#### **3.6.2 Isotherma de desextracción**

La finalidad de realizar la isoterma de desextracción es conocer la cantidad de etapas necesarias para que se lleve a cabo la desextracción de cobre presente en la fase orgánica proveniente de la extracción.

La isoterma de desextracción se obtuvo poniendo en contacto la fase acuosa y la fase orgánica bajo las mejores condiciones determinadas en los estudios que se han hecho anteriormente, en relación A/O = 1, para obtener suficiente fase orgánica "cargada" y poder realizar a partir de esta fase los experimentos por lotes para cada relación de O/A.

Se prepararon 150 mL de fase acuosa  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol/L para la evaluación de cada punto. Las distintas relaciones de O/A en las que se puso en contacto las fases son: 2, 4, 6 y 10 en un vaso de precipitados de 30 mL, el contacto entre fases se realiza con agitación magnética constante de 750 rpm, después de un determinado tiempo, las fases fueron separadas con un embudo de separación y se determinó la concentración de cobre presente en la fase acuosa mediante absorción atómica.

### 3.7 Electrodeposición

Para este proceso se utilizó el sistema experimental que se presenta en la Figura 3.7. Con volumen de solución acuosa proveniente de la desextracción.



Figura 3.7 Sistema para la electrodeposición de cobre.

Como cátodo se utiliza una placa de acero inoxidable, que se conectó al polo (-) y como ánodo, una placa de plomo conectada al polo (+). La prueba se realizó durante 60 min a una temperatura de 45-50°C, la fuente de poder utilizada fue DC POWER SUPPLY modelo PRL-25 de Steren.

Para realizar la electrodeposición de cobre presente en la solución acuosa, se emplea la Ley de Faraday, en la que se conoce el peso equivalente del material, la masa que se quiere depositar y el estado de oxidación del electrolito, por lo tanto, las variables que se tendrían que determinar son la intensidad de corriente que se aplica al sistema y el tiempo que se requiere para llevarse a cabo el proceso de electrodeposición.

En este caso se decide fijar la intensidad de corriente, en base al conocimiento del rango de valores de densidad de corriente (200-340 A/m<sup>2</sup>) que se emplean para la electrodeposición de cobre. Por lo que se calcula el tiempo necesario para realizar el depósito.

### **3.7.1 Preparación de electrodos**

Se emplean como cátodo, un electrodo de acero inoxidable 316L, y como ánodo una placa de plomo.

El procedimiento de preparación de los electrodos es el siguiente:

- Recortar las piezas de acero inoxidable y plomo a las medidas requeridas.
- Lijar muy bien las piezas y pesarlas.
- Realizar un lavado con acetona para desengrasar los electrodos, una vez realizado, evitar el contacto directo con las manos.
- Colocar el cátodo (acero inoxidable 316L al polo (-) y el ánodo (plomo) al polo (+).
- Medir 200 mL de solución acuosa de  $\text{CuSO}_4$  y colocarlos en un vaso de precipitados.
- Sumergir los electrodos en la solución, procurando que se encuentren en una posición paralela.
- Encender la fuente de poder y mantener una intensidad de corriente de aproximadamente 1 A.
- Mantener el proceso durante el tiempo requerido.
- Al término del tiempo, dejar secar los electrodos y pesarlos.

Durante el proceso de electrodeposición, se recolectaron muestras de la solución acuosa cada 20 minutos durante las primeras 6 horas, después de este tiempo cada 30 minutos. Se llevaron a una dilución conveniente y se midió su concentración por absorción atómica. Esto se realizó con la finalidad de conocer la disminución de la concentración de cobre a través del tiempo del electrodeposito.

### 3.8 Análisis del costo de operación del proceso a escala laboratorio

En el análisis del costo de producción a escala laboratorio se sumaron el costo de reactivos que se consumirían y el costo de consumo eléctrico requerido para obtener 10.35 g cobre metálico, que fue la cantidad obtenida al final del proceso de electrodeposición.

Para el costo de los reactivos se realizó un análisis en retrospectiva, es decir, para los 10.35 g de cobre obtenidos de la electrodeposición, se hizo el cálculo de las cantidades que se requieren en cada etapa del proceso.

#### **Electrodeposición:**

- Volumen de electrolito para electrodeposición.

#### **Desextracción:**

- Volumen de fase acuosa ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol/L) y fase orgánica "cargada".

#### **Extracción líquido-líquido:**

- Volumen de fase orgánica (ACORGA M5774 en queroseno al 30%) y fase acuosa (proveniente de la lixiviación).

#### **Lixiviación:**

- Para una relación de  $\frac{S}{L} = \frac{1}{10}$ , conocer la cantidad de sólido (muestra de residuos de TCl previamente triturados); y la del volumen de solución lixivante, que se compone de un 80% de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol/L (agente lixivante) y un 20% de  $\text{H}_2\text{O}_2$  al 30% (agente oxidante).

#### **Trituración:**

- A partir de la relación de  $\frac{S}{L} = \frac{1}{10}$ , conocer la cantidad de residuos sólidos de TCl que se requieren triturar para realizar la lixiviación.

**CAPÍTULO 4**  
**RESULTADOS**  
**Y**  
**DISCUSIÓN**

# CAPÍTULO 4

## RESULTADOS Y DISCUSIÓN

### 4.1 Análisis granulométrico

En esta sección se hace el análisis de la clasificación del material triturado, es decir su análisis o distribución granulométrica.

Una vez triturado y molido el material, se registró el peso, obteniéndose un total de 135.53 g (sin capacitores, resistores, plásticos y otros componentes) y que posteriormente fue tamizado.

En la Tabla 4.1 se muestra la distribución granulométrica en las mallas utilizadas con la finalidad de separar el material.

Tabla 4.1. Distribución granulométrica del material.

Tamiz N°	Diámetro (mm)	Peso Retenido (g)	% Retenido	% Que pasa
6	3.35	26.24	19.36	80.64
10	2	10.3	7.60	73.04
12	1	27.76	20.48	52.56
35	0.5	15.81	11.67	40.89
Otros	>3.35	55.42	40.89	

La curva granulométrica obtenida se muestra en la Figura 4.1.

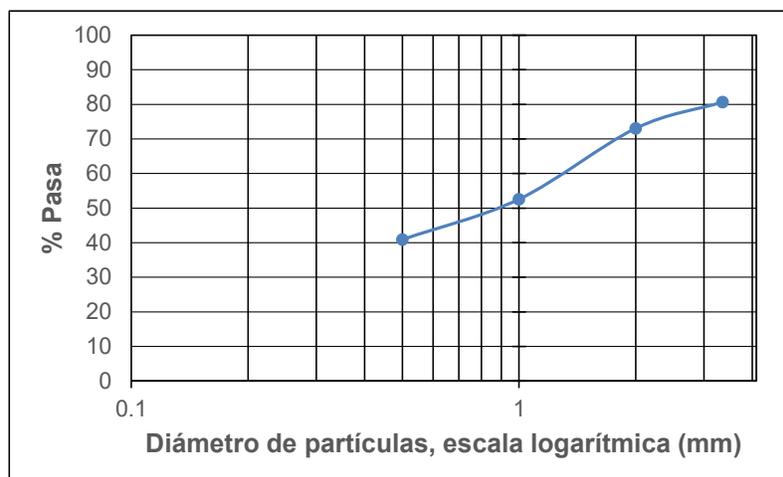


Figura 4.1. Curva granulométrica.

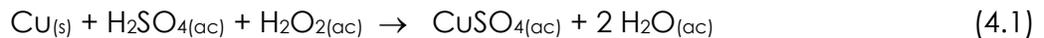
Como se puede apreciar en la figura anterior, la mayor parte del material se encuentra clasificado entre diámetros 2 y 3.35 mm, correspondientes al 73 y 80% respectivamente.

## 4.2 Lixiviación

Para el proceso de lixiviación se utilizó el material sólido fino proveniente de la clasificación de las TCI, en el cual se empleó ácido sulfúrico como agente lixivante y peróxido de hidrógeno como agente oxidante

La lixiviación se realizó en una proporción de 1:10 de sólido-líquido, para la muestra de sólido se pesaron 10 g por 100 mL de solución lixivante, en la que la solución consistió en 80 mL de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> (2 mol/L) y 20 mL H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> 30% (P/V).

La reacción realizada se representa por la Ecuación 4.1:



En esta etapa se tomaron muestras cada 20 minutos para cada uno de las lixiviaciones de los distintos tamices y se midió la concentración de cobre en un Espectrofotómetro de Absorción Atómica, obteniéndose así la Figura 4.2.

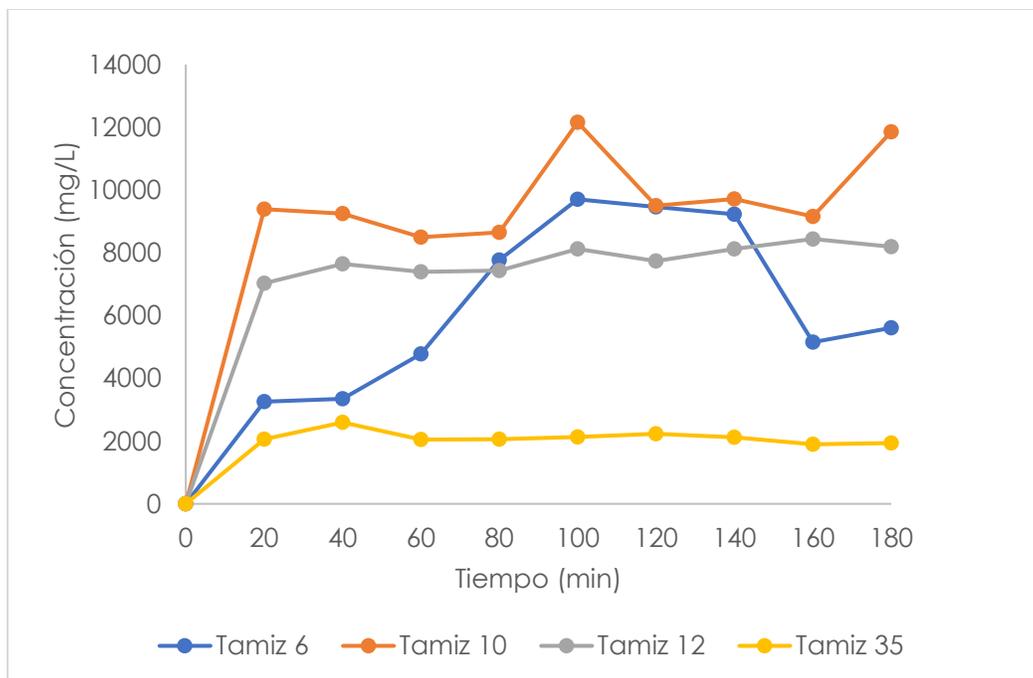


Figura 4.2 Disolución de cobre en función del tiempo para diferentes tamaños de tamices.

En la Figura 4.2 se puede apreciar que para los tamaños de partícula que corresponden a los tamices 6 y 10 se obtienen altas concentraciones de cobre en solución, 12157.5 y 9705 mg/L, respectivamente a un tiempo de lixiviación de 100 min.

### 4.3 Extracción líquido-líquido

Para la extracción del metal, se obtuvieron porcentajes que oscilan entre 93 y 99% para los cuatro tamices como se presenta en la Figura 4.3. La reacción que se lleva a cabo es la siguiente se muestra en la Ecuación 4.2:



El extractante de fase orgánica es un componente químicamente activo que extrae el  $Cu^{+2}$  de la solución rica de lixiviación.

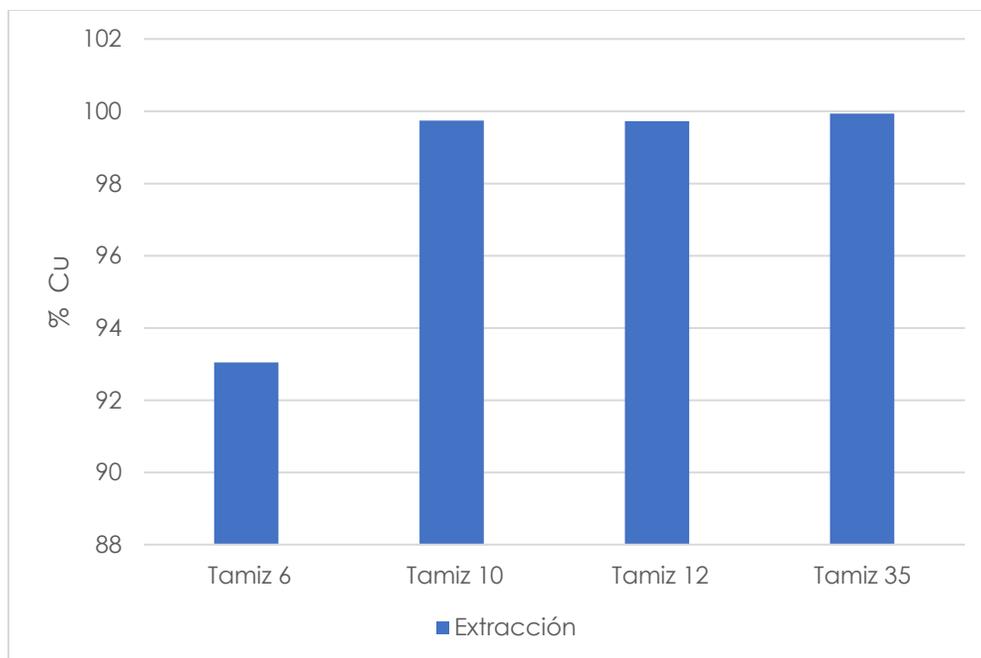


Figura 4.3. Porcentaje de extracción del cobre en función de los diferentes tamices.

En base a estudios realizados previamente [40],[42] se seleccionaron las mejores condiciones que permiten obtener el mayor rendimiento de extracción de cobre. Dichas condiciones se muestran en la Tabla 4.2.

Tabla 4.2. Condiciones de extracción empleadas.

<b>Porcentaje de extractante (ACORGA M5774) en queroseno</b>	30%
<b>pH</b>	3
<b>Tiempo de contacto</b>	10 min

### 4.3.1 Isotherma de extracción

Con base a los mejores valores de concentración obtenidos en la etapa experimental de lixiviación, se determinó emplear una solución sintética de cobre con una concentración de 12 g/L para realizar la isoterma de extracción, variando la relación de fases A/O.

Para determinar dichos puntos, se realizaron experimentos en sistemas por lotes en vasos de precipitados de 30 mL, empleando las siguientes relaciones de fases A/O: 1/5, 1/4, 1/3, 1/2, 1, 2, 3, 5, 10, 15 y 20.

Posteriormente se separaron cada una de las fases, se realizó la dilución correspondiente para leer la concentración de cobre en cada uno de los refinados (fase acuosa residual) por absorción atómica.

Una vez que se conoce la cantidad de cobre presente en la fase acuosa, es posible determinar la cantidad de cobre en la fase orgánica, mediante un balance de materia, considerando en esta ocasión las relaciones A/O.

La Ecuación 4.3 describe el balance global de materia para una etapa:

$$Ax_0 + Oy_0 = Ax + Oy \quad (4.3)$$

Al emplearse solvente nuevo, el valor de  $Oy_0=0$ , por lo que se hace un arreglo en la Ecuación 4.3, para llegar finalmente a la Ecuación 4.6:

$$Ax_0 = Ax + Oy \quad (4.4)$$

$$A(x_0 - x) = Oy \quad (4.5)$$

$$y = \frac{A}{O}(x_0 - x) \quad (4.6)$$

Con los datos experimentales de la concentración de cobre en cada una de las fases, se grafican los puntos, la concentración de la fase acuosa en el eje x, y la concentración de la fase orgánica en el eje y.

En la Figura 4.4 se muestra la gráfica obtenida.

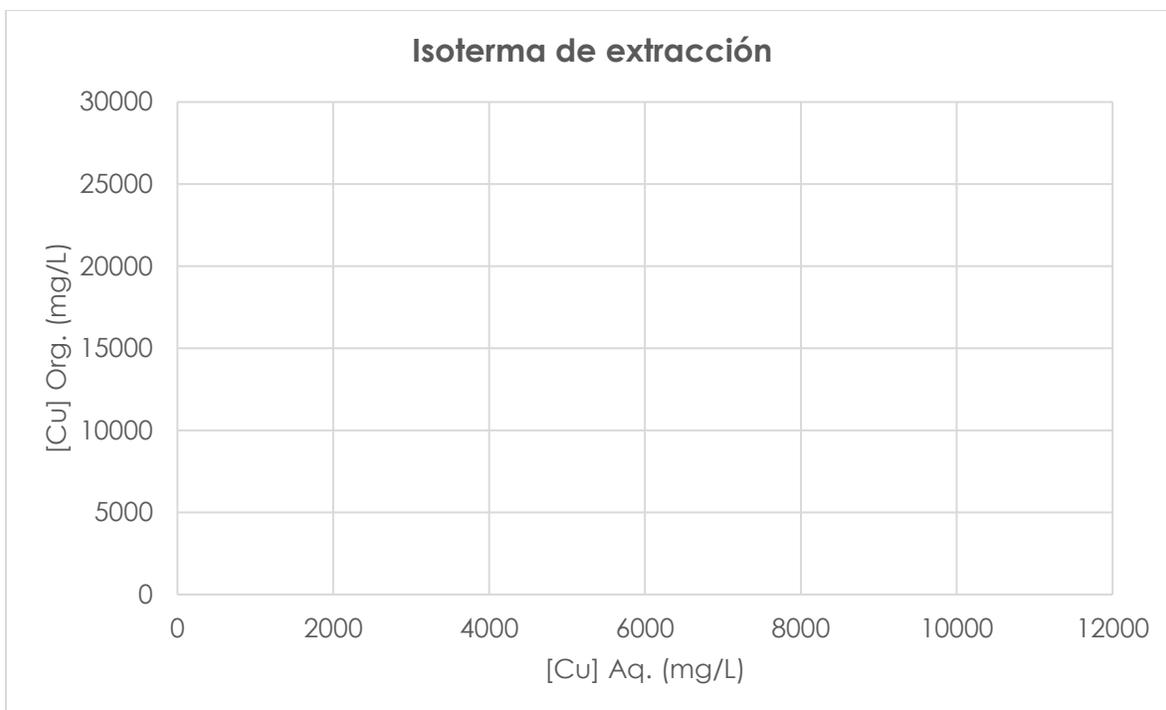


Figura 4.4. Isotherma de extracción  $X_i=12$  g/L; [ACORGA M5774]=30%; pH=3; Tiempo= 10 min.

#### 4.3.2 Método de McCabe-Thiele para extracción de un sistema binario

Una vez obtenida la isoterma experimental, se buscó un modelo matemático que se ajustará adecuadamente a los datos experimentales, con la finalidad de obtener un modelo que prediga las composiciones al equilibrio.

Se realizó el ajuste con ayuda del programa CurveExpert Professional 2.6.5, con el que se encontró el mejor modelo que se ajustaba a los datos experimentales, en la Tabla 4.3 se describe el modelo.

La Figura 4.5 muestra el modelo que se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente de manera gráfica. Siendo "a" y "b" las variables del modelo.

Tabla 4.3. Descripción del modelo matemático de la isoterma de extracción.

Modelo	Modelo en función de la fase orgánica	a	b	Factor de correlación
$y = a(1 - e^{-bx})$	$x = \frac{-\ln(1 - \frac{y}{a})}{b}$	23688.1028	0.00075	0.9826

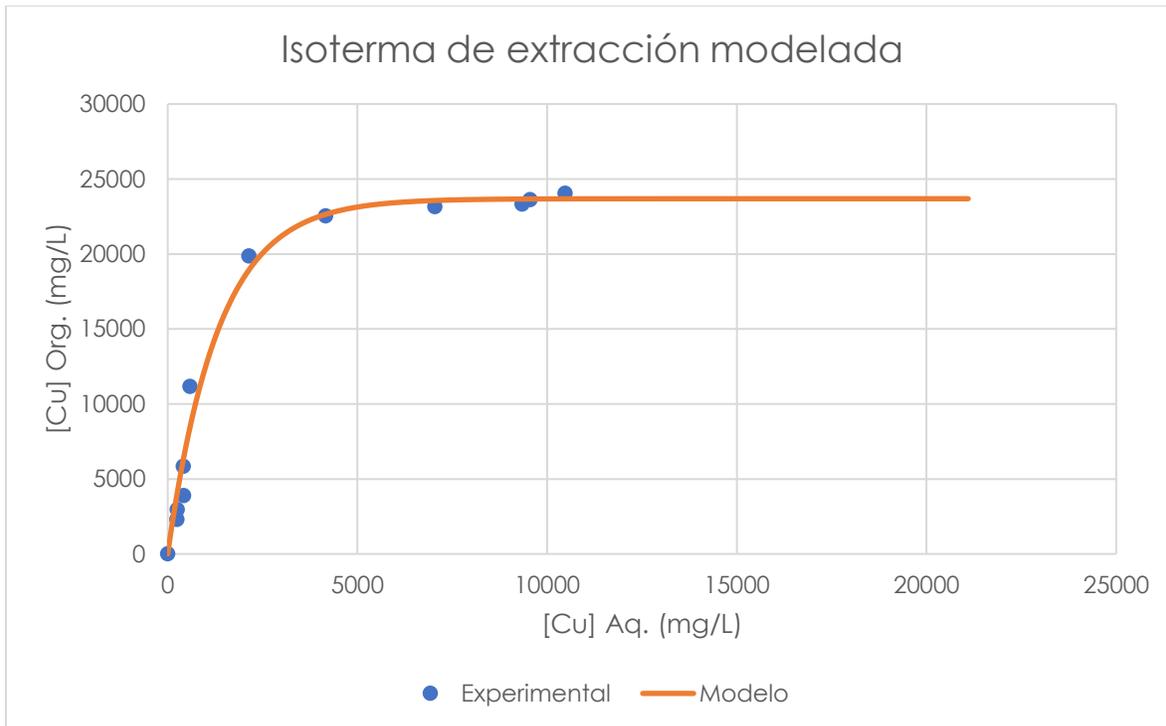


Figura 4.5. Isoterma de extracción ajustada con modelo matemático.

En base al modelo propuesto, y mediante el programa Excel, fue posible realizar el cálculo de las etapas de extracción necesarias efectuando variaciones de parámetros como la relación A/O.

El modelo permitió obtener un perfil de concentraciones a través de las etapas, y así poder proponer un proceso de extracción.

Los diagramas con diferentes relaciones de fases que se presentan en las Figuras 4.6, 4.7, 4.8, 4.9, 4.10, 4.11 y 4.12, representan algunas alternativas en el cálculo de etapas de extracción mediante el método de McCabe-Thiele.

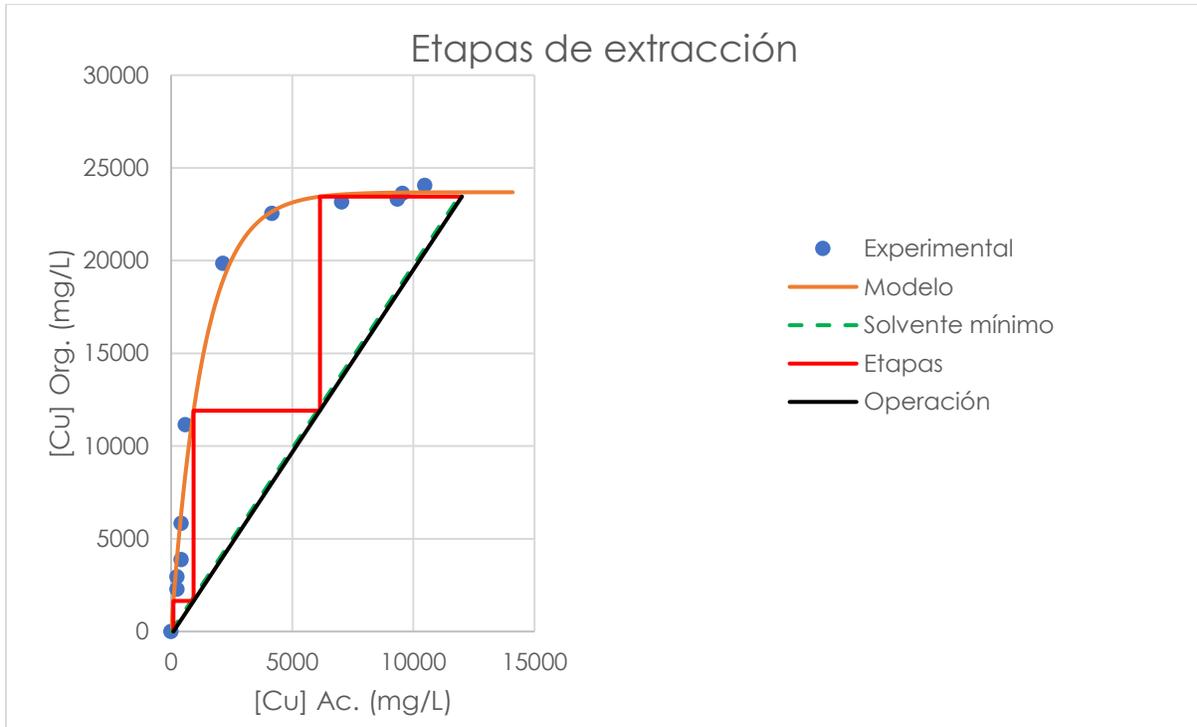


Figura 4.6. Etapas de extracción a relación A/O=1.97;  $X_i=12$  g/L;  $X_f=95.9$  mg/L;  $Y_f=23.45$  g/L; [ACORGA M5774]=30%; pH=3, Tiempo= 10 min.

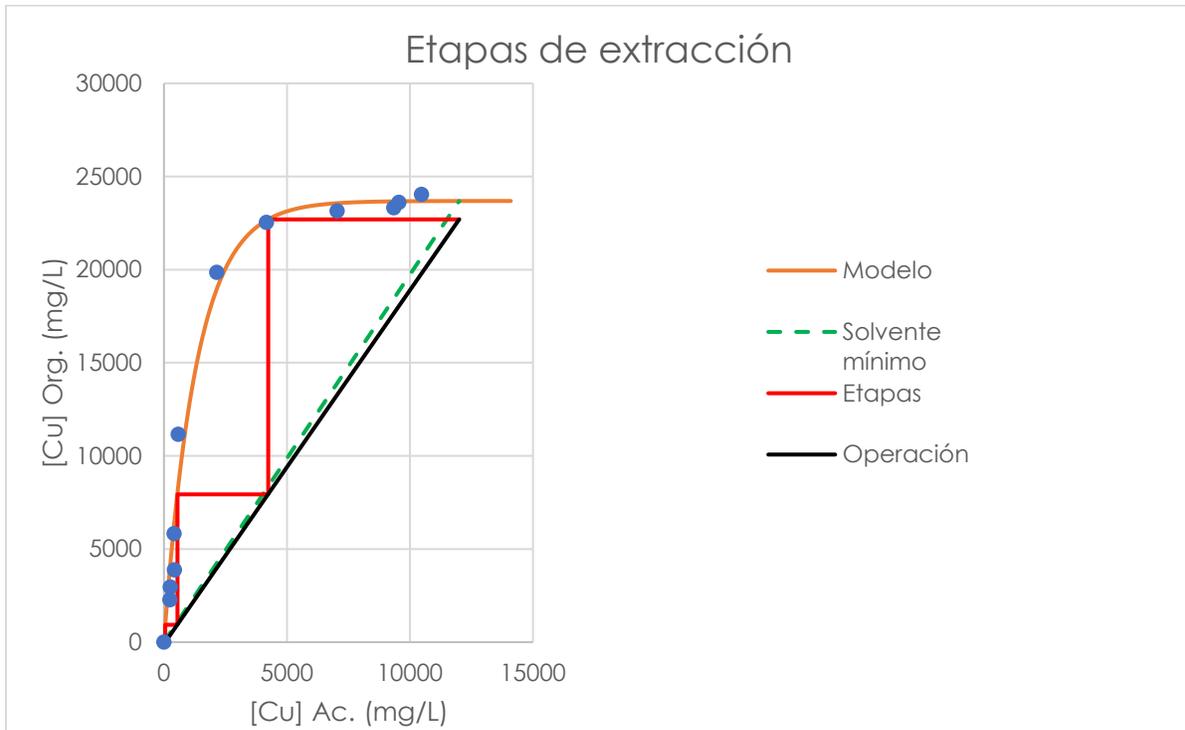


Figura 4.7. Etapas de extracción a relación A/O=1.9;  $X_i=12$  g/L;  $X_f=53.57$  mg/L;  $Y_f=22.69$  g/L; [ACORGA M5774]=30%; pH=3, Tiempo= 10 min.

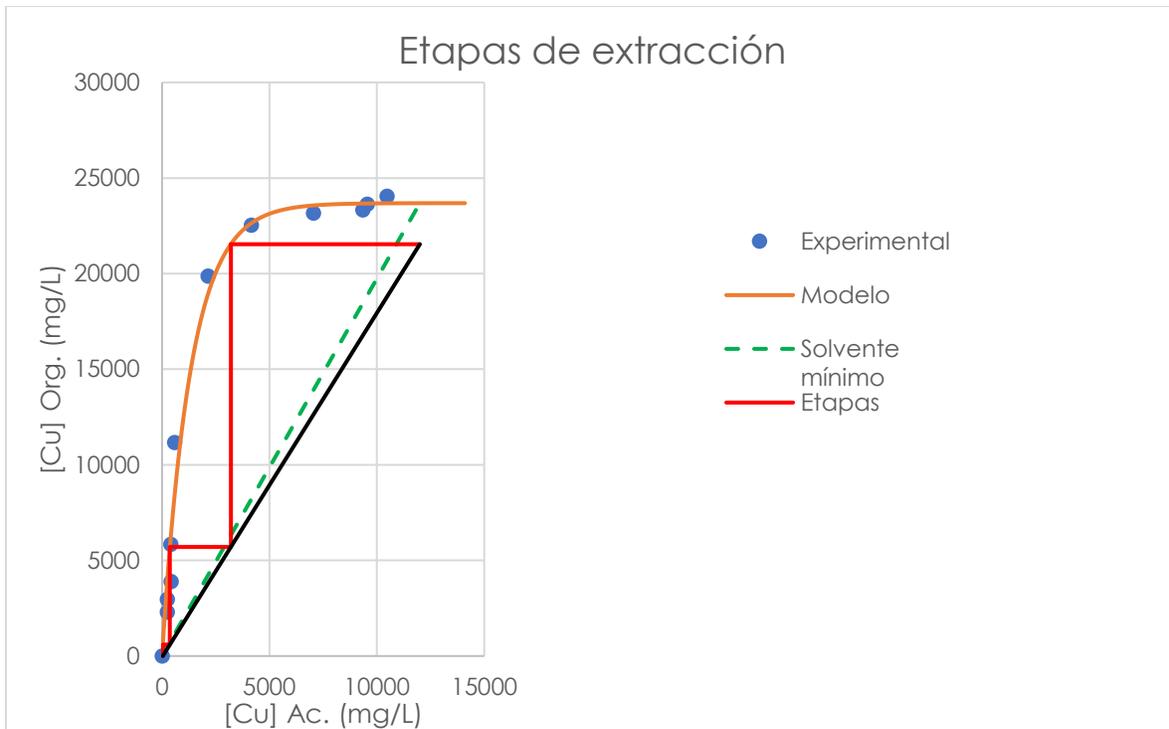


Figura 4.8. Etapas de extracción a relación A/O=1.8;  $X_i=12$  g/L;  $X_f=34.14$  mg/L;  $Y_f=21.53$  g/L; [ACORGA M5774]=30%; pH=3, Tiempo= 10 min.

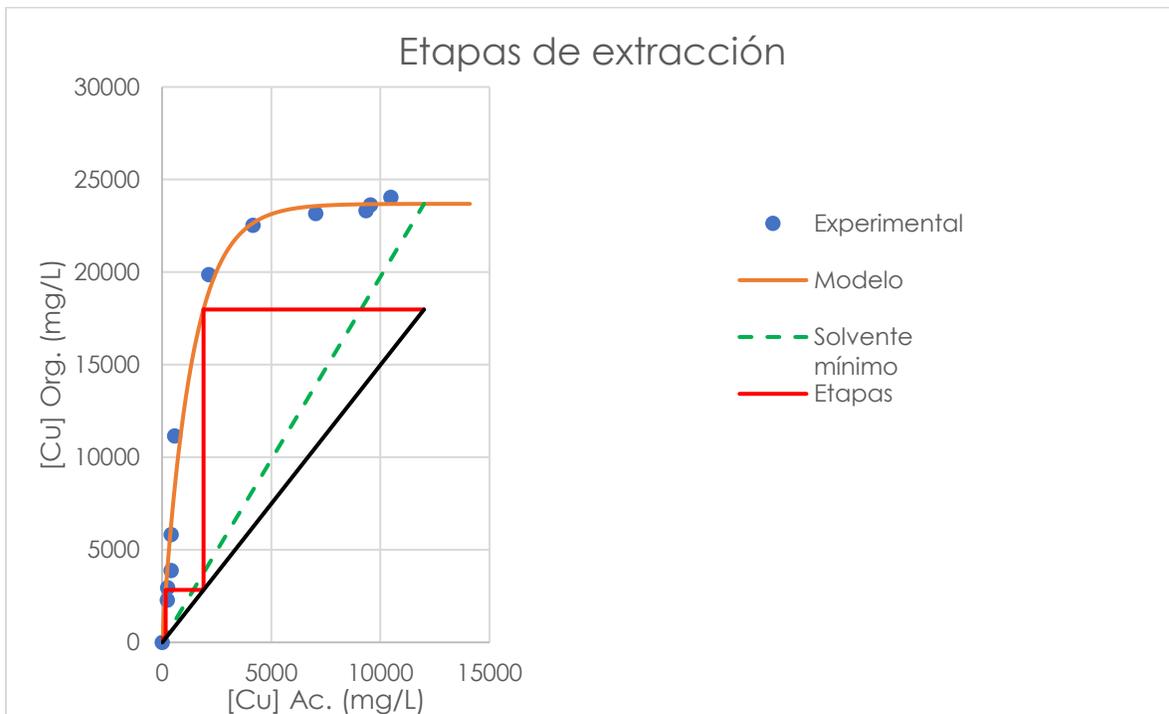


Figura 4.9. Etapas de extracción a relación A/O=1.5;  $X_i=12$  g/L;  $X_f=13.25$  mg/L;  $Y_f=17.98$  g/L; [ACORGA M5774]=30%; pH=3, Tiempo= 10 min.

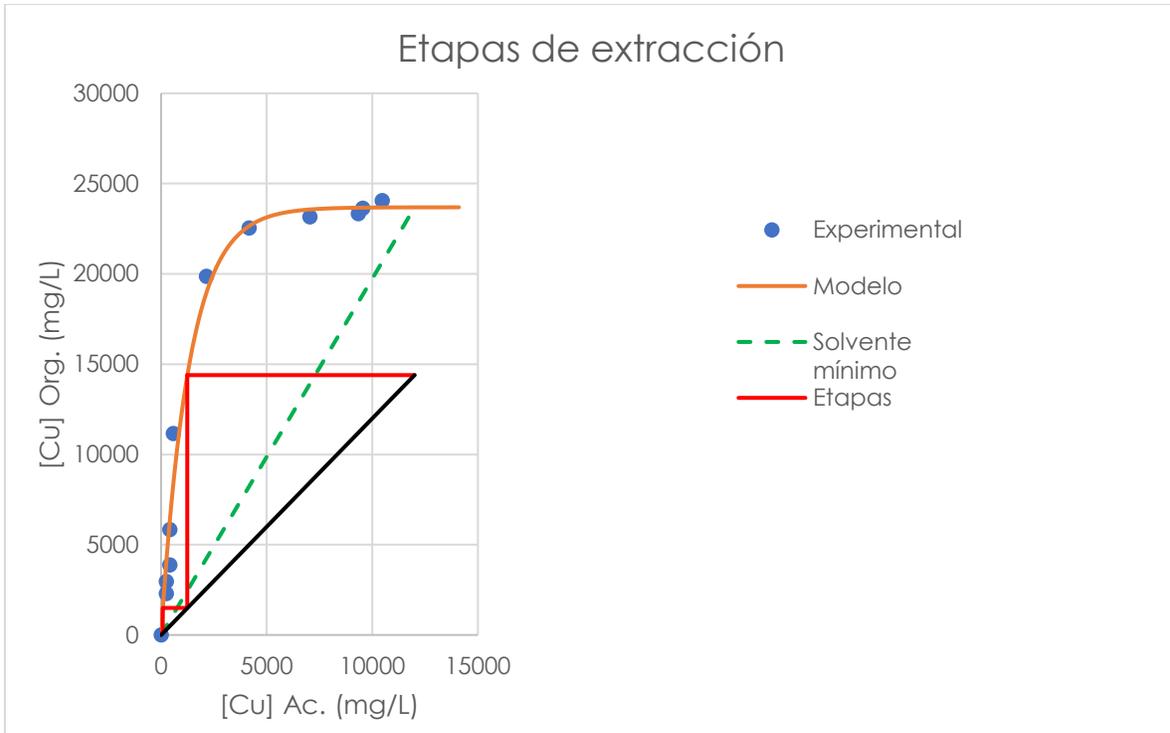


Figura 4.10. Etapas de extracción a relación A/O=1.2;  $X_i=12$  g/L;  $X_f=5.49$  mg/L;  $Y_f=14.39$  g/L; [ACORGA M5774]=30%; pH=3, Tiempo= 10 min.

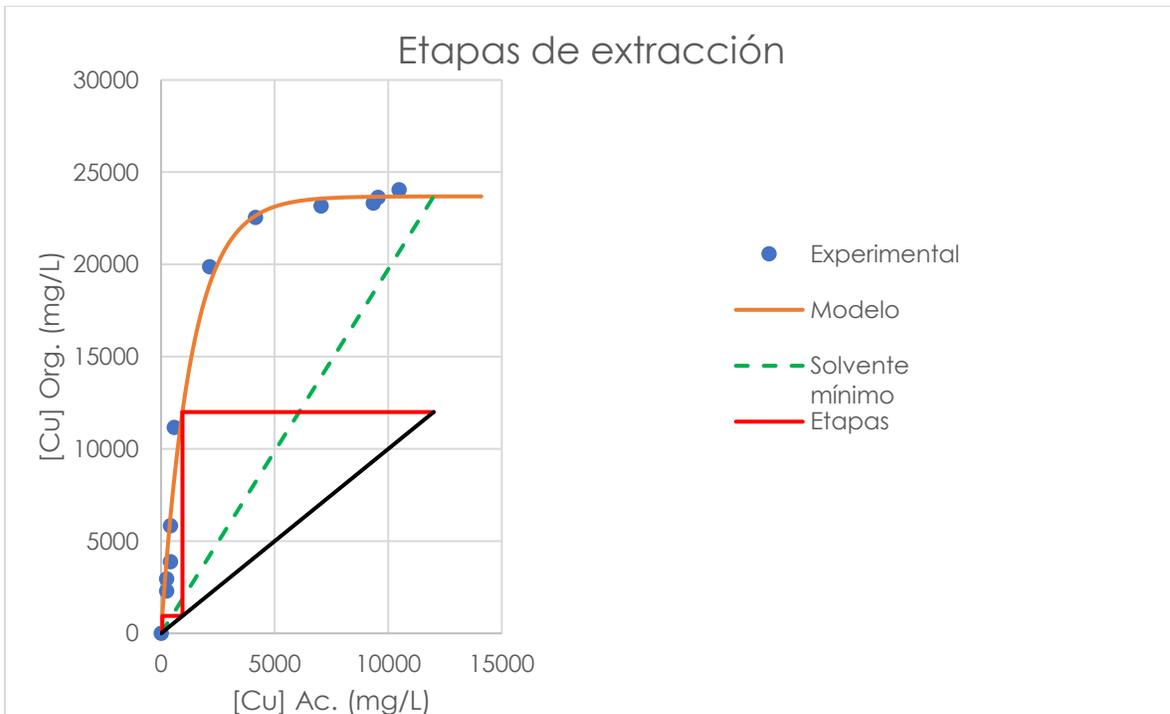


Figura 4.11. Etapas de extracción a relación A/O=1;  $X_i=12$  g/L;  $X_f=2.88$  mg/L;  $Y_f=11.99$  g/L; [ACORGA M5774]=30%; pH=3, Tiempo= 10 min.

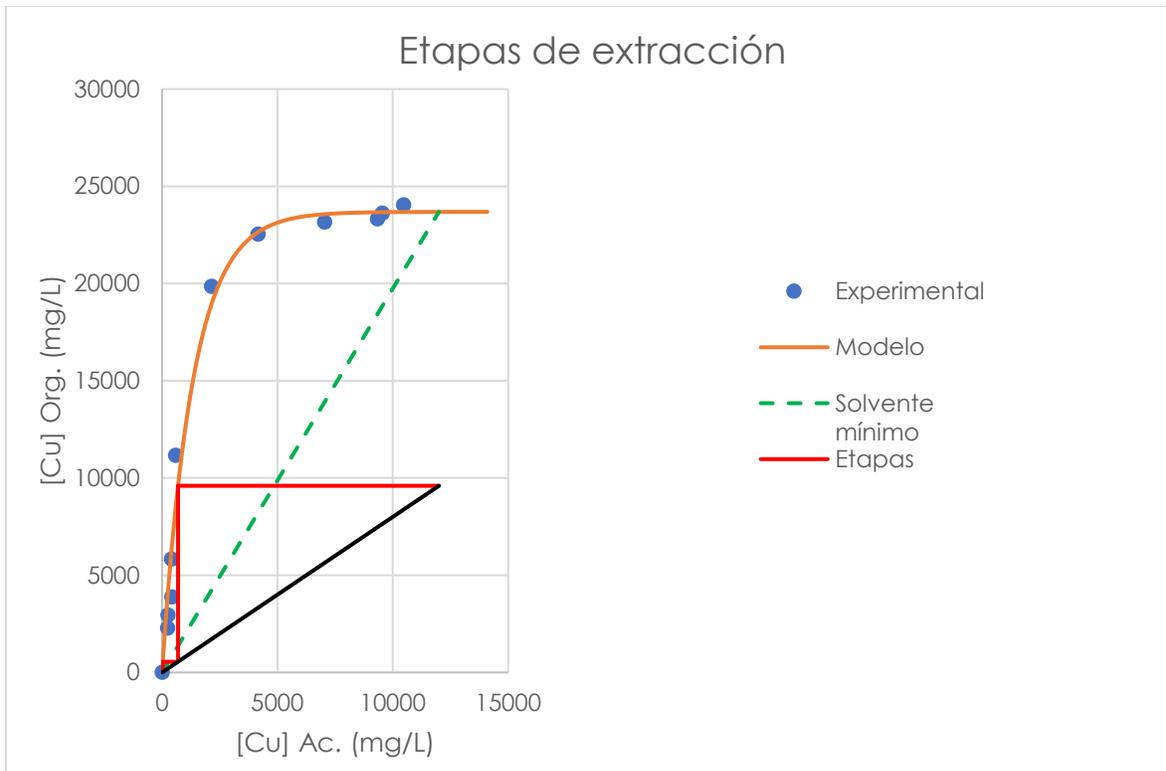


Figura 4.12. Etapas de extracción a relación A/O=0.8;  $X_i=12$  g/L;  $X_f=1.36$  mg/L;  $Y_i=9.59$  g/L; [ACORGA M5774]=30%; pH=3, Tiempo= 10 min.

A partir de la aplicación de este método de McCabe-Thiele se obtuvieron tres etapas, para realizar el proceso de extracción.

Los valores de A/O están limitados por la recta del solvente mínimo, la cual representa el mínimo solvente necesario para obtener la mayor concentración de cobre presente en la fase orgánica "cargada".

Si bien el porcentaje de extracción disminuye a medida que se incrementa A/O, el porcentaje de extracción sigue siendo considerablemente alto, con porcentajes de extracción superiores al 99%.

Por lo que al ser mayor la relación A/O, se está concentrando más el cobre en la fase orgánica y se disminuye la cantidad de extractante a utilizar. Esto podría representar un beneficio en cuanto al costo de operación si se empleara en un proceso de extracción a escala piloto o industrial.

La mayor concentración teórica que se obtuvo en la fase orgánica fue de 23.45 g/L con una pendiente de A/O de 1.97.

La elección de una relación A/O dependerá del sistema en continuo que se desee plantear.

Una relación A/O baja, aunque representa una ventaja desde el punto de vista técnico, puesto que involucra menos etapas de extracción, a veces no es deseable porque se necesitará mayor cantidad de solvente y habría una disminución en la concentración del metal. Por otro lado, una alta relación A/O requiere un menor inventario de solvente, lo que puede ser un factor a considerar desde el punto de vista económico, además de que se tendría una mayor concentración del metal en la fase orgánica.

En la Tabla 4.4 se presenta de manera resumida los resultados a partir de las variaciones de pendiente A/O.

Tabla 4.4. Resultados de concentración final y porcentaje de extracción global para las distintas variaciones de A/O.

<b>A/O</b>	<b>[Cu]<sub>Final</sub> fase acuosa (mg/L)</b>	<b>[Cu]<sub>Final</sub> fase orgánica (g/L)</b>	<b>% Global de extracción</b>
<b>1.97</b>	95.99	23.45	99.20%
<b>1.9</b>	53.58	22.70	99.55%
<b>1.8</b>	34.15	21.54	99.72%
<b>1.5</b>	13.25	17.98	99.89%
<b>1.2</b>	5.49	14.39	99.95%
<b>1</b>	2.88	12.00	99.98%
<b>0.8</b>	1.36	9.60	99.99%

## 4.4 Desextracción

En la regeneración del extractante o desextracción, el mayor rendimiento fue del 94.3% del tamiz 6, la reacción que se muestra en la Ecuación 4.7:



En la siguiente Figura 4.13, se muestran los resultados de porcentaje de desextracción para los cuatro tamices.

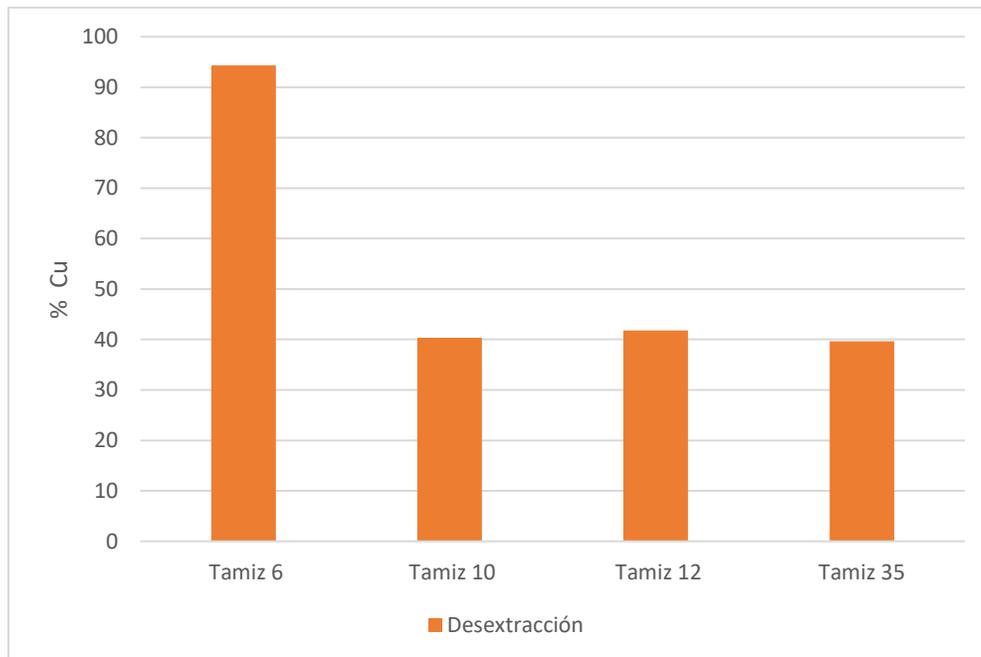


Figura 4.13. Porcentaje de desextracción del cobre en función de los diferentes tamices.

Con base a estudios realizados previamente [40], [42] se seleccionaron las mejores condiciones con las que se puede obtener el mayor rendimiento de desextracción de cobre. Lo que permite que se regenere el agente extractante, el cual puede volverse a utilizar en la extracción líquido-líquido y obtener el electrolito que pasará a la etapa de electrodeposición. Dichas condiciones se muestran en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5. Condiciones de desextracción empleadas.

<b>Concentración de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub></b>	2 mol/L
<b>Tiempo de contacto</b>	10 min

#### 4.4.1 Isoterma de desextracción

En base a las mejores condiciones que se seleccionaron para la desextracción, se realizó una isoterma de desextracción, variando la relación de fases O/A.

Para encontrar dichos puntos, se realizaron experimentos en sistemas por lotes en vasos de precipitados de 30 mL, utilizando las relaciones de fases O/A: 2, 4, 6 y 10.

Posteriormente se separaron las fases de cada experimento, se realizó la dilución correspondiente para conocer la concentración de cobre presente en la fase acuosa.

Una vez que se conoce la cantidad de cobre presente en la fase acuosa, se puede determinar la cantidad de cobre final que queda en la fase orgánica por balance de masa.

Con los datos experimentales de la concentración en cada una de las fases, se grafican los puntos, en el eje x la concentración de la fase orgánica, y en el eje y la concentración de la fase acuosa.

La Figura 4.14 muestra la isoterma resultante.

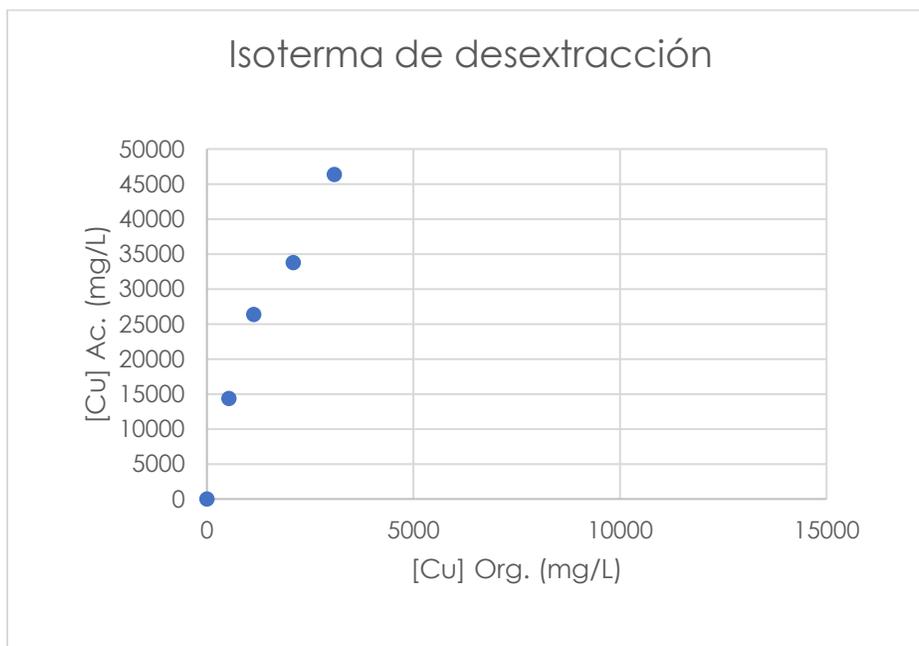


Figura 4.14. Isoterma de desextracción;  $X_i=12$  g/L antes de la extracción;  $[H_2SO_4]=2$  mol/L; Tiempo= 10 min.

#### 4.4.2 Determinación de etapas de desextracción

Una vez obtenida la isoterma experimental, se buscó un modelo matemático que se ajustará adecuadamente a los datos experimentales, con la finalidad de obtener un modelo que prediga las composiciones al equilibrio.

Se realizó el ajuste con ayuda del programa Excel, con el que se encontró el mejor modelo que se ajustaba a los datos experimentales, en la Tabla 4.6 se describe el modelo.

La Figura 4.15 muestra el modelo que se ajusta a los datos obtenidos experimentalmente de manera gráfica.

Tabla 4.6. Descripción del modelo matemático de la isoterma de desextracción.

Modelo	Modelo en función de la fase orgánica	m	Factor de correlación
$y = mx$	$x = y/m$	14.09	0.9513

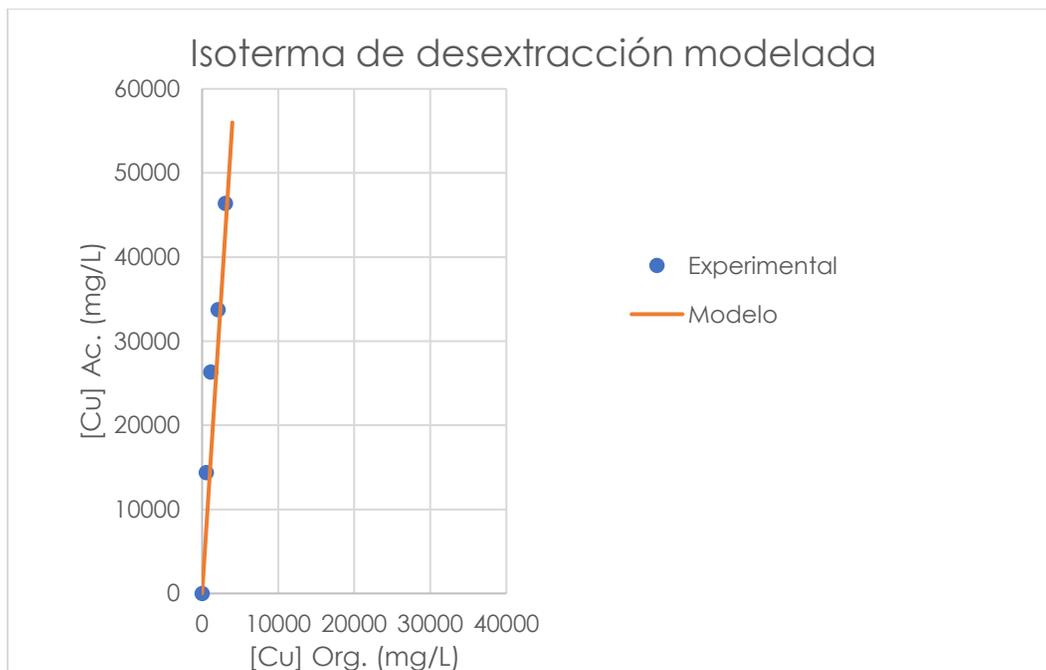


Figura 4.15. Isoterma de desextracción ajustada con modelo matemático.

Se determinó emplear un modelo lineal debido a que, a diferencia de la isoterma de extracción, donde se muestra una saturación a partir de una cierta concentración, en la isoterma de desextracción el valor de saturación del solvente ( $\text{H}_2\text{SO}_4$  2 mol/L) es de 220 g/L, un valor considerablemente alto en comparación con los valores obtenidos de concentración en la fase acuosa.

Con base al modelo propuesto, y mediante el programa Excel, fue posible realizar el cálculo de las etapas de extracción necesarias efectuando variaciones de parámetros como la relación O/A.

El modelo permitió obtener un perfil de concentraciones a través de las etapas, y así poder proponer un proceso de desextracción.

Para el cálculo de etapas se eligió el valor de 23 g/L como concentración inicial de cobre en la fase orgánica ( $Y_i$ ), ya que este fue el mayor valor obtenido teóricamente al final de la tercera etapa de extracción según la Tabla 4.4.

Los diagramas con diferentes relaciones de fases que se presentan en las siguientes Figuras 4.16, 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 y 4.22, representan algunas alternativas en el cálculo de etapas de extracción mediante el método de Mc Cabe-Thiele.



Figura 4.16. Etapas de desextracción a relación O/A=2.4;  $Y_i=23$  g/L;  $X_f=54.97$  mg/L;  $[\text{H}_2\text{SO}_4]=2$  mol/L; Tiempo= 10 min.



Figura 4.17. Etapas de desextracción a relación O/A=2.2;  $Y_i=23$  g/L;  $X_i=50.44$  mg/L;  $[H_2SO_4]=2$  mol/L; Tiempo= 10 min.



Figura 4.18. Etapas de desextracción a relación O/A=2;  $Y_i=23$  g/L;  $X_i=45.89$  g/L;  $[H_2SO_4]=2$  mol/L; Tiempo= 10 min.

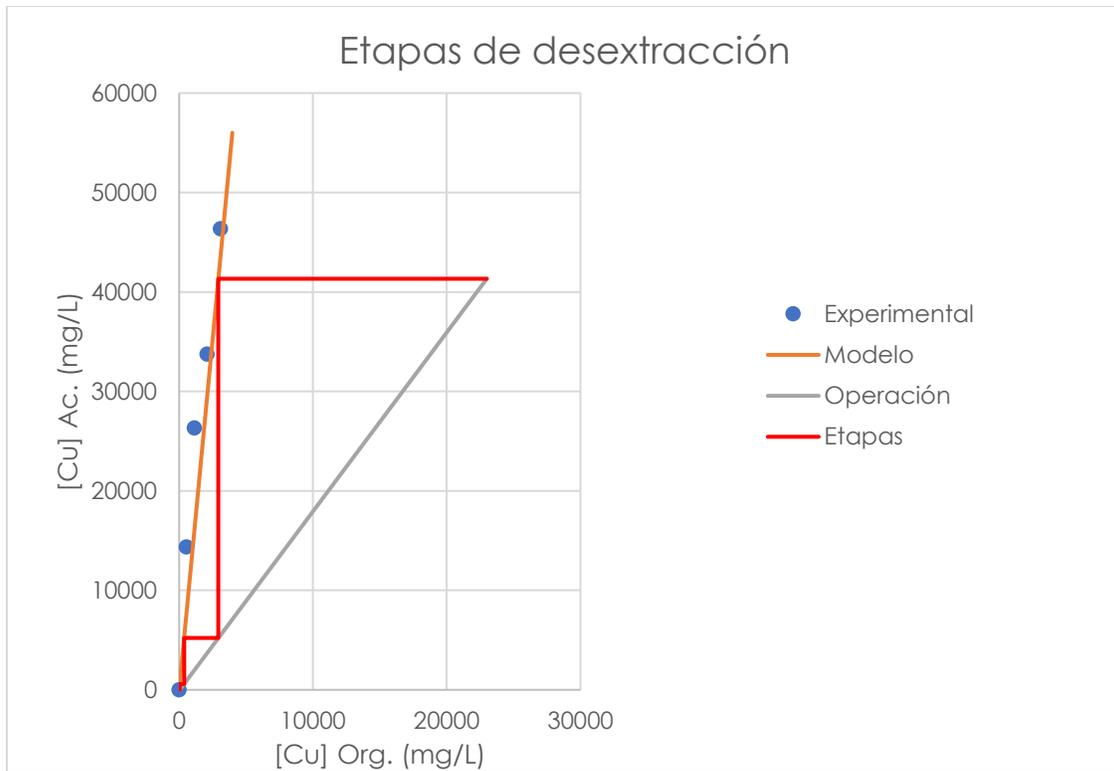


Figura 4.19. Etapas de desextracción a relación O/A=1.8;  $Y_i=23$  g/L;  $X_f=41.32$  g/L;  $[H_2SO_4]=2$  mol/L; Tiempo= 10 min.

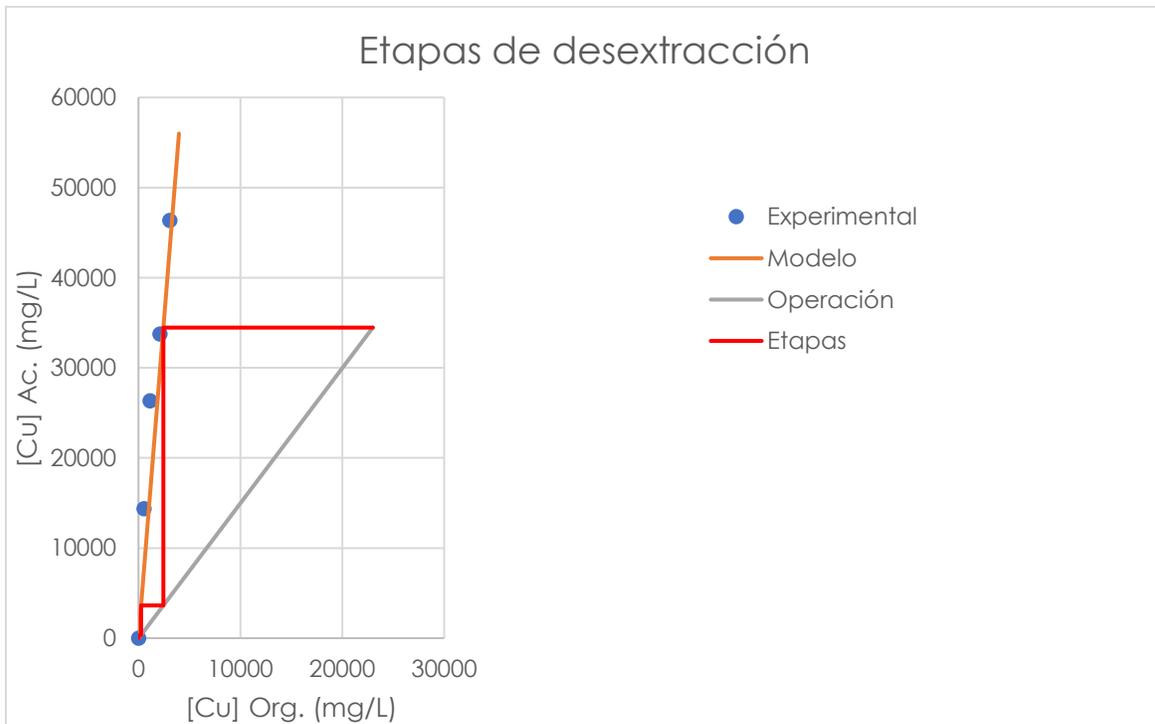


Figura 4.20. Etapas de desextracción a relación O/A=1.5;  $Y_i=23$  g/L;  $X_f=34.46$  g/L;  $[H_2SO_4]=2$  mol/L; Tiempo= 10 min.



Figura 4.21. Etapas de desextracción a relación O/A=1;  $Y_i=23$  g/L;  $X_f=22.99$  g/L;  $[H_2SO_4]=2$  mol/L; Tiempo= 10 min.

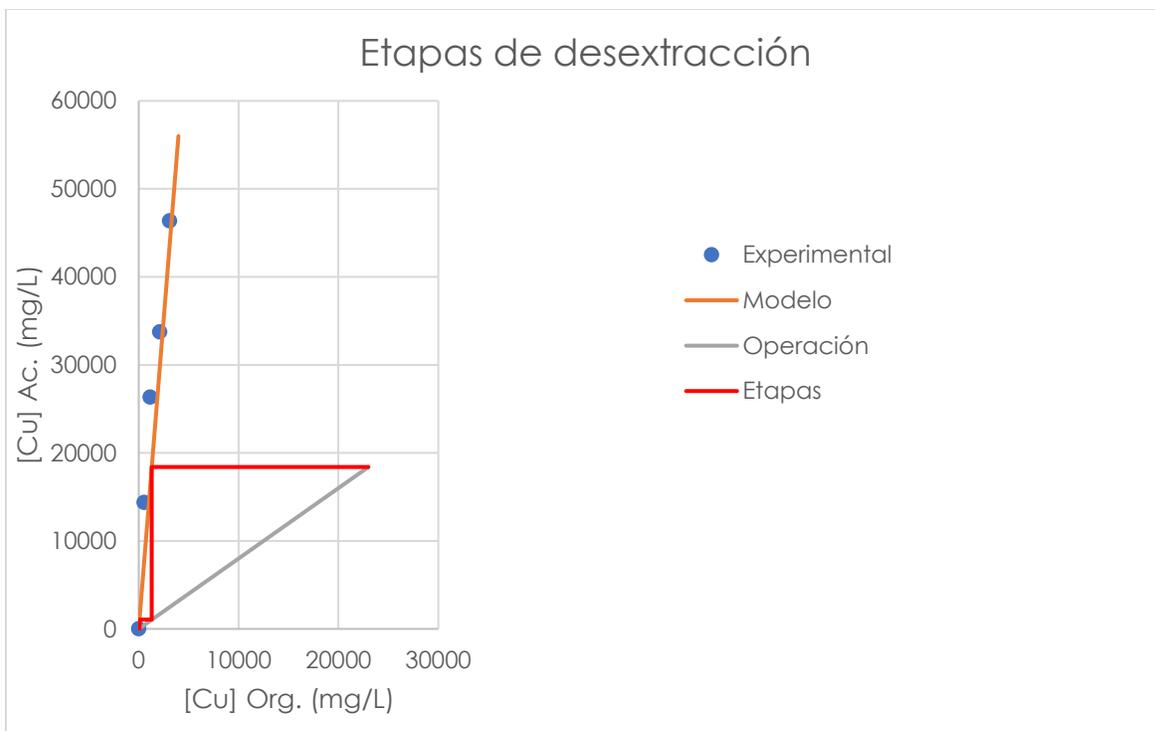


Figura 4.22. Etapas de desextracción a relación O/A=0.8;  $Y_i=23$  g/L;  $X_f=18.40$  g/L;  $[H_2SO_4]=2$  mol/L; Tiempo= 10 min.

A partir de la aplicación de este método de McCabe-Thiele se obtuvieron tres etapas. En todas las variaciones de O/A se obtienen porcentajes de desextracción superiores al 99%.

Al ser mayor la relación O/A, se está concentrando más el cobre en la fase acuosa, a la salida de la última etapa. Esta fase acuosa es la que pasa a la última parte del proceso, que es la electrodeposición, por lo que al ser mayor la concentración del electrolito, mayor será el depósito de cobre obtenido.

Esto representa que al entrar a la primera etapa de desextracción con una concentración inicial de 23 g/L ( $Y_i$ ), la concentración obtenida al final de la tercera etapa es de hasta 54.97 g/L, que fue la mayor concentración obtenida en la fase acuosa con una pendiente de O/A de 2.4. Estas concentraciones del electrolito obtenidas teóricamente son semejantes con las que se reportan para la electrodeposición de cobre a nivel industrial [44].

La elección de una relación O/A dependerá del sistema en continuo que se requiera plantear.

En la Tabla 4.7 se presenta de manera resumida los resultados a partir de las variaciones de pendiente O/A.

Tabla 4.7. Resultados de concentración final y porcentaje de desextracción global para las distintas variaciones de O/A.

<b>O/A</b>	<b>[Cu]<sub>Final</sub> fase acuosa (g/L)</b>	<b>[Cu]<sub>Final</sub> fase orgánica (mg/L)</b>	<b>% Global de desextracción</b>
<b>2.4</b>	54.97	94.40	99.59%
<b>2.2</b>	50.44	73.93	99.68%
<b>2</b>	45.89	56.48	99.75%
<b>1.8</b>	41.32	41.84	99.82%
<b>1.5</b>	34.46	24.81	99.89%
<b>1</b>	22.99	7.64	99.97%
<b>0.8</b>	18.40	3.98	99.98%

## 4.5 Electrodeposición

La finalidad de llevar a cabo la electrodeposición es demostrar que es posible recuperar cobre de la solución procedente de la desextracción, la cual a su vez proviene del proceso de extracción y lixiviación.

Para este proceso se emplearon las condiciones mostradas en la Tabla 4.8, que son las reportadas para el cobre [40], [44]. Sin embargo, es necesario que futuras investigaciones se enfoquen en encontrar las mejores condiciones que permitan la mayor recuperación de cobre proveniente de las TCI.

Tabla 4.8. Condiciones para la electrodeposición de cobre.

Parámetro	Valor
Corriente	1 A
Voltaje	2.5-3 V
Temperatura	45-50 °C
Electrodos	Acero inoxidable (cátodo) Plomo (ánodo)

En la Figura 4.23 se muestran los electrodos después del proceso de electrodeposición, en el cual se obtuvo una cubierta de cobre en la placa de acero inoxidable (cátodo).



Figura 4.23. Depósito de cobre en la placa de acero inoxidable (derecha) y placa de plomo (izquierda).

### 4.5.1 Caracterización del sólido depositado

Se realizó un estudio de difracción de rayos x al sólido depositado en la placa de acero inoxidable. Este estudio fue realizado en el Laboratorio Nacional de Biotecnología Agrícola y Ambiental LANBAMA, IPICYT, San Luis Potosí S.L.P.

En la Figura 4.24 se muestra el difractograma del sólido depositado, en el que se pueden identificar los picos característicos de los compuestos: Cu, Cu(HCCO)<sub>2</sub>, Fe<sub>2</sub>O<sub>3</sub>, FeO(OH). Con esta caracterización se corrobora que el sólido depositado es cobre metálico.

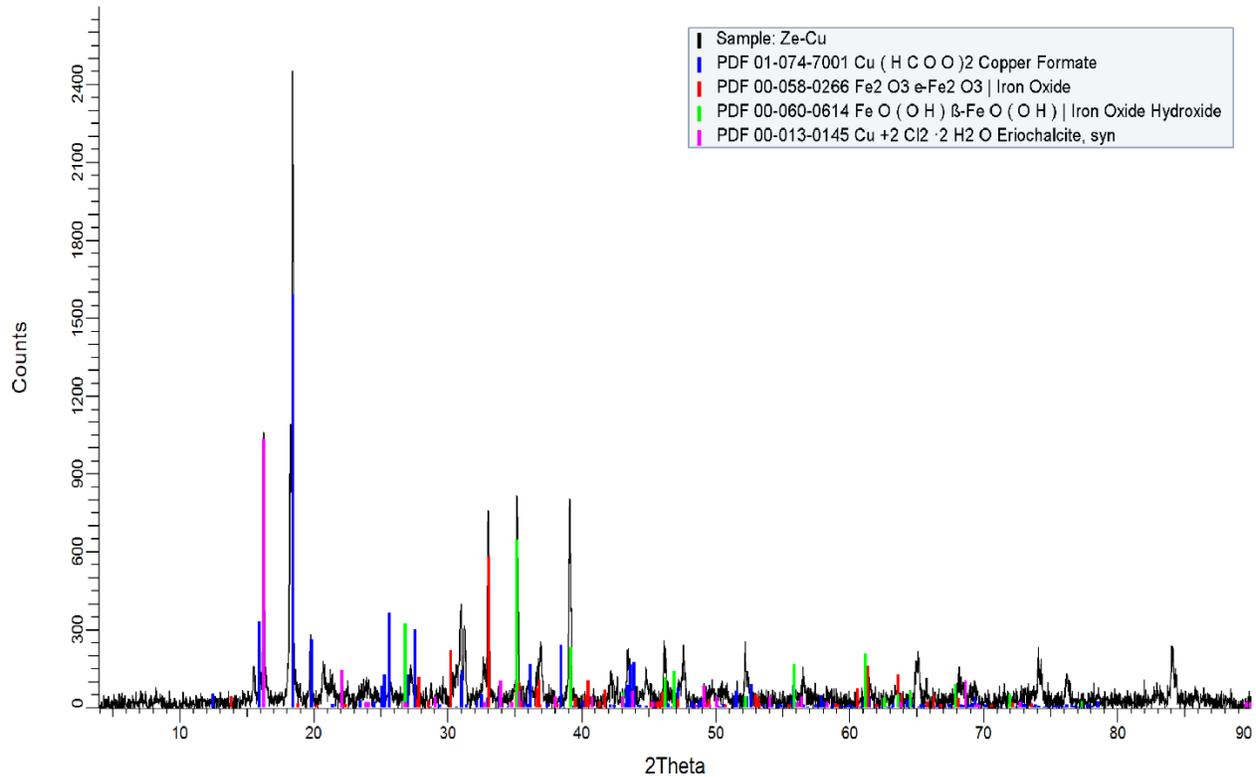


Figura 4.24. Diagrama de difracción de rayos x (difractograma) realizado a muestra de cobre electrodepositado en la placa de acero inoxidable.

### 4.5.2 Electrodeposición empleando las Leyes de Faraday

En la realización de esta electrodeposición de cobre se emplearon las Leyes de Faraday, la cual se muestra en la Ecuación 4.8. Donde el peso equivalente del material es conocido, así como la masa que se desea depositar y el estado de oxidación del electrolito, por lo que las variables desconocidas serían la intensidad de corriente, y el tiempo de duración de la electrodeposición.

$$m_i = \frac{M_i I t}{v_e F} \quad (4.8)$$

En este caso se decide fijar la intensidad de corriente, en base al conocimiento del rango de valores de densidad de corriente que se emplean para la electrodeposición de cobre (200-350 A/m<sup>2</sup> [45]). Por lo que se calcula el tiempo necesario para realizar el depósito con la Ecuación 4.9.

$$t = \frac{m_i F v_e}{M_i I} \quad (4.9)$$

A partir de la Ecuación 4.10 se calcula la masa que se desea depositar, conociendo el volumen y la concentración del electrolito.

$$m_i = \text{Concentración} \left[ \frac{g}{L} \right] * \text{Volumen de la celda} [L] \quad (4.10)$$

El estado de oxidación del ion (Cu<sup>+2</sup>) a depositar se muestra en la Ecuación 4.11.

$$v_e = 2 \quad (4.11)$$

El valor de la constante de Faraday, se muestra en la siguiente Ecuación 4.12.

$$F = 96500 \text{ Coulombs} \quad (4.12)$$

El peso equivalente del material es el peso atómico del cobre, se muestra en la Ecuación 4.13.

$$M_i = 58.93 \frac{g}{mol} \quad (4.13)$$

Se eligió la concentración inicial del electrolito entre un rango de 50-55 g/L, ya que éstas fueron las mayores concentraciones obtenidas del cálculo de etapas teóricas de desextracción. Esta concentración es comparable con la reportada del electrolito que se emplea actualmente en procesos industriales de electrodeposición a partir de menas de cobre, que va de 45-50 g/L [45].

El volumen del electrolito empleado en la celda es de 200 mL, a una concentración inicial del electrolito de 53.36 g/L.

En la Tabla 4.9 se reportan el tiempo calculado a partir de la masa, el volumen de la celda y la corriente.

Tabla 4.9. Cálculo de tiempo de operación para electrodeposición.

[Cu] inicial (g/L)	Volumen celda [L]	masa [g]	Corriente [A]	Tiempo [s]	Tiempo [h]
<b>53.36</b>	0.2	10.672	1	32412.7	9.0
<b>53.36</b>	0.2	10.672	0.9	36014.1	10.0

El tiempo de operación en el que se realizó la electrodeposición fue de 10 horas, con una corriente fija entre 0.9-1 A. El tiempo de operación reportado a nivel industrial es de 36 horas e incluso hasta siete días [45].

En la Figura 4.25 se muestra la disminución de la concentración con respecto al tiempo, lo que indica que el cobre se está depositando en el electrodo de acero inoxidable. La concentración final del electrolito al término del tiempo de operación fue de 1.74 g/L. La diferencia de concentración, puede verse de manera cualitativa en el cambio de tonalidad del electrolito, como se aprecia en la Figura 4.26.

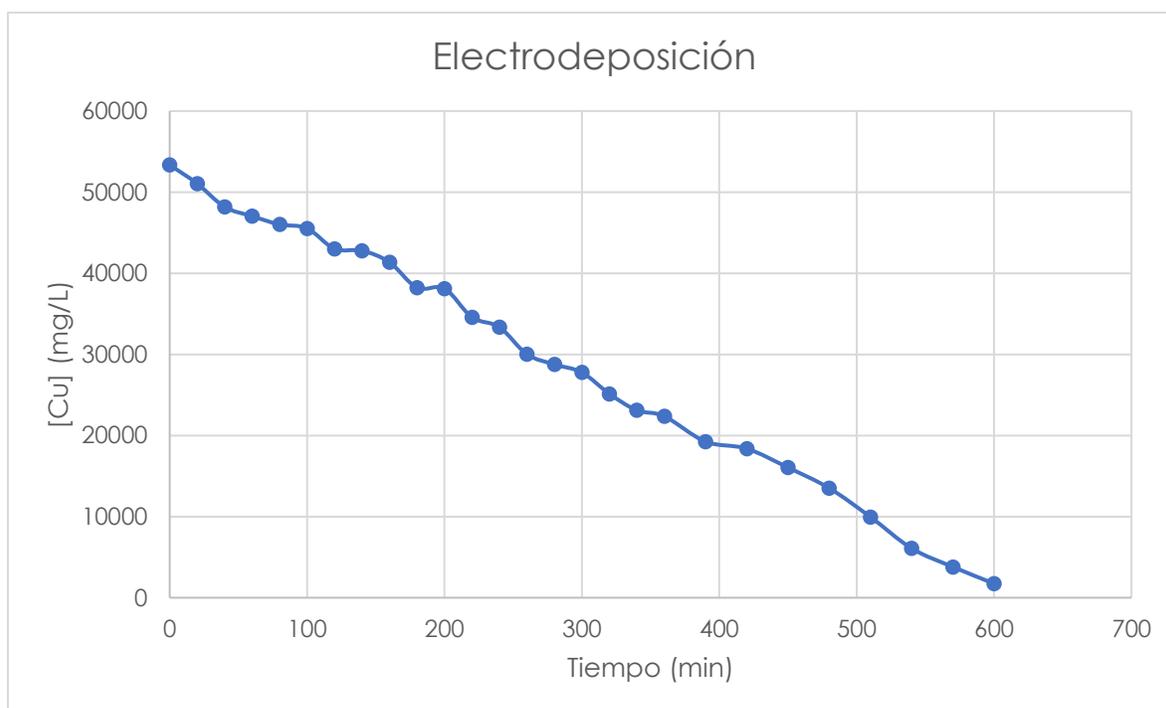


Figura 4.25. Variación de la concentración de cobre respecto al tiempo durante la electrodeposición.

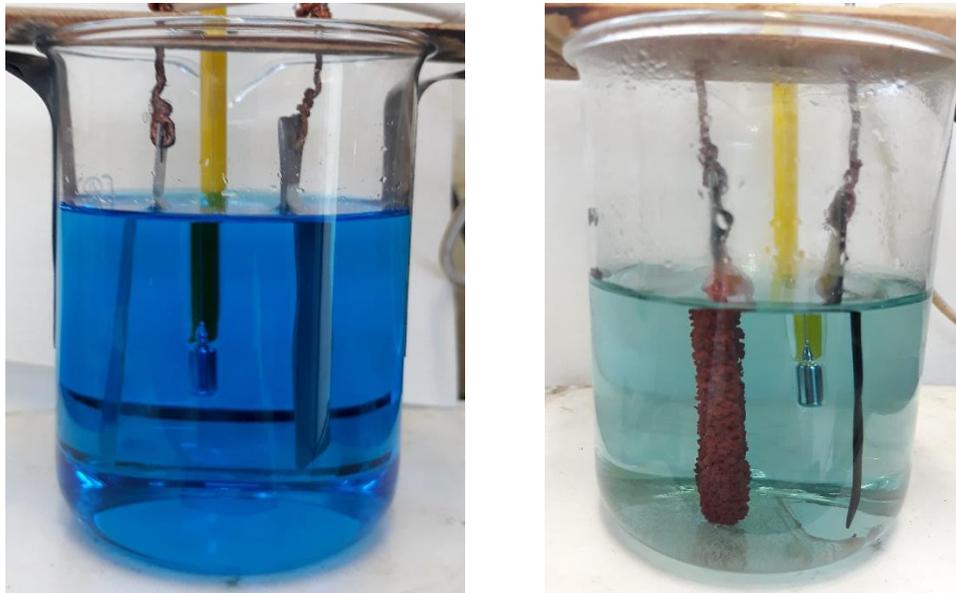


Figura 4.26. Solución acuosa al inicio (izquierda) y al final (derecha) de la electrodeposición.

Como parámetro de evaluación se calculó la eficiencia de corriente, la cual se obtiene a partir de la fórmula mostrada en la Ecuación 4.14.

$$\% \eta = \frac{\text{Masa depósito obtenida}}{\text{Masa depósito teórico}} * 100 \quad (4.14)$$

En la Tabla 4.10 se reportan los resultados de la eficiencia de corriente obtenida, en base a la masa del depósito, y la calculada teóricamente a partir del electrolito inicial.

Tabla 4.10. Resultados del cálculo de eficiencia de corriente y condiciones empleadas en la electrodeposición de cobre.

Densidad de corriente [A/m <sup>2</sup> ]	Área cátodo (cm <sup>2</sup> )	Corriente [A]	Voltaje [V]	Masa depósito teórico [g]	Masa depósito obtenida [g]	% Eficiencia de corriente
340	26	0.9	2-2.5	10.672	10.35	97%

En las Figuras 4.27 y 4.28 se muestran los electrodos al inicio y término del tiempo de electrodeposición.



Figura 4.27. Electrodo de acero inoxidable 316L (derecha) y electrodo de plomo (izquierda), antes de la electrodeposición.



Figura 4.28. Electrodo de acero inoxidable 316L (izquierda) y electrodo de plomo (derecha), después de la electrodeposición.

El propósito de realizar la electrodeposición es demostrar que se puede recuperar cobre de la solución que proviene de la desextracción, aún a concentraciones altas de hasta 53 g/L se puede depositar con una eficiencia de corriente superior al 95%.

Según estudios reportados, al incrementar la intensidad de corriente que se aplica al sistema, la eficiencia de corriente aumenta. Sin embargo, se tiene que realizar un estudio de caracterización del metal depositado, con la finalidad de asegurar su calidad y establecer las mejores condiciones de operación en función de la calidad y cantidad que se desee obtener.

#### 4.6 Diagrama general del proceso propuesto a escala laboratorio

En la Figura 4.29 se muestra el esquema para el proceso propuesto de recuperación de cobre a partir de TCI. El proceso comienza con la recolección y preparación de la muestra, para posteriormente pasar a la molienda y su clasificación. El sólido triturado pasará a la lixiviación. De la solución obtenida se separa el cobre mediante extracción líquido-líquido, con el agente extractante (ACORGA M5774 al 30% en queroseno). Después de la extracción, la fase acuosa (refinado) se pudiera recircular a la etapa de lixiviación, de manera que se reutilice en la solución lixivante. La fase orgánica "cargada" con cobre pasará a la desextracción, en la que se regenerará el agente extractante para reutilizarlo en la extracción, y se obtendrá el electrolito en solución, que pasará a la última etapa del proceso, la electrodeposición, en la cual se obtendrá el cobre metálico y la solución ácida que queda al final del proceso se puede recircular a la desextracción [40].

En un estudio reciente se determinó que este tipo de extractante, ACORGA de la serie M, muestra un excelente rendimiento de reutilización y puede reusarse en el proceso de extracción hasta más de 10 veces manteniendo un porcentaje de extracción alto. Ya que después de la duodécima extracción, el porcentaje de extracción de cobre fue aproximadamente un 5% más bajo que el de la primera vez que fue del 90% [46].

Sin embargo, es necesario realizar más estudios que permitan analizar en el proceso en continuo, la degradación del solvente y soluciones ácidas al ser recirculadas, y así determinar estos efectos a largo plazo.

Con la recirculación de solvente y soluciones ácidas se buscaría racionalizar el uso de materias primas, insumos y así disminuir tanto el costo de operación como el costo de capital, que es el que más contribuye desde el punto de vista económico. Además de que permitiría disminuir el consumo de recursos y desechos generados en el proceso y reducir el impacto ambiental.

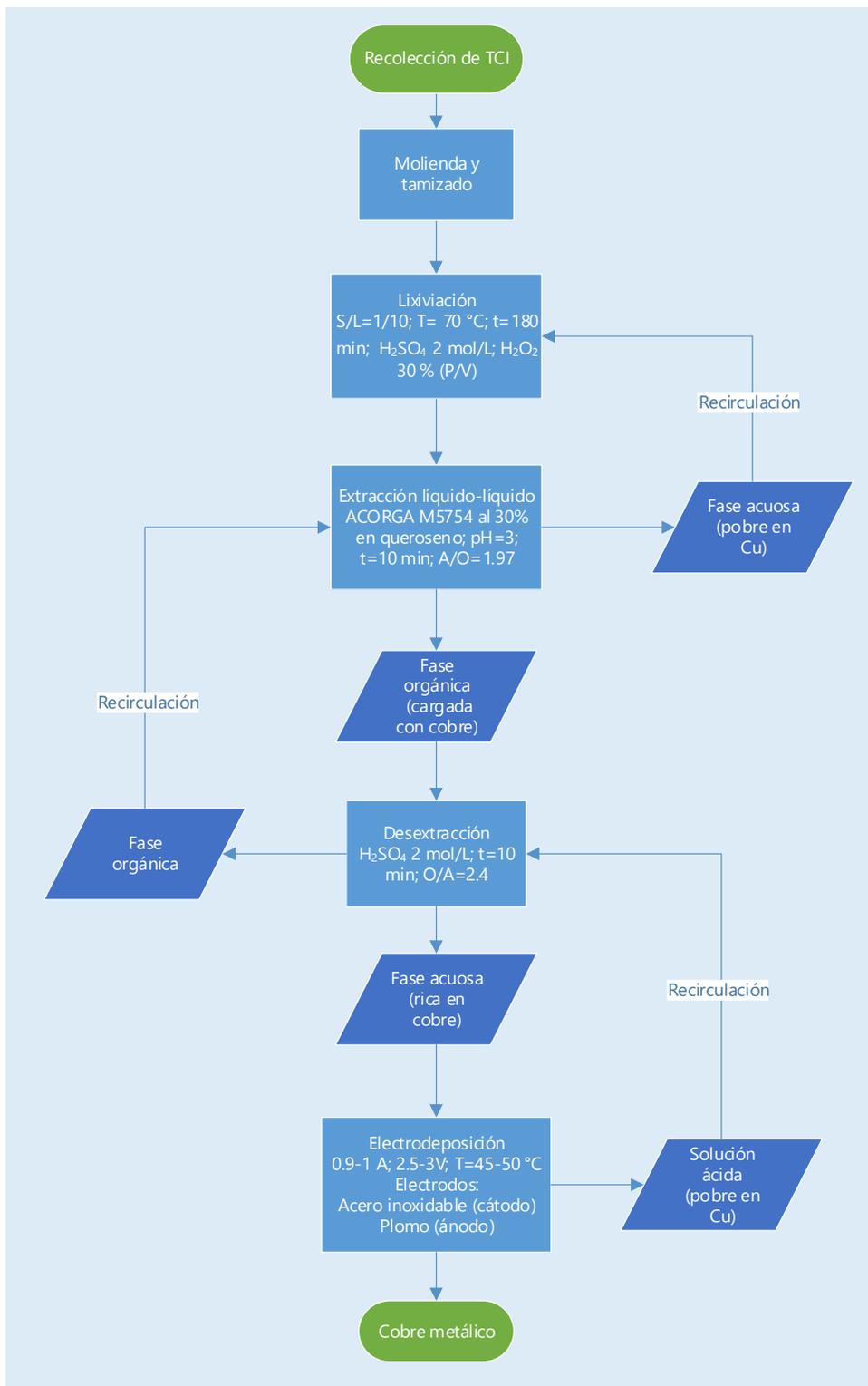


Figura 4.29. Diagrama general del proceso propuesto a escala laboratorio.

## 4.7 Análisis de costo de operación del proceso a escala laboratorio

El proceso de extracción líquido-líquido como casi todas las operaciones unitarias integradas en un proceso dependen de etapas anteriores, y de las que le siguen posteriormente. De manera que el análisis de viabilidad económica debe realizarse de manera conjunta, considerando todas las etapas involucradas en el proceso.

El costo total de tratamiento para el caso de la etapa de extracción con solventes, se puede basar principalmente en dos costos:

- Capital: costo de equipo y de extractante inicial.
- Operación: costo de materias primas, costo de energía empleada, costo de servicios, costo de mano de obra, costo de recuperación de solvente, entre otros.

Generalmente el factor de mayor influencia desde el punto de vista económico es el costo de capital [47].

Para calcular el costo de producción a escala laboratorio se sumaron el costo de reactivos que se consumirían y el costo de consumo eléctrico requeridos para obtener el cobre metálico al final del proceso de electrodeposición. Como se muestra en la Ecuación 4.15.

$$\text{Costo de operación escala laboratorio [$/g]} = \text{Costo de reactivos consumidos [$/g]} + \text{Costo de consumo de energía eléctrica [$/g]} \quad (4.15)$$

### 4.7.1 Costo de reactivos consumidos

Para el costo de los reactivos consumidos se realizó un análisis en retrospectiva, es decir, para los 10.35 g de cobre obtenidos de la electrodeposición, se hizo el cálculo de las cantidades que se requieren en cada etapa del proceso (Tabla 4.11, 4.12, 4.13 y 4.14), con la mejor relación de A/O y O/A obtenidas a partir de las isotermas de extracción y desextracción.

- **Electrodeposición**

Tabla 4.11. Volumen de electrolito requerido en la electrodeposición.

Masa deposito obtenida [g]	Volumen de electrolito requerido [mL]
10.35	200

- **Desextracción**

Tabla 4.12. Relación de O/A, y volumen de fase orgánica y fase acuosa requeridos en la desextracción.

Relación O/A	Volumen de Fase Acuosa (H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2 mol/L) [mL]	Volumen de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrado requerido [mL]	Volumen de Fase Orgánica [mL]
2.2	200	21.32	440

- **Extracción**

Tabla 4.13. Relación de A/O, y volumen de fase orgánica y fase acuosa requeridos en la extracción.

Relación A/O	Volumen de Fase Acuosa proveniente de lixiviación [mL]	Volumen de Fase Orgánica [mL]	Cantidad de ACORGA M5774 30 % (v/v) requerido [mL]	Cantidad de Queroseno requerido [mL]
1.9	836	440	132	308

- **Lixiviación**

Tabla 4.14. Volumen de solución lixivante y cantidad de muestra sólida de TCI triturada requeridos para la lixiviación.

Volumen de solución lixivante requerido (L) [mL]	Relación S/L (1/10)	Sólido (muestra triturada de residuos de TCI) [g]	Volumen de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2M requerido (80% de L) [mL]	Volumen de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> concentrado requerido [mL]	Volumen de H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> requerido (20% de L) [mL]
836	0.1	83.6	668.8	71.29	167.2

En la Tabla 4.15 se muestra el costo de los reactivos de grado técnico y el costo de reactivos consumidos para las cantidades requeridas de todo el proceso. Todos los costos se muestran en pesos mexicanos (\$).

Tabla 4.15. Costo de reactivos de grado técnico y costo de reactivos consumidos en todo el proceso.

Reactivos	Cantidad	Costo [\\$]	Cantidad requerida	Costo de reactivos consumidos [\$/10.35 g cobre]
Hidróxido de sodio [g]	1000	\$ 45.00	150.48	\$ 6.77
ACORGA M5774 (mL)	1000	\$ 180.00	132	\$ 23.76
Queroseno (L)	1	\$ 24.75	0.308	\$ 7.62
Ácido sulfúrico (L)	3.5	\$ 368.00	0.09261	\$ 9.74
Peróxido de hidrógeno 30 % (L)	1	\$ 30.00	0.1672	\$ 5.02
			<b>TOTAL</b>	\$ 52.91

En el costo total de reactivos consumidos de \$ 52.91 para obtener 10.35 g de cobre mostrado en la Tabla anterior, se considera el costo de la fase de agente extractante (ACORGA M5774 y queroseno), los cuales se emplearían sólo en el primer ciclo del proceso y posteriormente este costo de extractante no se consideraría para los demás ciclos, debido a que en la etapa de desextracción se estaría regenerando el agente extractante para volver a emplearlo en la etapa de extracción. Por lo tanto, el costo de reactivos consumidos a partir del segundo ciclo de regeneración será el mostrado en la Tabla 4.16.

Tabla 4.16. Costo de reactivos consumidos sin considerar los reactivos que se pueden regenerar como el ACORGA M5774 y el queroseno.

Reactivos	Cantidad	Costo [\\$]	Cantidad requerida	Costo de reactivos consumidos [\$/10.35 g de cobre]
Hidróxido de sodio [g]	1000	\$ 45.00	150.48	\$ 6.77
Ácido sulfúrico (L)	3.5	\$ 380.00	0.09261	\$ 9.74
Peróxido de hidrógeno 30 % (L)	1	\$ 30.00	0.1672	\$ 5.02
			<b>TOTAL</b>	\$ 21.52

#### 4.7.2 Costo de consumo de energía eléctrica

Para el costo de consumo eléctrico se midió la potencia promedio consumida en watts para cada equipo usado en cada una de las etapas del proceso con ayuda de un vatímetro.

Posteriormente para cada tiempo de operación se calculó la cantidad de energía eléctrica consumida en kWh. Tablas 4.17, 4.18, 4.19, 4.20, 4.21 y 4.22.

Tabla 4.17. Consumo de energía eléctrica para trituración.

<b>Trituración (Molino de martillos)</b>		
<b>Potencia promedio [W]</b>	<b>Tiempo de operación [min]</b>	<b>Consumo de energía eléctrica [kWh]</b>
374	5	0.0311

Tabla 4.18. Consumo de energía eléctrica lixiviación.

<b>Lixiviación (Parilla de calentamiento a 70°C y agitación magnética)</b>		
<b>Potencia promedio [W]</b>	<b>Tiempo de operación [h]</b>	<b>Consumo de energía eléctrica [kWh]</b>
98.8	3	0.2964

Tabla 4.19. Consumo de energía eléctrica para extracción líquido-líquido.

<b>Extracción (agitación magnética)</b>		
<b>Potencia promedio [W]</b>	<b>Tiempo de operación [min]</b>	<b>Consumo de energía eléctrica [kWh]</b>
19.8	10	0.0099

Tabla 4.20. Consumo de energía eléctrica para desextracción.

<b>Desextracción (agitación magnética)</b>		
<b>Potencia promedio [W]</b>	<b>Tiempo de operación [min]</b>	<b>Consumo de energía eléctrica [kWh]</b>
20.04	10	0.0100

Tabla 4.21. Consumo de energía eléctrica para electrodeposición (calentamiento).

<b>Electrodeposición (Parilla de calentamiento 45-50 °C)</b>		
<b>Potencia promedio [W]</b>	<b>Tiempo de operación [h]</b>	<b>Consumo de energía eléctrica [kWh]</b>
1.3	10	0.013

Tabla 4.22. Consumo de energía eléctrica para electrodeposición (fuente de poder).

<b>Fuente de poder (0.9-1 A y 2.5-3V)</b>		
<b>Potencia promedio [W]</b>	<b>Tiempo de operación [h]</b>	<b>Consumo de energía eléctrica [kWh]</b>
37.7	10	0.377

A partir del consumo de energía eléctrica para cada etapa del proceso es posible calcular el costo total de energía eléctrica consumida a escala laboratorio. Considerando la tarifa de CFE para negocio de Pequeña demanda baja tensión hasta 25 kW-mes (PDBT) para el estado de Guanajuato en la región del bajío en el mes de febrero 2020. Tabla 4.23

Tabla 4.23. Costo del consumo total de energía eléctrica para el proceso.

<b>Consumo total de energía eléctrica [kWh]</b>	<b>Tarifa CFE [\$/kWh]</b>	<b>Costo de energía eléctrica consumida [\\$]</b>
0.7374	3.449	\$ 2.54

### 4.7.3 Costo de operación a escala laboratorio

A partir de la Ecuación 4.15 se obtiene el costo de operación para obtener 10.35 g de cobre metálico empleando inicialmente todos los reactivos, incluyendo el agente extractante (ACORGA M5774 y queroseno), como se muestra en la Tabla 4.24.

Tabla 4.24. Costo de operación a escala laboratorio considerando todos los reactivos.

	<b>Costo de operación a escala laboratorio</b>
<b>Reactivos [\$]</b>	\$ 52.91
<b>Energía [\$]</b>	\$ 2.54
<b>Total [\$/10.35 g cobre]</b>	\$ 55.45
<b>Costo por gramo de cobre [\$/g]</b>	<b>\$ 5.36</b>

En la Tabla 4.25 se muestra el costo de operación, considerando la regeneración del agente extractante (ACORGA M5774 y queroseno), por lo que en el costo de reactivos consumidos no se consideraría.

Tabla 4.25. Costo de operación a escala laboratorio sin considerar el extractante.

	<b>Costo de operación a escala laboratorio</b>
<b>Reactivos [\$]</b>	\$ 21.52
<b>Energía [\$]</b>	\$ 2.54
<b>Total [\$/10.35 g cobre]</b>	\$ 24.07
<b>Costo por gramo de cobre [\$/g]</b>	<b>\$ 2.33</b>

El precio de venta de cobre de grado industrial se obtuvo de la página de "The London Metal Exchange" [48], donde se realiza la negociación y formación de precios elegido para los metales industriales a nivel mundial. El precio se consultó en el mes de febrero 2020. (Tabla 4.26).

Tabla 4.26 Precio de venta de cobre industrial.

<b>Precio de venta [US\$/ton]</b>	<b>Precio de venta [US\$/kg]</b>	<b>Cambio de US\$ a \$</b>	<b>Precio de venta [\$/ton]</b>	<b>Precio de venta [\$/kg]</b>	<b>Precio de venta [\$/g]</b>
<b>\$ 5,747.00</b>	\$ 5.75	18.64	\$ 107,124.08	\$ 107.12	\$ 0.11

Como se puede ver en la Tabla 4.26 el precio de venta por gramo de cobre es considerablemente menor al costo obtenido a escala laboratorio el cual es 5.36 \$/g considerando todos los reactivos y 2.33 \$/g sin extractante. Se debe tener en cuenta que este costo representa sólo una aproximación preliminar de cuánto costaría obtener cobre metálico a partir del proceso propuesto.

Para obtener un precio real de venta competitivo en el mercado y analizar la factibilidad económica del proceso se debe tener en cuenta: el costo de capital, que involucra el costo de equipos y de fase orgánica inicial; y el costo de operación, en el que se considera el costo de materias primas, costo de energía empleada, costo de servicios auxiliares, costo de mano de obra, entre otros.

Adicionalmente, en este análisis no se contempla la recuperación de subproductos como: Fe, Sn, Al, Pb y en menor cantidad Au y Ag; que se encuentran también presentes en las TCI, y pudieran ser valorizados y sumen un valor agregado al proceso.

El reactivo que mayor costo de operación representa es el ACORGA y queroseno. Sin embargo, debe considerarse que un punto a favor de este proceso, es la regeneración del agente extractante en la desextracción, de manera que se puede volver a emplear en la extracción líquido-líquido.

También se debe considerar que es posible recircular la fase acuosa (refinado) después de la extracción, que es una solución ácida, al proceso de lixiviación. Y la solución ácida que queda después del proceso de electrodeposición se pudiera recircular a la desextracción. De esta manera se buscaría racionalizar las materias primas e insumos, de manera que se llegue a disminuir el costo de operación y por lo tanto disminuir también el consumo de recursos y desechos generados en el proceso. Teniendo así no solo un beneficio económico, sino también ambiental.

Un estudio publicado en 2018 en la revista *Environmental Science and Technology*, sugiere que más barato recuperar cobre, oro y otros metales de los desechos electrónicos, que obtenerlos de las minas, ya que estos desechos contienen grandes cantidades de metal. En el estudio, se usaron datos sobre el costo de la extracción de metales de la basura electrónica de ocho empresas de reciclaje en China. Este proceso es conocido como "minería urbana" e incluye desde la recolección y mano de obra, hasta la energía, materiales y transporte. Al hacer cálculos, los investigadores dedujeron que los gastos se pueden compensar mediante subsidios del gobierno, así como por los ingresos de la venta de los metales que se obtienen, lo que da como resultado que sea 13 veces más costoso obtenerlos por minería tradicional [49].

Por lo tanto, es necesario que futuras investigaciones se enfoquen en realizar el diseño preliminar de los equipos involucrados, en el que se fijen sus condiciones de operación y analicen escenarios económicos que permitan obtener un diagnóstico sobre el potencial económico del proceso propuesto de recuperación de cobre a partir de este tipo de residuos.

**CAPÍTULO 5**  
**CONCLUSIONES**  
**Y**  
**TRABAJO A FUTURO**

# CAPÍTULO 5

## CONCLUSIONES Y TRABAJO A FUTURO

### 5.1 Conclusiones

En este trabajo, se ha propuesto un esquema de recuperación de cobre a partir de tarjetas de circuitos impresos (TCI), empleando una secuencia de tratamientos consistente en reducción mecánica, lixiviación, extracción líquido-líquido y electrodeposición, determinando las condiciones de operación para cada etapa. Se llevó a cabo la clasificación de las TCI, mediante un análisis granulométrico, determinando que la mayor parte del material se encuentra clasificado entre los diámetros 2 y 2.5 mm, correspondientes al 73 y 80% respectivamente.

En la segunda etapa, se llevaron a cabo lixivaciones de material sólido fino para diferentes tamices. La proporción de sólido-líquido utilizada fue 1:10, obteniéndose altas concentraciones de cobre en solución, 12157.5 y 9705 mg/L, que corresponden a los tamices 6 y 10 respectivamente.

Para la extracción, se consiguieron porcentajes de extracción que oscilan entre 93 y 99%; mientras que para el proceso de desextracción, el mayor rendimiento que se logró alcanzar fue del 94.3% utilizando un tamiz 6.

Se determinaron las isothermas de extracción y desextracción a partir de soluciones sintéticas, variando las fases A/O y O/A, respectivamente. Los datos experimentales se ajustaron a un modelo matemático y se aplicó el método de McCabe-Thiele para determinar el número de etapas teóricas, resultando tres tanto para la extracción como la desextracción, alcanzando porcentajes de rendimiento del 99% en ambos procesos.

En la última parte del proceso, que es la electrodeposición, se efectuaron dos experimentos. Para el primer caso, por medio de la caracterización de difracción de rayos X, se pudo demostrar que el depósito obtenido corresponde a cobre metálico. En el segundo, se hizo uso de la ley de Faraday, obteniéndose 10.35 g de metal depositado, con un tiempo de operación de 10 horas y una eficiencia de corriente del 97%.

Se realizó un análisis de costos de operación a escala laboratorio con el propósito de obtener una aproximación del costo de cobre metálico mediante el proceso propuesto, equivalente a 5.36 \$/g considerando todos los reactivos y 2.33 \$/g sin extractante.

Con base a los reactivos utilizados, las condiciones de operación, los rendimientos obtenidos en cada etapa y teniendo en cuenta que se puede aplicar esta metodología de recuperación de cobre para cualquier tipo de TCI, siempre y cuando tenga una concentración de alrededor de 20% en peso de este metal; se puede considerar este proceso como una alternativa que dé solución al problema de disposición final de los residuos de TCI de una forma más amigable con el medio ambiente, contribuyendo así al desarrollo sostenible global y la conservación de los recursos naturales. Respecto a la economía del proceso, existen aún áreas de oportunidad que se describirán en la siguiente sección.

## **5.2 Trabajo a futuro**

Los datos de equilibrio líquido-líquido (ELL) son esenciales para los procesos de extracción. El análisis de la composición de las dos fases en equilibrio suministra la considerable información sobre cálculos del balance y transferencia de masa en el diseño y simulación de los procesos de separación. Por lo que es indispensable realizar un estudio del equilibrio entre fases líquido-líquido que suministre información esencial para el diseño del proceso. Esta información se puede obtener de forma experimental, de manera que permita no solo la utilización de los resultados en el diseño del proceso, sino también el desarrollo de nuevos modelos de predicción que contemplen las interacciones que hay en un sistema de extracción líquido-líquido.

Es necesario que futuras investigaciones realicen estudios sobre el diseño de los equipos, estableciendo las mejores condiciones de operación y escenarios económicos, con los que se pueda determinar el potencial económico que representa este proceso. Ya que estudios recientes indican que es más barato recuperar cobre y otros metales de los desechos electrónicos, que obtenerlos de las minas. Una vez que se tenga una escala mayor del proceso, se podría realizar también un análisis de ciclo de vida que permita evaluar las cargas ambientales asociadas al proceso, identificando y cuantificando tanto el uso de materia y energía, como las emisiones al entorno, para determinar el impacto de uso de recursos y emisiones generadas. De manera que estas perspectivas económicas y ambientales podrían ayudar a que el reciclaje y reincorporación de metales a la cadena productiva, tenga cada vez un mayor auge y acarree consigo no sólo beneficios ecológicos, sino también económicos.

# **ANEXOS**

# ANEXOS

## A.1 ESPECTROSCOPIA DE ABSORCIÓN ATÓMICA (EAA)

La Absorción Atómica es una técnica capaz de detectar y determinar cuantitativamente la mayoría de los elementos del sistema periódico. Sus campos de aplicación son, por tanto, muy diversos. Se emplea en análisis de aguas, análisis de suelos, Bioquímica, Toxicología, Medicina, industria farmacéutica, industria alimenticia, industria petroquímica.

La Espectroscopía de Absorción Atómica (EAA) usa la absorción de la luz para medir la concentración de la fase gaseosa de los átomos. Ya que la mayoría de las muestras son sólidas o líquidas, los átomos o iones de los analitos deben ser vaporizados a la flama o en horno de grafito.

Los átomos absorben luz visible o ultravioleta y hacen transiciones a niveles de energía más altos. La concentración del analito es determinada por la cantidad de absorción. Aplicando la ley de Beer-Lambert directamente en la espectroscopía AA es difícil debido a la eficiencia de la atomización de la muestra de la matriz y a la no-uniformidad de la concentración, y a la longitud de la trayectoria de los átomos del analito (en el horno de grafito AA). Las mediciones de concentración son generalmente determinadas de una curva de calibración, después de haber calibrado el apartado con los estándares de concentración conocida [50]. La Figura A.1 muestra el diagrama con los componentes básicos de un equipo de espectroscopia absorción atómica.

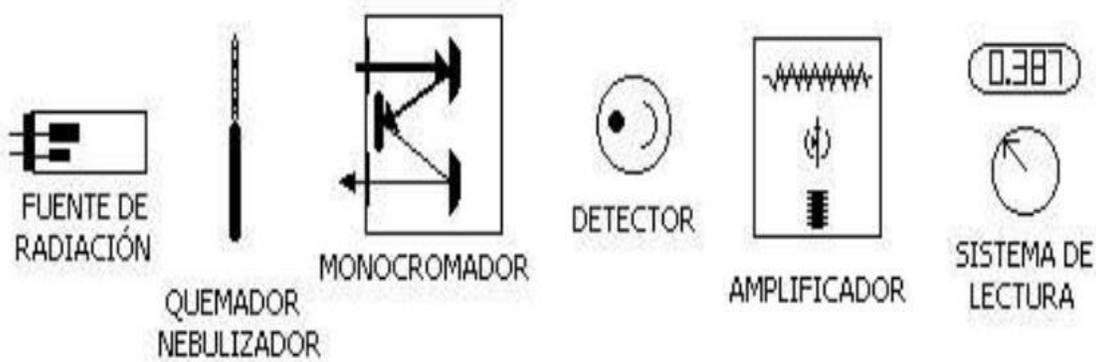


Figura A.1. Componentes básicos de un equipo de espectroscopia de absorción atómica.

La fuente radiante más común para las mediciones de absorción atómica es la lámpara de cátodo hueco, que consiste en un cilindro relleno con un gas inerte dentro del cual se encuentra un cátodo (construido del metal a analizar) y un ánodo. Al aplicar un cierto potencial a través de los electrodos esta fuente emite el espectro atómico del metal del cual está construido el cátodo.

En la EAA se utilizan atomizadores con y sin llama para producir átomos libres del metal en el haz de la radiación. El atomizador con llama está compuesto de un nebulizador y un quemador. La solución de la muestra es convertida primero a un fino aerosol, y luego llevada a la llama que entrega la energía suficiente para evaporar el solvente y descomponer los compuestos químicos resultantes en átomos libres en su estado fundamental. Las mezclas de gases más usados para producir la llama adecuada son: aire/propano, aire/acetileno y óxido nitroso/acetileno. Generalmente, la elección dependerá de la temperatura requerida para la disociación de los compuestos y de las características químicas del elemento a determinar.

En los atomizadores sin llama-atomización electrotérmica con horno de grafito el vapor atómico se genera en un tubo de grafito calentado eléctricamente, en cuyo interior se ubica la muestra. Estos atomizadores presentan diversas ventajas, como una alta eficiencia en generar vapor atómico, permite el empleo de pequeños volúmenes de muestra y análisis directo de muestras sólidas.

Los espectrofotómetros de absorción atómica poseen generalmente monocromadores de red con montaje de Littrow o de Czerny-Turner. Estos monocromadores permiten aislar una línea de resonancia del espectro emitido por la lámpara de cátodo hueco.

Como detector, se emplea un fotomultiplicador que produce una corriente eléctrica, la cual es proporcional a la intensidad de la línea aislada por el monocromador. Un amplificador selectivo amplifica la señal pasando luego a un dispositivo de lectura que puede ser un voltímetro digital, un registrador u otros [51].

## A.2 DIFRACCIÓN DE RAYOS X (DRX)

Los rayos X son producidos mediante la aceleración de electrones desde un cátodo hacia un blanco metálico (ánodo), por medio de alto voltaje. Los electrones acelerados chocan con los átomos del metal utilizado como blanco, removiendo electrones de niveles internos y ocasionando que electrones de niveles superiores cubran los lugares vacantes, emitiendo así, fotones de rayos X. Debido a que los rayos X tienen una frecuencia correspondiente a la diferencia de energía entre esos dos niveles, también son llamados radiación característica. Los rayos X que se generan de esta forma, se utilizan para bombardear muestras cristalinas y así obtener su patrón de difracción de rayos X.

En una muestra cristalina, los átomos se encuentran agrupados de forma periódica y ordenada, por lo que, al recibir esta radiación, son dispersados en todas direcciones, produciendo fenómenos de interferencia, tanto constructiva como destructiva. La mayor parte de las dispersiones son del tipo destructivo, cancelándose entre sí, pero en determinadas ocasiones, debido a la periodicidad de los átomos, puede ocurrir que las ondas dispersadas se encuentren en fase y se refuercen, dando origen al fenómeno de difracción. Esto se cumple cuando los rayos X difractados por planos paralelos separados por una distancia "d", presentan una diferencia de camino recorrido igual a un entero de la longitud de onda del haz incidente. Lo cual se traduce matemáticamente como la Ley de Bragg:  $n\lambda = 2d \text{ sen}\theta$ . La probabilidad de que la interferencia sea constructiva sería muy pequeña, si no existiera el hecho de que los átomos de los cristales están ordenados de forma regular y repetitiva [52].

La difracción de rayos-x es un método de alta tecnología no destructivo para el análisis de una amplia gama de materiales, incluso fluidos, metales, minerales, polímeros, catalizadores, plásticos, productos farmacéuticos, recubrimientos de capa fina, cerámicas y semiconductores. La aplicación fundamental de la Difracción de Rayos X es la identificación cualitativa de la composición mineralógica de una muestra cristalina. En la Figura A.2 se presenta el diagrama de las partes de un equipo de DRX.

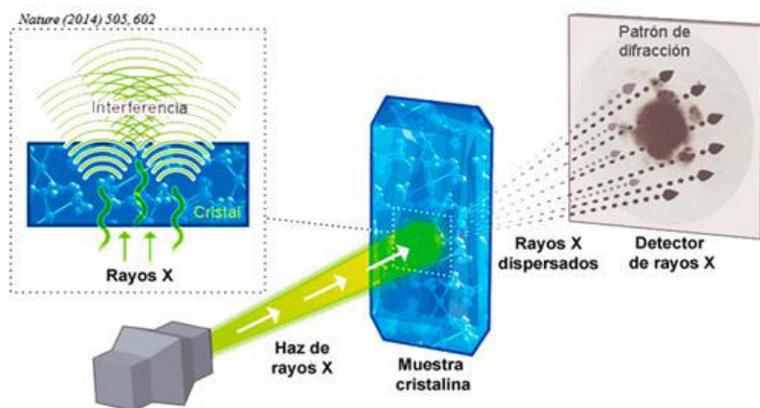


Figura A.2. Diagrama de las partes de un equipo de difracción de rayos x.

### A.3 DETERMINACIÓN DE COBRE EN LAS MUESTRAS

Para determinar las concentraciones de cobre en las muestras se empleó un Espectrofotómetro de Absorción Atómica AAnalyst 200, Perkin Elmer.

Se realizó una curva de calibración para obtener la concentración del metal. Se prepararon soluciones estándar de 1, 2, 3, 4 y 5 mg/L, rango en el cual se conserva la linealidad de la concentración con respecto a la absorbancia. Por lo que las lecturas de las concentraciones deben introducirse al equipo dentro de este rango para que sean más confiables (Tabla A.1).

Tabla A.1. Mediciones obtenidas para la curva de calibración.

Concentración (mg/L)	Absorbancia
1	0.043
2	0.088
3	0.124
4	0.162
5	0.211

Al realizar la calibración se obtuvo la siguiente gráfica con un buen coeficiente de correlación entre los puntos con valor de 0.9983, como se observa Figura A.3.

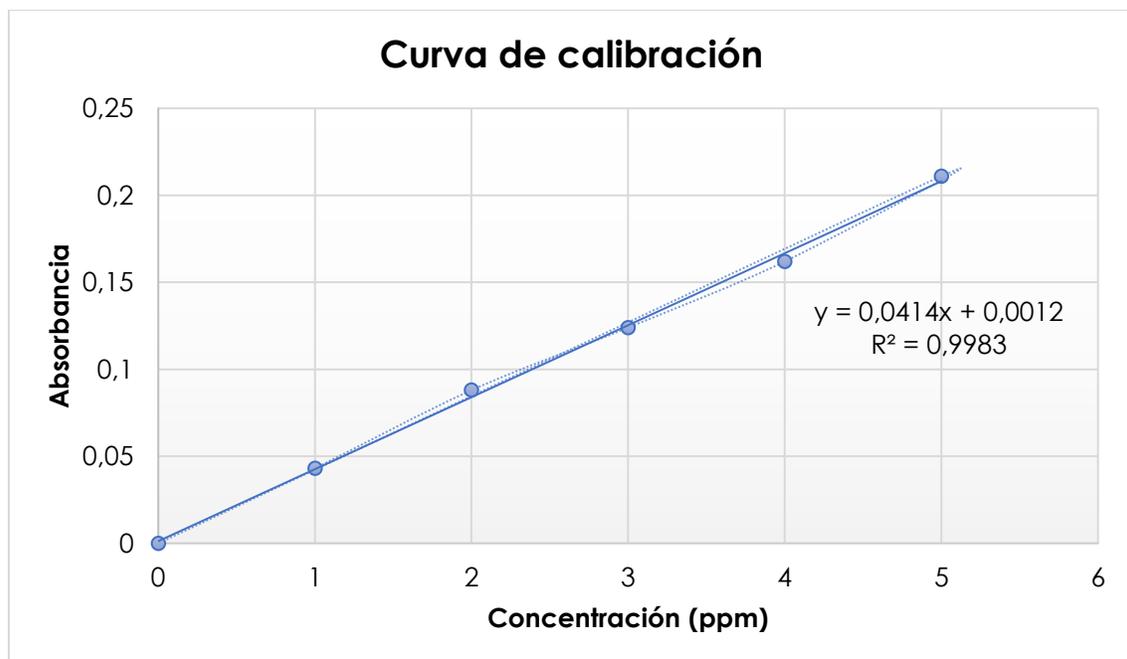


Figura A.3. Curva de calibración resultante de las lecturas de los estándares de cobre preparados para las mediciones.

## REFERENCIAS

- [1] Aguilera, L. H. (2010). La basura electrónica y la contaminación ambiental. Quito, Ecuador. ISSN: 1390-6542. ENFOQUTE. 1: 46-61.
- [2] Vega, A. (2012). Efectos colaterales de la obsolescencia tecnológica. Revista Facultad de Ingeniería, UPTC, 21, (3), 55-62. Recuperado de <https://dialnet.unirioja.es/descarga/articulo/4222752.pdf>.
- [3] Step Initiative (2014). Solving the E-Waste Problem (Step) White Paper, One Global Definition of E-waste. Bonn, Germany.
- [4] Baldé, C.P., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R., Stegmann, P. (2017). The Global E-Waste Monitor 2017. United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Bonn/Geneva/Vienna.
- [5] Das, A., Vidyadhar, A., Mehrotra, S. (2009). A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards. *Resour. Conserv. Recycl.* 53, 464–469.
- [6] Robinson, B.H., (2009). E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. *Sci. Total Environ.* 408, 183–191.
- [7] Luyima, A., Shi, H., Zhang, L., (2011). Leaching studies for metals recovery from waste printed wiring boards. *JOM* 63, 38–41.
- [8] Sthiannopkao, S., Wong, M.H., (2012). Handling e-waste in developed and developing countries: Initiatives, practices, and consequences. *Sci. Total Environ.*
- [9] Cui, J., Zhang, L., (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *J. Hazard. Mater.* 158, 228–256.
- [10] Huang, K., Guo, J., Xu, Z., (2009). Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. *J. Hazard. Mater.* 164, 399–408.
- [11] Yamane, L.H., de Moraes, V.T., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S., (2011). Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Manag.* 31, 2553–2558.
- [12] Park, Y.J., Fray, D.J., (2009). Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *J. Hazard. Mater.* 164, 1152–1158.
- [13] Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y., Deveci, H., (2012). Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Miner. Eng.* 25, 28–37.
- [14] H. Long Le, J. Jeong, J.-C. Lee, B. D. Pandey, J.-M. Yoo, and T. H. Huyenh. (2011). "Hydrometallurgical process for copper recovery from waste printed circuit boards (PCBs)," *Miner. Process. Extr. Met. Rev.*, vol. 32, no. 2, pp. 90–104

- [15] A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, E. Y. Yazici, and H. Deveci. (2012). "Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling," *Miner. Eng.*, vol. 25, no. 1, pp. 28– 374
- [16] Ballester, A.; Verdeja, L.F.; Sancho, J. (2000). "Metalurgia extractiva: Volumen I y II", Síntesis.
- [17] Cyraneck, G., Silva, U., (2010). Los residuos electrónicos: un desafío para la sociedad del conocimiento en América Latina y el Caribe. UNESCO Montevideo; Plataforma RELAC SUR/IDRC, Montevideo, Uruguay.
- [18] M. Saidan, B. Brown, and M. Valix, "Leaching of electronic waste using biometabolised acids," *Chin. J. Chem. Eng.*, vol. 20, no. 3, pp. 530–534, 2012.
- [19] Aguilera, L. H. (2011). "La basura electrónica y la contaminación ambiental". *Enfoque UTE*. 1(1), 46.
- [20] Vidyadhar, D. A., & Mehrotra, A. (2009). A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards. *Resour. Conserv. Recycl.*
- [21] Szalatkiewicz, J. (2014). Metals Content in Printed Circuit Board Waste. *Pol. J. Environ. Stud.*, 23, 2365-2369.
- [22] Harue Yamane, L., Tavares de Moraes, V., Romano Espinosa, D., & Soares Tenorio, J. (2011). Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management*, 2553-2558.
- [23] Luda, M. P. (2011). *Recycling of Printed Circuit Boards*. Integrated Waste Management – Volume II.
- [24] Lenntech B.V. (1998-2020). Propiedades y aplicaciones del cobre. Recuperado de: <https://www.lenntech.es/periodica/elementos/cu.htm>
- [25] Pourbaix, M. (1987). *Lecciones de corrosión electroquímica*, tercera edición. Ed. Instituto Español de Corrosión y Protección.
- [26] Cui, J., & Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review *Journal of Hazardous Materials*. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 228-256.
- [27] Namias, J. (2013). *The Future of Electronic Waste Recycling in the United States: Obstacles and Domestic Solutions*. Columbia University, Broadway. Earth Engineering Center.
- [28] Galvez A. E. (2003). *Pirometalúrgica I*. Antofagasta: Universidad Católica del Norte.

[29] Hagelüken, C. (2006). *Improving Metal Returns and Eco-Efficiency in Electronics Recycling-A Holistic Approach for Interface Optimization between Pre-Processing and Integrated Metals Smelting and Refining*. Scottsdale, AZ, USA: In Proceedings of the IEEE international Symposium on Electronics and the Environment.

[30] Bray, J. L. (1959). *Metalurgia extractiva de los metales no ferrosos*. Madrid, España: Interciencia.

[31] Alguacil, F. J. (1998). La recuperacion de cobre mediante lixiviación-extracción con disolventes-electrólisis: hacia el siglo XXI. *Revista de metalurgia*, 499-506

[32] Hernández Poblete Marcelo Alejandro (2007). "Control de hierro en circuito de extracción por solventes para la sociedad contractual minera el Abra. Santiago, Chile.

[33] Daniel F. Lovera Dávila (1999). Vol. 2 "Procesos hidrometalúrgicos", Lima, Perú.

[34] Treybal, R. E. *Operaciones de transferencia de masa*. 2ª edición. Mc Graw Hill.

[35] Almanza, D. Q. (2015). *Valorización y recuperación de cobalto a partir de baterías de teléfonos móviles*. Guanajuato, México.

[36] Alguacir, F. J. (1999) "Los agentes de extracción del cobre-asociaciones en la fase orgánica".

[37] Ordenes, A. (1997). *Diseño, construcción y puesta en marcha de unidad de extracción por solventes y electro obtención para laboratorio metalúrgico*. Universidad católica del Norte de Antofagasta. Chile. Departamento de Ingeniería Metalúrgica.

[38] Castillo Segura Jonathan Alejandro (2012). "Separación de fases en sistema líquido/líquido para extracción por solventes de cobre". Santiago de Chile.

[39] McCabe, W.L., Smith, J.C. & Harriot. (2007). *Operaciones Unitarias en Ingeniería Química*. Mc Graw Hill. 7a edición. Ciudad de México.

[40] Talace, B. (2017). "Diseño y construcción de planta piloto de extracción por solventes y electrodeposición de cobre". Escuela Profesional de Ingeniería Metalúrgica y Materiales. Universidad Nacional Jorge Basadre Grohmann-Tacna. Tacna, Perú.

[41] Adrián Hernández Pacheco, J. L. (2007). *The Milpillas Project*. Recuperado el 28 de enero de 2017, de CYTEC SOLVAY GROUP: <http://www.cyttec.com/sites/default/files/files/NEWSLTR131.pdf>

[42] Segoviano, M. (2017). *Recuperación de cobre a partir de baterías de teléfonos móviles*. (Tesis de licenciatura en Ingeniería Química). División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, México.

[43] Rodríguez, M. (2017). *Estudio de lixiviación para la recuperación de cobalto, litio, cobre, aluminio y níquel de las baterías de teléfonos móviles*. (Tesis de licenciatura en Ingeniería Química). División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato, México.

[44] Cáceres, A. G. (2007). *Hidrometalurgia y Electrometalurgia*. Universidad de Atacama.

[45] Mantell, C. L. (1960). *Electrochemical Engineering*. International Student Edition. Fourth Edition. McGraw-Hill Book Company, Inc.

[46] Wang, L., Li, Q., Sun, X., & Wang, L. (2018). Separation and recovery of copper from waste printed circuit boards leach solution using solvent extraction with Acorga M5640 as extractant. *Separation Science and Technology*. 54:8, 1302-1311. DOI: 10.1080/01496395.2018.1539106

[47] Quintero, A. (2017). *Estudio comparativo de la recuperación de cobalto a partir de residuos electrónicos mediante extracción líquido-líquido en mezcladores sedimentadores y columnas de extracción*. (Tesis de maestría en Ingeniería Química). División de Ciencias Naturales y Exactas, Universidad de Guanajuato

[48] The London Metal Exchange. An HKEX Company. (2020). Recuperado de: <https://www.lme.com/en-GB/Metals/Non-ferrous/Copper#tabIndex=0>

[49] Zeng, X., Mathews, J. A., & Li, J. (2018). Urban Mining of E-Waste is Becoming More Cost-Effective Than Virgin Mining. *Environmental Science & Technology* 2018 52 (8), 4835-4841 DOI: 10.1021/acs.est.7b04909

[50] Rubio, B. (2006). *Modelo de adsorción de cromo VI en una columna de aglomerados de alúmina modificada*. Tesis de maestría. División de Ciencias Naturales y Exactas. Universidad de Guanajuato.

[51] Van Loon, J.C. (1980). *Analytical Atomic Absorption Spectroscopy*. Academic Press, New York.

[52] Willard, H.H.; Merritt, L.L. jr.; Dean, J.A. y Settle, F.A. (1991). "Métodos Instrumentales de Análisis", Grupo Editorial Iberoamerica. México.