



---

**UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO**

**FACULTAD DE QUÍMICA**

Recuperación De Metales En Electrónicos

*Tesis*

**QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE**

**INGENIERO QUÍMICO**

**PRESENTA**

**Luis Bravo Calderón**



**CIUDAD DE MÉXICO**

**AÑO 2018**



Universidad Nacional  
Autónoma de México

Dirección General de Bibliotecas de la UNAM

**Biblioteca Central**



**UNAM – Dirección General de Bibliotecas**  
**Tesis Digitales**  
**Restricciones de uso**

**DERECHOS RESERVADOS ©**  
**PROHIBIDA SU REPRODUCCIÓN TOTAL O PARCIAL**

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

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

## **JURADO ASIGNADO:**

**PRESIDENTE:**                   **Profesor: Garfias Vásquez Francisco Javier**

**VOCAL:**                           **Profesor: Roquero Tejeda Pedro**

**SECRETARIO:**               **Profesor: Alvarez Maciel Carlos**

**1er. SUPLENTE:**               **Profesor: Turcio Ortega David**

**2° SUPLENTE:**               **Profesor: López Ramírez Simón**

**SITIO DONDE SE DESARROLLÓ EL TEMA:** LABORATORIO 101 DE  
INGENIERÍA ELECTROQUÍMICA, EDIFICIO F2 DE LA FACULTAD DE QUÍMICA,  
UNIVERSIDAD NACIONAL AUTÓNOMA DE MÉXICO

### **ASESOR DEL TEMA:**

**Garfias Vásquez Francisco Javier**

(nombre y firma)

### **SUSTENTANTE:**

**Luis Bravo Calderón**

## Contenido

.....	1
Antecedentes.....	7
¿Cuál es el problema?.....	7
Reciclaje de desperdicio electrónico.....	8
Tecnologías usadas para reciclar circuitos impresos.....	9
Utilización de estas tecnologías en la industria.....	13
Selección de tecnología.....	14
Métodos de análisis.....	15
Objetivos.....	16
Hipótesis.....	16
Metodología de trabajo.....	17
Pruebas previas.....	20
Proceso para disolver un circuito electrónico.....	22
Resultado de los análisis previos.....	25
Desarrollo de la metodología de extracción de metales.....	26
Diagrama de flujo de la metodología experimental.....	28
Etapas de extracción con HCl.....	28
Etapas de extracción con ácido sulfúrico.....	30
Etapas de extracción con ácido nítrico.....	32
Etapas de extracción usando yodo/yoduro.....	34
Etapas de extracción con agua regia.....	36
Resultados y análisis (pruebas previas).....	40
Comparación de los resultados experimentales con los cálculos.....	47
Resultados y análisis (pureza de los metales).....	49
Conclusiones.....	73
Bibliografía:.....	74

## INDICE DE FIGURAS

Figura 1. Separador electrostático de rodillos .....	9
Figura 2. Ciclón para separar partículas .....	10
Figura 3. Muestra de desperdicio electrónico filtrada después de la primera extracción ..	22
Figura 4. Muestras obtenidas después de realizar las 4 extracciones.....	24
Figura 5. Diagrama de flujo en la etapa del ácido clorhídrico .....	28
Figura 6. Potencial y corriente usadas en la disolución de HCl .....	29
Figura 7. Diagrama de flujo de la etapa de extracción con ácido sulfúrico .....	30
Figura 8. Potencial y corriente usados en la solución de ácido sulfúrico .....	31
Figura 9. Diagrama de flujo en la etapa de extracción con ácido nítrico.....	32
Figura 10. Electrodeposición de cobre.....	33
Figura 11. Extracción líquido-líquido .....	33
Figura 12. Glioximato de Pt/Pd incinerado .....	34
Figura 13. Diagrama de flujo en la etapa de extracción con yodo/yoduro .....	34
Figura 14. Solución de yodo mientras precipita el oro/ oro metálico.....	35
Figura 15. Diagrama de flujo para la etapa de extracción con agua regia .....	36
Figura 16. Extracción líquido-líquido de agua regia con TBP .....	37
Figura 17. Extracción inversa TBP-H <sub>2</sub> O .....	37
Figura 18. Fuente de poder mientras se realiza el electrodepósito de agua regia.....	39
Figura 19. Celda electroquímica con disolución de agua regia .....	39
Figura 20. Aluminio disuelto en ácido clorhídrico a concentraciones de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5M respectivamente y T=55°C.....	41
Figura 21. Aluminio disuelto en HCl, onversión de HCl vs tiempo (Temperatura ambiente) .....	42
Figura 22. Aluminio disuelto en HCl, conversión de HCl vs tiempo (T=55°C).....	42
Figura 23. Conversión HNO <sub>3</sub> vs tiempo (Temperatura ambiente y concentraciones bajas) .....	43
Figura 24. Conversión HNO <sub>3</sub> vs tiempo (concentraciones altas) .....	43
Figura 25. Prueba HNO <sub>3</sub> con cobre a distintas concentraciones (Temperatura ambiente).....	44
Figura 26. Prueba HNO <sub>3</sub> 3M con cobre (temperatura ambiente y 55°C) .....	45
Figura 27. Conversión H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> vs tiempo (Temperatura ambiente) .....	45
Figura 28. Conversión de H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> vs tiempo (T=55°C) .....	46
Figura 29. Prueba H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub> 2.5M, T=55°C y cristales de FeSO <sub>4</sub> formados.....	47
Figura 30. (LBC-02) Análisis de los polvos en el ánodo del electrodepósito de cobre.....	50
Figura 31. Óxidos del ánodo magnificado 300 veces .....	51
Figura 32. Polvos en el ánodo del electrodepósito de cobre .....	52
Figura 33. (LBC-03) Análisis del electrodepósito de hierro .....	52
Figura 34. Electrodepósito de hierro aumentado 300 veces.....	53
Figura 35. Electrodepósito de hierro .....	54
Figura 36. (LBC-04) Análisis de glioximatos de Pt/Pd 1 .....	54
Figura 37. Glioximatos aumentado 400 veces .....	55
Figura 38. (LBC-12) Análisis de glioximatos de Pt/ Pd 2 .....	56
Figura 39. Muestra de glioximatos 2 aumentada 90 veces .....	57

Figura 40. Glioximatos de Pt/Pd, antes y después de incinerar .....	58
Figura 41. (LBC-05) Precipitado extraído de la solución de TBP .....	58
Figura 42. Precipitado de TBP aumentado 85 veces .....	59
Figura 43. Precipitado de la solución acuosa extraída de TBP-Au .....	60
Figura 44. (LBC-06) Análisis de los lantánidos.....	60
Figura 45. Muestra de neodimio aumentada 250 veces .....	61
Figura 46. Lantánidos .....	62
Figura 47. (LBC-07) Análisis de electrodepósito de cobre .....	62
Figura 48. Electrodepósito de cobre aumentado 85 veces.....	63
Figura 49. (LBC-09) Análisis del electrodepósito del cobre .....	63
Figura 50. Electrodepósito de cobre aumentado 250 veces.....	64
Figura 51. Electrodepósitos de cobre.....	65
Figura 52. (LBC-08) Análisis del electrodepósito del agua regia .....	65
Figura 53. Electrodepósito obtenido de agua regia aumentado 300 veces .....	66
Figura 54. Electrodepósito del agua regia.....	67
Figura 55. (LBC-10) Análisis del precipitado de HCl extraído de la solución de HNO <sub>3</sub> .....	67
Figura 56. Precipitado de cloruros aumentado 300 veces.....	68
Figura 57. (LBC-11) Análisis del electrodepósito de la solución de HCl .....	69
Figura 58. Electrodepósito de HCl aumentado 1000 veces.....	70
Figura 59. (LBC-14) Análisis de oro elemental.....	71
Figura 60. Precipitado de oro metálico aumentado 1000 veces .....	72

## INDICE DE TABLAS

Tabla 1. Potencial de oxidación de los metales presentes .....	17
Tabla 2. Agente oxidante y metal más abundante esperado en cada etapa de extracción .....	19
Tabla 3. Porcentaje de metal en un circuito electrónico, extractante y cantidad usada, así como la concentración necesaria.....	21
Tabla 4. Diluciones hechas a las 4 muestras (los blancos analíticos de cada matriz fueron diluidos con el mismo factor).....	24
Tabla 5. Disoluciones y su contenido (unidades de concentración en mg/L).....	25
Tabla 6. Sistemas de disoluciones simplificado. ....	26
Tabla 7. Separación ocurrida en la extracción líquido-líquido. ....	27
Tabla 8. Extractantes, metal extraído y reacción de formación del complejo orgánico. ....	27
Tabla 9. Lista de muestras enviadas con su descripción. ....	49
Tabla 10. Metales en la muestra de polvos obtenidos en el ánodo del depósito de cobre	51
Tabla 11. Elementos presentes en el electrodepósito de hierro .....	53
Tabla 12. Metales presentes en la muestra de glioximatos .....	55
Tabla 13. Metales presentes en los glioximatos de Pt/Pd. ....	56
Tabla 14. Metales en el precipitado extraído de TBP .....	59
Tabla 15. Metales presentes en electrodepósito de cobre. ....	64
Tabla 16. Metales en el electrodepósito de agua regia. ....	66
Tabla 17. Metales en el precipitado de cloruros. ....	68
Tabla 18. Metales en el electrodepósito de HCl. ....	69
Tabla 19. Metales presentes en la muestra de oro metálico. ....	71

# Antecedentes

## Desperdicio electrónico y cantidades

De acuerdo con un estudio realizado por la Universidad de las Naciones Unidas (*United Nations University*) (Baldé, 2015), a nivel mundial se generan cerca de 41.8 millones de toneladas anuales de materiales electrónicos de desecho y sólo se recicla alrededor del 17% del total. En otro artículo anterior, publicado por (Wei & Lui, 2012), el autor concluye que el 70% del desperdicio electrónico mundial fue procesado por China, y explica que del total de desperdicio sólo del 2 al 5% de lo reciclado en el mundo se hace de manera formal.

En México se desperdician alrededor de 1 millón de toneladas anuales de dispositivos electrónicos, tales como televisiones, computadoras, tabletas, celulares, etc. De acuerdo con el informe *e-Waste en América Latina - Análisis estadístico y recomendaciones de política pública* (elaborado por la Universidad de las Naciones Unidas en colaboración con un conglomerado de 250 empresas de tecnología móvil), publicado el 26 de diciembre de 2015 en el periódico "La Jornada", para el año 2018 se espera que esta cifra llegue a 4.8 millones de toneladas, lo que representa un incremento del 70% en comparación con lo producido en 2009.

## ¿Cuál es el problema?

El principal problema del desperdicio electrónico es que las industrias informales que realizan esta operación desechan muchos iones peligrosos de metales pesados en ríos, mantos acuíferos, drenajes y otros caudales de agua, contaminando grandes extensiones de este preciado líquido, donde se calcula que el 70% de las reservas acuíferas no son seguras (Fundación UNAM, 2014).

También, el utilizar como combustible el plástico presente en los desperdicios genera un impacto ambiental muy grande, ya que las dioxinas emitidas por algunos plásticos disminuyen notablemente la calidad del aire. Por lo anterior, China lanzó en 2002 regulaciones para prohibir la importación de desperdicio electrónico. Sin embargo, debido a que todo es movido por el comercio informal, se sigue llevando a cabo la importación de desperdicio electrónico hasta la fecha (watson, Ivan, 2013).

Es importante señalar que los metales del grupo lantánido hallados en este tipo de desperdicio son recuperados con procesos artesanales, los cuales se basan en el conocimiento empírico. La demanda de metales de éste grupo (por ejemplo, el neodimio, Nd) aumenta alrededor de 10 % anualmente de acuerdo con



(Kingsnorth, 2013). Por lo tanto, se espera que el abastecimiento de estos metales sea insuficiente en los próximos años, de acuerdo con MIT (Massachusetts Institute Of Technology).

## **Reciclaje de desperdicio electrónico**

El reciclaje de esta clase de desperdicio implica el desmontaje y clasificación de los componentes presentes en el dispositivo. Esto es importante señalarlo porque el método de reciclaje depende del tipo de componente que se esté tratando. La clasificación de estos componentes fue acordada por el parlamento europeo durante el (DIRECTIVA 2002/96/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO, 2003) y se muestra a continuación:

- \*Condensadores que contengan policlorobifenilos (PCB)
- \*Componentes que contengan mercurio (como pilas de reloj)
- \*Pilas y acumuladores
- \* **Tarjetas de circuitos impresos**
- \*Cartuchos de toner, de líquido y polvos
- \*Plásticos que contengan piroretardantes bromados
- \*Residuos de amianto
- \*Tubos de rayos catódicos
- \*Clorofluorocaburos (CFC), Hidroclorofluorocarburos (HCFC), Hidrocarburos (HC) y amoníaco (NH<sub>3</sub>)
- \*Lámparas de descarga de gas
- \*Pantallas de cristal líquido (junto con carcasa de gas)
- \*Componentes que contengan fibras cerámicas refractarias

De la clasificación anterior, esta tesis se enfocará únicamente en el reciclaje de circuitos impresos de celulares y computadoras, también llamados motherboards (en el caso de computadoras) y logicboards (en el caso de celulares). Los métodos de tratamiento existentes se describirán en la siguiente sección.

# Tecnologías usadas para reciclar circuitos impresos

## Separación mecánica

En este tipo de separación se tritura el material en partículas con un diámetro de 0.1 mm a 0.3 mm. Posteriormente, el material triturado pasa por una mesa vibratoria que selecciona las partículas del diámetro mencionado. Los trozos grandes los regresa a triturarse. Una vez que el material está triturado se hace pasar por un proceso de separación, donde se separan los materiales magnéticos de los no magnéticos. Después, el material no magnético se manda a una separación electrostática, en la cual se utiliza una carga eléctrica para separar los materiales aislantes de los conductores como se ilustra en la figura 1. Posteriormente se arrastran las partículas con aire y al pasar por un ciclón (figura 2) ocurre una separación por diferencia de densidades, como lo describe Mt. Baker Mining and Metals (Mt. Baker Mining And Metals, 2015).

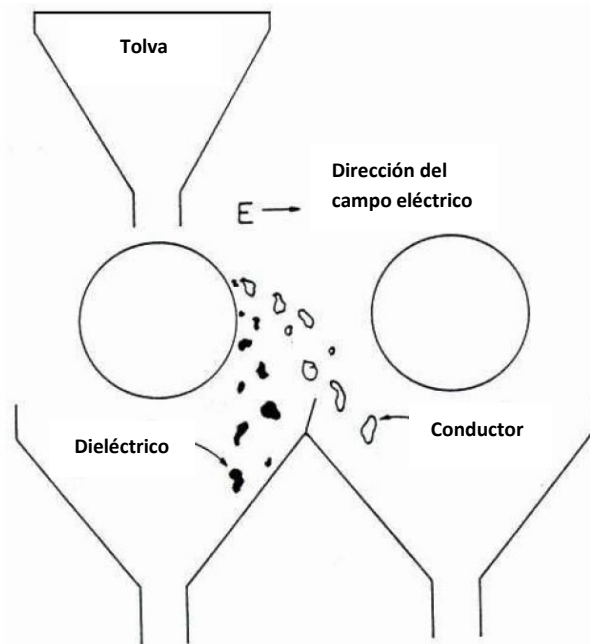
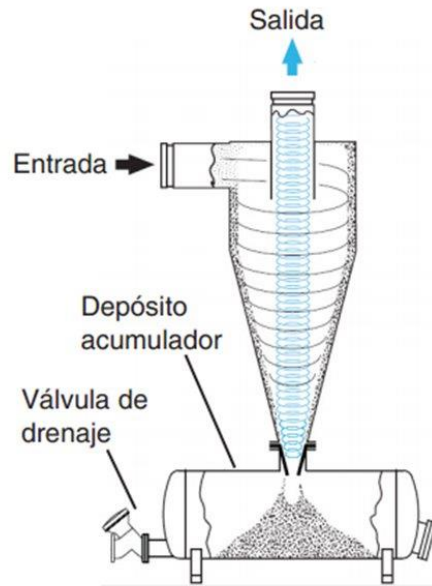


Figura 1. Separador electrostático de rodillos



**Figura 2. Ciclón para separar partículas**

Este proceso tiene la ventaja de que utiliza pocas etapas (5 ó 6, dependiendo del fabricante del equipo) y consume menos energía que un proceso pirometalúrgico o hidrometalúrgico. También se utiliza maquinaria que se consigue fácilmente, incluso se vende el conjunto de maquinaria por internet (**alibaba, 2018**)\* y viene el paquete completo.

La desventaja de este proceso es que no es químicamente selectivo y las fracciones recuperadas no son metales puros, la mezcla de metales en polvo se vende a las refinerías de metales y por esta razón este proceso no es el más rentable, pero sí uno de los más usados. Las refinerías de metales utilizan métodos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos para funcionar y estos se explican a continuación.

### **Pirometalurgia**

Esta es una secuencia de procesos a alta temperatura que inicia por calcinar los circuitos, esto significa descomponer térmicamente los compuestos orgánicos en el circuito. Una vez calcinado se sigue elevando la temperatura de los circuitos hasta llegar al punto de fusión. Cuando esto ocurre se agrega un oxidante para que los metales formen óxidos y floten fácilmente a la superficie del metal fundido en una forma sólida llamada escoria. Ésta se puede disolver en ácido y recuperar algunos metales. En otra etapa el metal líquido se moldea en forma de electrodos para tratarse por electrorrefinación.

\* **alibaba. (2018)**. Obtenido de [https://www.alibaba.com/product-detail/Mother-board-Circuit-PCB-Manufacturer-e\\_60382781078.html?spm=a2700.7724857.main07.24.52c0ffd116JsBO](https://www.alibaba.com/product-detail/Mother-board-Circuit-PCB-Manufacturer-e_60382781078.html?spm=a2700.7724857.main07.24.52c0ffd116JsBO)

Las desventajas de esta técnica es que sólo se aplica en metales no ferrosos y metales preciosos. También se producen una gran cantidad de gases tóxicos como dioxinas y otros

gases cancerígenos provenientes de los retardantes de flama con alto contenido de bromo (Gadekar).

La ventaja es que esta técnica produce una recuperación de metales de hasta 98% y con purzas de 98% a 99% (Gadekar).

### **Electrorrefinación**

Es una técnica electroquímica que se utiliza principalmente en la refinación del cobre y permite aislar los metales preciosos. Consta de un ánodo de cobre, un cátodo y una disolución de cobre. El mecanismo con el que opera esta técnica es utilizando un ánodo de cobre con impurezas (metales preciosos), que al oxidarse se disuelve, pero dejando las impurezas en el fondo del recipiente en forma de "lodos", es decir, las impurezas no se disuelven. Por otra parte el cobre del ánodo que se disolvió se reduce en el cátodo, pero con un contenido de impurezas menor al que este cobre tenía cuando se encontraba en el ánodo. Finalmente se obtiene una lámina de cobre de pureza mayor al 99% (Bard, 2013) y las impurezas se procesan con métodos hidrometalúrgicos.

La principal ventaja de este proceso es que produce metales de pureza superior al 99%. La desventaja de este proceso es que se utiliza prácticamente sólo para refinar cobre con metales preciosos.

### **Hidrometalurgia**

Este conjunto de técnicas se basan en trabajar sales metálicas en disolución acuosa para efectuar su separación, donde las técnicas más utilizadas son la lixiviación ácida, extracción líquido-líquido y electrodeposito, las cuales se describen a continuación:

**Lixiviación ácida** consiste en disolver un metal o un grupo de metales en ácido. Su objetivo es tener los metales en fase líquida para aplicar una técnica adicional de separación, como una separación líquido-líquido o un electrodeposito.

En el reciclaje de circuitos electrónicos se utilizan varias formas de lixiviación ácida, donde las 3 más usadas de acuerdo con Gabrielle Bard (Bard, 2013) son:

- 1.- Utilizar únicamente agua regia, la cual es una mezcla de ácido nítrico y ácido clorhídrico. Esta mezcla logra disolver prácticamente todos los metales en el circuito que se hallen en su forma metálica, incluyendo a los metales preciosos,

pero sin disolver los metales que se hallen en cerámicos y aleaciones como el acero inoxidable.

2.- Disolver los metales base con ácido nítrico y posteriormente utilizar agua regia para disolver los metales preciosos.

3.-Disolver los metales base usando ácido nítrico y posteriormente disolver los metales preciosos usando tiourea o cianuro de sodio.

La ventaja de este proceso es que se puede tener cierta selectividad, esto significa que es posible disolver algunos metales mientras los otros permanecen en estado sólido.

La desventaja está en que las sustancias que se trabajan son corrosivas y peligrosas para la salud humana, ya que algunas sales contienen metales pesados.

La **extracción líquido-líquido** consiste en extraer un metal "M" de un disolvente "A" (agua en este caso) al ponerlo en contacto con un disolvente "B", el cuál es inmisible con el disolvente "A", pero al estar en contacto ambas fases, el disolvente "B" formará un compuesto con el metal "M". Este compuesto tendrá una preferencia para disolverse en el disolvente "B". De esta forma se aísla el metal "M" de los demás metales que siguen presentes en el disolvente "A", las 2 fases se separan usando un embudo de separación y posteriormente sólo se extrae el metal "M" de la fase "B". También se usa como técnica de concentración.

La **electrodeposición** es la técnica electroquímica que permite obtener un metal a partir de una disolución que contiene una sal iónica del metal mencionado. Esto se logra aplicando una corriente eléctrica a 2 placas (ánodo y cátodo), que se encuentran dentro de la disolución, pero separadas, para evitar un corto circuito. Para obtener un electrodepósito uniforme y con la composición deseada se debe tener una disolución cuya concentración de metales sea adecuada, así como controlar la densidad de corriente (en  $A/m^2$ ) y la diferencia de potencial (voltaje, medido en volts). Cabe mencionar que tanto la diferencia de potencial como la densidad de corriente están en función de la concentración de los iones en la disolución, temperatura y acidez de la disolución. La diferencia de potencial de la reacción depende principalmente del metal en cuestión y de la reacción que se esté llevando a cabo, si el metal tiene distintas reacciones.

La ventaja de esta técnica es que en muchas ocasiones se pueden depositar los metales de forma selectiva.

La desventaja es que si los potenciales redox de 2 o más metales es similar, El depósito dejará de ser selectivo.

## Procesamiento biometalúrgico

Este proceso de separación se basa principalmente en la interacción entre un microorganismo y un metal, donde el microorganismo utiliza algún metal en específico en su proceso metabólico. En esta interacción pueden ocurrir reacciones de absorción, de óxido-reducción y de precipitación de sulfuros, donde no necesariamente ocurren todas estas reacciones ni en ese orden. Una vez que los microorganismos han asimilado suficiente material, Los metales a recuperar son lixiviados de los sólidos para después retirarlos de las bacterias.

La ventaja de esta técnica es que se tiene una colonia de microorganismos con afinidad hacia 1 solo elemento metálico, es decir que se tiene la selectividad más alta de las técnicas mencionadas anteriormente.

La desventaja de este método es que el proceso es sumamente lento y una extracción puede tardar varios meses (Bard, 2013), por lo que no es una técnica muy usada en la industria.

## Utilización de estas tecnologías en la industria

Se sabe que el 95% del desperdicio reciclado en China utiliza procedimientos que no cumplen las regulaciones ambientales. Se estima (porque no hay estadísticas sobre procedimientos ilegales) que la mayoría se recicla con lixiviaciones ácidas, cuyo desperdicio no es manejado adecuadamente y esto ha causado la contaminación del 70% de los mantos acuíferos de China (Fundación UNAM, 2014).

Esto se debe a que muchos países desarrollados exportan su desperdicio electrónico a China. Y a su vez, esto es causado porque la mano de obra en países como Estados Unidos o Alemania es más costosa que en China y esta aún es necesaria para clasificar este desperdicio, de acuerdo con la EPA (Environmental Protection Agency) de Estados Unidos.

También hay plantas de reciclaje que cumplen con las normas ambientales de su país, como es el caso de Japón, donde se utiliza la calcinación combinada con convertidores catalíticos. Esto es para recuperar los metales en los circuitos sin emitir dioxinas y al mismo tiempo producir energía eléctrica con los compuestos orgánicos incinerados. Por tal razón, Japón prefiere usar pirometalurgia para reciclar este tipo de desperdicio. Esto de acuerdo con **(Global Recyclers Ltd, 2015)(1)**.

(1)<https://www.youtube.com/watch?v=z-hSipq13JQ>

En Estados Unidos se encontró que se recicla entre el 13.6 y 26.6% de su desperdicio electrónico y se utilizan tecnologías de lixiviación ácida, electrorrefinación y principalmente pirometalúrgicas, para este país no se menciona la existencia ni el porcentaje de reciclado ilegal (Namias, 2013).

En la comunidad europea se recicla el 35% del desperdicio electrónico, de acuerdo con CWIT (Counter Weee Illegal Trade) Project (**cwitproject, 2013**)(2). Esto es debido a que el desperdicio electrónico se ha reciclado en la Unión Europea desde hace 20 años. Las plantas siguen usando tecnologías basadas en la pirometalurgia, de acuerdo con (**ELG Company, 2017**)(3). También hay empresas como (**stena, 2017**)(4) que recicla computadoras y todo tipo de electrónicos por toda Europa utilizando una combinación de métodos de separación mecánica, lixiviación ácida, electrorrefinación y otras que no menciona con claridad por motivos de propiedad intelectual.

En México existen empresas como Recall México (**recallinternacional, 2017**)(5), la cual se dedica a recolectar teléfonos celulares principalmente y luego los exporta a Hungría para reciclarlos de manera adecuada. También se encuentra REMSA (**reciclaelectronicos, 2017**)(6), empresa que recolecta y recicla plásticos y aluminio, pero no menciona tener una técnica para recuperación de los demás metales. Se revisaron las empresas de nombre INCYCLE (**incycle, 2017**)(7), IMU (**imurecicla, 2017**)(8) y ninguna de las 2 anteriores habla sobre realizar un proceso de reciclaje sustentable, únicamente mencionan la recolección.

## Selección de tecnología

Para el desarrollo de este trabajo de tesis, se decidió buscar una tecnología lo más ecológica posible y que a su vez permitiera recuperar los metales preciosos de forma efectiva.

La primera tecnología que se descartó fue la pirometalurgia, ya que se busca un proceso que trabaje a temperatura cercana a la temperatura ambiente. Por ejemplo, trabajar a una temperatura cercana al punto de fusión de un metal implica un consumo de energía mayor que trabajar a temperatura cercana a la temperatura ambiente (se busca trabajar a temperatura entre 30 y 60 °C).

También es más seguro para el operador de una planta operar a estas temperaturas.

(1)[www.cwitproject.eu/](http://www.cwitproject.eu/), (2) [www.elg.de/home.html](http://www.elg.de/home.html), (3) [www.stena.com/](http://www.stena.com/),

(4)<http://recallinternacional.com/conozca.php>, (5)<http://www.reciclaelectronicos.com/>, (6)[incycle.mx](http://www.incycle.mx)

(7)<https://www.facebook.com/imurecicla>.

También se descartó la biolixiviación debido a que son reacciones que pueden tardar semanas, además de que el laboratorio donde se desarrolla la tesis es un laboratorio de ingeniería que no está orientado a la biotecnología.

La separación propuesta es una secuencia de lixivitaciones ácidas en combinación con electrodeósitos y extracciones líquido-líquido. Esta selección se debe a que después de lixiviar un metal deseado es posible recuperar el metal en forma metálica y también el ácido por medio de un electrodeósito, esto nos permite reutilizar las sustancias del proceso. El criterio para incluir la extracción líquido-líquido también se basa en la posibilidad de reutilizar los reactivos.

La utilización de una separación mecánica no se descarta. La propuesta es que se utilice una separación mecánica con los residuos del tratamiento químico, es decir, que primero se recuperan los metales de valor con métodos químicos y posteriormente se realice una separación mecánica del resto. La separación mecánica sólo separará lo que los ácidos no hayan podido disolver, por ejemplo la fibra de vidrio, cerámicos y acero inoxidable. Se propone que la separación mecánica se realice después del tratamiento químico debido a que si ésta es realizada directamente sobre el circuito electrónico se observa que los metales preciosos quedan distribuidos en todas las fracciones (Massimo Delfini, 2011). Tener los metales preciosos dispersos no permite recuperarlos de manera adecuada, por esta razón es más adecuado utilizar esta separación después de haber recuperado los metales de mayor valor, por ejemplo, oro y platino.

## Métodos de análisis

A partir de la sección anterior se sabe que las técnicas de separación elegidas producirán muestras sólidas (metálicas generalmente) y disoluciones acuosas. Por esta razón las técnicas elegidas para conocer los elementos y concentraciones de las muestras fueron espectroscopia de emisión atómica de plasma acoplado inductivamente (ICP óptico) y microscopía electrónica de barrido (SEM) acoplada con Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS).

La **microscopía electrónica de barrido** (SEM) acoplada con Espectroscopía de dispersión de rayos X (EDS) consiste en proyectar electrones contra la muestra y dotar estos electrones con suficiente energía cinética para que la colisión contra los electrones en los átomos de la muestra produzcan rayos X. Debido a que cada átomo tiene rayos X característicos ( $K_{\alpha}$ ,  $K_{\beta}$ ,  $K_{\gamma}$ ) es posible detectarlos y así identificar el elemento del que provienen. Por tal razón esta técnica nos indicará el análisis elemental y la concentración de las muestras sólidas. Esta técnica también detecta los electrones secundarios que provienen de la muestra, los cuales sirven para realizar un análisis topográfico de la misma. Lo anterior permite



caracterizar el tamaño y forma de los granos, así como otras propiedades de la muestra, que no son objeto de estudio de esta tesis.

La técnica de espectroscopia de emision atomica de plasma acoplado inductivamente (**ICP óptico**) sirve para determinar la concentración de un elemento en una disolución. Esta técnica sólo funciona cuando la concentración de un elemento se encuentra entre cero y mil partes por millón (ppm) (Solis, 2015), por lo que las muestras se deben diluir en ocasiones. La forma en la que se obtiene la medición es nebulizando la muestra con gas argón, luego se induce una corriente eléctrica en la mezcla que produce una ionización de la misma. El gas ionizado forma un plasma, esto hace que los átomos de la muestra estén excitados y emitan luz al regresar al estado basal. Esta luz tiene una longitud de onda específica para cada elemento de la tabla periódica (no necesariamente rayos X). En este caso se tienen longitudes de onda desde el espectro infrarrojo hasta el ultravioleta, donde la cantidad de fotones capturados nos indica la concentración del elemento y la longitud de onda nos indica el elemento del que procede (Solis, 2015). Una vez que el detector recibe la luz se amplifica la señal y esta es procesada por una computadora, la cual interpretará los datos y permitirá obtener los resultados en unidades de mg/L.

## Objetivos

- ✓ Determinar los metales presentes en los desperdicios electrónicos y proponer la manera más adecuada de extraerlos. En este trabajo nos centraremos en las tarjetas electrónicas, sin incluir extracción de plásticos y otros materiales presentes.
- ✓ Establecer las sustancias y cantidades adecuadas para extraer los distintos metales.
- ✓ Establecer los metales presentes en cada etapa de la extracción.
- ✓ Proponer una secuencia de extracción una vez hallados los agentes extractantes.
- ✓ Determinar la calidad de los metales extraídos.

## Hipótesis

Existe una secuencia de extracciones ácidas de distinto potencial redox y así tener varias disoluciones separadas, con 5 ó 6 metales cada una. De esta forma se puede tratar cada disolución por separado. También es posible hallar técnicas para extraer los metales más relevantes de cada disolución utilizando extractantes orgánicos, extracciones líquido-líquido y técnicas electroquímicas.

## Metodología de trabajo

El primer paso para iniciar la separación fue identificar los metales y proporciones aproximadas por medio de la literatura. Tomando la literatura (Pelcastre, 2008), (Massimo Delfini, 2011) como referencia, se encontraron los metales que podrían estar presentes en el desperdicio. Así mismo, se encontró que los metales presentes tienen una gran variación en su potencial redox, por lo que es posible hacer una tabla de reacciones y sus respectivos potenciales redox. Esto tiene la finalidad de identificar los oxidantes que puedan separar esta mezcla de metales y definir los metales que podrán estar presentes en la disolución. En la tabla 1 se muestran los potenciales.

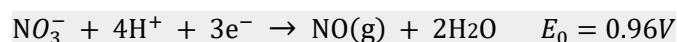
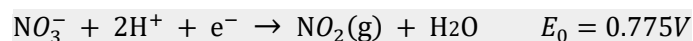
**Tabla 1. Potencial de oxidación de los metales presentes**

Reacción	Potencial (V)
$\text{Li}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Li}$	-3.045
$\text{Y}_3^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Y}$	-2.372
$\text{Pr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Pr}$	-2.353
<b><math>\text{Nd}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Nd}</math></b>	<b>-2.323</b>
$\text{Sm}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sm}$	-2.304
$\text{Gd}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Gd}$	-2.274
$\text{Tb}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Tb}$	-2.28
<b><math>\text{Al}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Al}</math></b>	<b>-1.662</b>
$\text{Mn}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Mn}$	-1.180
<b><math>\text{Cr}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}</math></b>	<b>-0.91</b>
<b><math>\text{Cr}^{3+} + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Cr}</math></b>	<b>-0.744</b>
$\text{Ta}_2\text{O}_5 + 10\text{H}^+ + 10\text{e}^- \rightarrow 2\text{Ta} + 5\text{H}_2\text{O}$	-0.75
<b><math>\text{Fe}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Fe}</math></b>	<b>-0.44</b>
$\text{In}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{In}$	-0.34
$\text{Co}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Co}$	-0.277
<b><math>\text{Ni}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Ni}</math></b>	<b>-0.25</b>
<b><math>\text{Pb}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pb}</math></b>	<b>-0.13</b>
<b><math>\text{SnO} + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{SnO} + \text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>-0.1</b>
<b><math>\text{SnO}_2 + 4\text{H}^+ + 4\text{e}^- \rightarrow \text{SnO} + 2\text{H}_2\text{O}</math></b>	<b>-0.09</b>
$\text{HSbO}_2 + 3\text{H}^+ + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Sb} + 2\text{H}_2\text{O}$	0.152
$\text{SbO}^+ + 2\text{H}^+ + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Sb} + \text{H}_2\text{O}$	0.212
<b><math>\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}</math></b>	<b>0.34</b>
<b><math>(\text{PtCl}_6)^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow (\text{PtCl}_4)^{2-}</math></b>	<b>0.68</b>
<b><math>(\text{PtCl}_4)^{2-} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Pt} + 4\text{Cl}^-</math></b>	<b>0.73</b>
<b><math>\text{Ag}^+ + \text{e}^- \rightarrow \text{Ag}</math></b>	<b>0.799</b>
<b><math>(\text{PdCl}_6)^{2-} + 4\text{e}^- \rightarrow \text{Pd} + 6\text{Cl}^-</math></b>	<b>0.96</b>
<b><math>(\text{AuCl}_4)^- + 3\text{e}^- \rightarrow \text{Au} + 4\text{Cl}^-</math></b>	<b>1.002</b>

En la tabla 1 se señala con negritas las reacciones más relevantes para este trabajo

Una vez que se observa el cambio entre los potenciales de oxidación implica que es posible aplicar distintos oxidantes, que podrán disolver algunos metales sin afectar a los otros, creando una extracción selectiva. Los oxidantes seleccionados para esta tarea son los ácidos clorhídrico, sulfúrico, nítrico y agua regia. Los ácidos clorhídrico y sulfúrico tendrán la reacción de reducción de hidrógeno ( $E_0=0V$ ), es decir las reacciones de ambos ácidos tienen el mismo potencial redox, sin embargo, uno es un ácido monoprótico y el otro es un ácido diprótico. Esto causa que cada uno reaccione distinto con los metales. Por ejemplo, el ácido clorhídrico disuelve el aluminio en cuestión de minutos, mientras que el ácido sulfúrico no lo disuelve de forma visible aunque pasen días.

Algo similar pasa con el hierro, pero en este caso es el ácido sulfúrico quién lo disuelve, mientras que el ácido clorhídrico no aparenta tener reacción. También cabe mencionar que estos ácidos no pueden disolver el cobre de manera cuantitativa, a diferencia del ácido nítrico, donde las reacciones del ión nitrato tienen aproximadamente 1 volt más de diferencia de potencial que la de los ácidos antes mencionados. Debido a que son muchas las reacciones del ión nitrato solo se muestran las más importantes:



Esto causa que este ácido disuelva metales con mayor potencial de oxidación. Para disolver el oro se escogió una mezcla de yodo con yoduro de potasio, ya que esta mezcla permite formar un compuesto de coordinación que disuelve al oro de manera selectiva (Biserka Lucheva, 2016).

Por último, se utilizó agua regia porque el ácido clorhídrico disuelve óxidos y forma compuestos de coordinación con menor potencial redox, que son más sencillos de oxidar. Al adicionarse ácido nítrico se aumenta el potencial de oxidación y es por esta razón que esta mezcla se utiliza para disolver metales preciosos (M.J. Nicol, 1984).

En éste trabajo se busca aplicar cada extracción ácida en secuencia y con etapas de enjuague entre cada extracción ácida. Éstas se aplicarán en orden ascendente en su capacidad de oxidación (se aclara que en la tabla únicamente se seleccionaron los elementos más relevantes, por lo que un circuito electrónico contiene más metales que los expresados ahí).

Se espera que en cada etapa de extracción se encuentren metales distintos. Por lo anterior el problema de separar aproximadamente 30 metales se reduce a 5 fracciones, en las que se espera hallar 7 u 8 metales relevantes (en cada fracción). También se hallarán trazas de otros metales sin tanto valor económico.

El segundo paso fue hallar la cantidad y concentración de cada ácido necesaria para realizar cada etapa de la extracción, por lo que se identificaron las proporciones de los

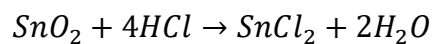
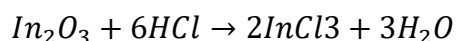
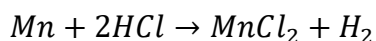
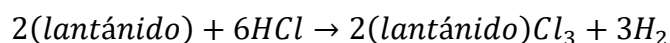
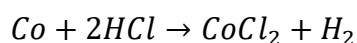
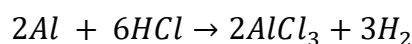
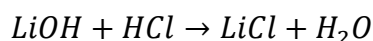
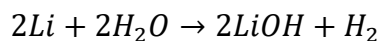
metales presentes. A continuación, se anexa la tabla 2 con los metales que se espera sean más abundantes en cada fracción.

**Tabla 2. Agente oxidante y metal más abundante esperado en cada etapa de extracción**

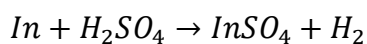
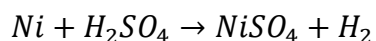
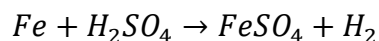
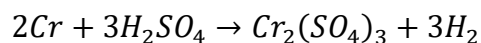
Etapa de extracción	Metal más abundante esperado
1.-HCl	Aluminio
2.-H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Hierro + Níquel
3.-HNO <sub>3</sub>	Cobre
4.- I <sub>2</sub> + I <sup>-</sup>	Oro
4.-Agua Regia	Restos de oro y otros metales

Ya que es importante estimar el estado de oxidación que tendrá cada metal para separarlo, se realizó una lista donde se muestran las reacciones esperadas en cada etapa de extracción:

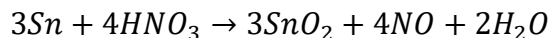
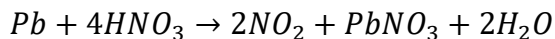
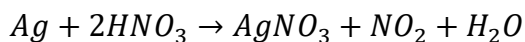
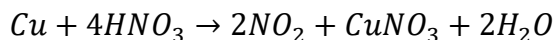
Reacciones en HCl,



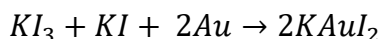
Reacciones en H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>



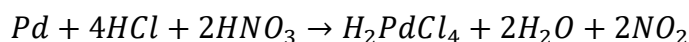
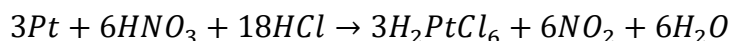
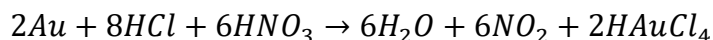
Reacciones en  $\text{HNO}_3$



Reacciones en yodo yoduro:



Reacciones en agua regia,



Conociendo la información anterior se hicieron pruebas que determinarán la cantidad de ácido más conveniente para usarse en un circuito electrónico, cuya metodología se describe a continuación.

## Pruebas previas

Antes de disolver un circuito de celular, se disolvieron los metales que predominarán en cada disolución. A continuación se presenta el procedimiento que permitió hallar las condiciones para disolver un circuito.

1.-Se disolvió un trozo de Aluminio en un vaso de precipitados, usando 25 mL de HCl a concentraciones 0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5 M partiendo del reactivo analítico HCl al 37% de concentración en masa, marca Merck. Se usaron trozos de aluminio de tamaño uniforme para que en cada prueba se tuvieran condiciones similares de transferencia de masa. También se hizo esta prueba a temperatura ambiente y a una temperatura de 55°C. Se pesó el trozo de aluminio (cada 5 min) para ver el comportamiento de la reacción en función del tiempo.

2.-Se disolvió un trozo de hierro en un vaso de precipitados, usando 25 mL de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a concentraciones 0.5, 1, 1.5, 2 y 2.5 M, partiendo del reactivo analítico

$H_2SO_4$  98% masa de marca J.T.BAKER. Se usaron trozos de hierro de tamaño uniforme para tener condiciones de transferencia de masa similares. También se hizo la prueba a temperatura ambiente y a una temperatura de 55°C. El trozo de hierro fue pesado cada 5 minutos para observar su comportamiento en función del tiempo.

3.-Se disolvió un trozo de cobre en un vaso de precipitados, usando 25 mL de  $HNO_3$  a concentraciones 1,2, 3, 4 y 5 M, partiendo del reactivo analítico  $HNO_3$  65.3% masa marca J.T.BAKER. Al igual que en las pruebas anteriores se usaron trozos de cobre de tamaño uniforme para tener condiciones de transferencia de masa similares. Se realizó la prueba a temperatura ambiente y de 55°C.

4.- La cantidad de agua regia sólo fue estimada basándose en que la muestra sólida debe estar sumergida completamente en agua regia, ya que no se dispone de oro metálico para realizar las pruebas correspondientes. Por tal razón se propusieron 115 mL/100g de muestra, normalmente el agua regia se utiliza en estequiometría 4 moles de HCl por cada mol de  $HNO_3$ , sin embargo, se escogió una estequiometría 3:1 para tener oxidante en exceso y garantizar que la extracción sea lo más completa posible. La mezcla se realizó partiendo de los reactivos analíticos HCl y  $HNO_3$  de marca MERCK y J.T.BAKER, respectivamente.

Posteriormente, se estimó la cantidad necesaria del ácido que sería usada en cada etapa de extracción. Para ello, se tomó de la tabla 3 el porcentaje máximo de cada metal más abundante esperado en una muestra de un circuito integrado y se adicionó un exceso de 10% para garantizar que se disolviera todo el metal de la muestra. Se aclara que en las pruebas previas no se utilizó la extracción con yodo ya que no se disponía de una muestra de oro metálico que permitiera averiguar la cantidad de yodo/yoduro necesaria para extraer el mismo, por lo tanto únicamente se hizo un estimado.

La tabla 3 explica las proporciones de ácido que serán utilizadas en cada etapa de extracción durante el procedimiento experimental.

**Tabla 3. Porcentaje de metal en un circuito electrónico, extractante y cantidad usada, así como la concentración necesaria.**

Etapa Extracción	%/Metal Presente en el circuito (teórico)	Cantidad usada(mL)/100g muestra	Concentración escogida(mol/L)
HCl	17%aluminio	1450	2
$H_2SO_4$	10% hierro	300	1.5
$HNO_3$	30% cobre	400	5
Agua Regia	1% oro	115	10M(HCl)/3M( $HNO_3$ )

## Proceso para disolver un circuito electrónico

A continuación se presenta el procedimiento de disolución de un circuito electrónico:

1.-Se pesó una muestra de circuito electrónico de 19.83 gramos usando una balanza analítica (fue escogida una muestra pequeña ya que únicamente se desea averiguar la efectividad y selectividad de la secuencia de extracción propuesta. También las proporciones y los metales hallados en cada etapa de extracción). Es importante señalar que los circuitos tuvieron que incinerarse, debido a que no se cuenta con el equipo adecuado para triturarlo. sin embargo es posible hacer estas pruebas sin necesidad de incinerar si se tritura correctamente.

2.-Se colocó la muestra en un vaso de precipitados de 500 mL, se adicionaron 290 mL de HCl 2M a una temperatura de aproximadamente 55°C, ya que en las pruebas previas se observó que la rapidez de reacción se incrementa si se eleva la temperatura. La reacción a temperatura ambiente toma 100 minutos en consumir 60% del ácido, mientras que a 55°C se consume la misma cantidad de ácido en 25 minutos. Se escogió un tiempo de extracción de 3 horas ya que éste es el tiempo en que la prueba anterior (realizada únicamente con HCl y aluminio) mostraba que la concentración no cambiaba en función del tiempo.



**Figura 3. Muestra de desperdicio electrónico filtrada después de la primera extracción**

3.- Una vez transcurrido el tiempo necesario se filtró la mezcla usando filtrado al vacío con papel filtro y un matraz kitasato (figura 3). Posteriormente, se realizaron 3 lavados, agregando 15 mL de agua desionizada en cada lavado. El objetivo de esto es minimizar la cantidad de iones metálicos y HCl que permanezcan en la parte sólida y no contaminar la próxima disolución que entrará en contacto con la muestra.

4.-Una vez que la muestra sólida se encuentra seca, se retiró del papel filtro y se colocó en un vaso de precipitados de 200 mL. Posteriormente se adicionaron 60 mL de  $H_2SO_4$  1.5 M a una temperatura de  $55^\circ C$ . La duración de la prueba fue de 2 horas y a partir de este lapso la concentración permanece constante según las pruebas anteriores (prueba de  $H_2SO_4$  con hierro únicamente).

5.-Después de 2 horas se filtró la mezcla usando filtración al vacío de la misma forma en la que se hizo la filtración anterior, con la diferencia de que esta vez se hicieron 3 lavados con 5 mL de agua desionizada, cuidando que no queden rastros de ácido sulfúrico y trazas de iones metálicos. Esto tiene el objetivo de no afectar la medición de los metales de la siguiente etapa de extracción.

6.-Se retiró la muestra sólida del papel filtro y se puso en un vaso de precipitados de 150 mL y se adicionaron 100 mL de  $HNO_3$  5 M a una temperatura de  $55^\circ C$ . Para este caso el tiempo de extracción fue de 40 minutos, de acuerdo a la prueba realizada únicamente con cobre y  $HNO_3$ .

7.- Una vez transcurrido este tiempo se filtró la mezcla utilizando un embudo Gooch de vidrio sinterizado. Esto se debe a que la mezcla resultante contiene una gran cantidad de ácido nítrico residual y puede destruir un filtro de papel. La filtración fue realizada por gravedad y fue necesario esperar un tiempo de 6 horas para recuperar el residuo sólido suficientemente seco. Posteriormente, se hicieron 3 lavados con agua desionizada de 10 mL cada uno, tratando de que no queden restos de iones y ácido en los residuos sólidos para no afectar la medición que se realizará con el agua regia.

8.- Se colocó el residuo sólido en un vaso de precipitados de 50 mL utilizando 30 mL de agua regia 10 M (HCl) / 3 M ( $HNO_3$ ), se utilizó un exceso de agua regia, ya que los sólidos no quedaban cubiertos de agua regia. Después se calentó la mezcla a  $55^\circ C$  con un tiempo de extracción de 5 horas. Este exceso de tiempo se debe a que en esta etapa se extraen los metales preciosos y se busca maximizar la extracción. También cabe señalar que no se tenían datos previos y hubo que suponer el tiempo de extracción. La estimación del tiempo se hizo en base a las pruebas anteriores.

9.-Una vez transcurrido el tiempo de extracción se filtró la mezcla usando un embudo Gooch de vidrio sinterizado, ya que el agua regia que permanezca en la mezcla es capaz de destruir un papel de filtrado ordinario. El tiempo de filtrado fue de 6 horas para obtener un residuo suficientemente seco, se realizaron 3 lavados usando 8 mL de agua desionizada cada uno.





**Figura 4. Muestras obtenidas después de realizar las 4 extracciones**

10.- A partir de las 4 disoluciones (figura 4), se extrajo una muestra de cada una y se diluyó. Esto es debido a que la concentración del metal más abundante en cada muestra debe estar entre 0 y 1000 partes por millón (ppm). Esta concentración está dentro de los límites de detección del instrumento de medición. Para esta prueba se utilizó plasma de acoplamiento inductivo (ICP) óptico. También se guardó una muestra de cada ácido usado en la extracción y estas se enviaron como blanco analítico. En la tabla 4 se muestran los factores de dilución.

**Tabla 4. Diluciones hechas a las 4 muestras (los blancos analíticos de cada matriz fueron diluidos con el mismo factor).**

Extracción	Metal más abundante	Factor de dilución
HCl	Aluminio	1:1
$H_2SO_4$	Hierro	1:50
$HNO_3$	Cobre	1:100
Agua regia	Oro	1:50

Durante esta prueba no se hizo la etapa de extracción con yodo yodurado ya que el análisis del agua regia nos mostraría la cantidad de oro presente en el circuito y así se minimizó la cantidad de pruebas realizadas.

## Resultado de los análisis previos

En la tabla 5 se muestra el contenido de las disoluciones y la concentración de los metales. Como se observa, aparecen metales que predecía la tabla 2, como el cobre y el hierro. Sin embargo hay trazas de metales que no se esperaban encontrar, los cuales se analizarán con más detalle en el análisis de resultados.

**Tabla 5. Disoluciones y su contenido (unidades de concentración en mg/L)**

Elemento/Medio	HCl	H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	HNO <sub>3</sub>	Agua regia
Cr	7.230	112.600	3.573	653.200
Cu	334.100	97.590	1474.000	0
Dy	1.189	0.349	1.138	2.630
Er	28.060	59.160	8.906	336.000
Ce	0.525	0.804	0.140	6.441
Eu	0.032	0.144	0.019	0.562
Co	334.100	97.590	1474.000	0
Au	0	0	0	24.950
Fe	71.320	1189	334	1087
Gd	0.102	0	0	0
Ge	2.829	2.516	5.943	12.22
Hf	0.443	8.723	1.003	24.260
La	0.084	0	0.113	0
Mg	18.95	59.38	4.347	24.01
Mn	53.030	51.35	16.76	138.8
Mo	0.257	1.604	0.068	19.29
Nd	0	4.020	0	9.631
Ni	27.380	119.600	828.700	909.600
Pb	123	1.654	47.59	39.29
Pd	0	0	22.040	62.78
Pt	0	0	1.027	2.139
Rb	0.026	0.761	1.246	1.162
Sb	0	0.331	0	97.16
Ta	0.458	1.586	0	0.991
Sm	0	0.040	0.004	0
Sn	430.700	441	15.49	1286
Ti	29.43	61.15	10.68	0
Y	0.815	0.419	0.577	6.706
Yb	0.022	0.059	0	0.110
Zn	94.080	48.410	46.700	77.400
Zr	0.513	155.100	3.029	29.58

## Desarrollo de la metodología de extracción de metales

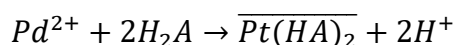
Para extraer los metales se decidió utilizar un sistema simplificado, el cual se muestra en la tabla 6. Para llegar a esta simplificación se identificó el metal más abundante en cada una de las disoluciones, que son hierro en las disoluciones de HCl y  $H_2SO_4$ , cobre en  $HNO_3$ , níquel en el agua regia y oro en la disolución yodo/yoduro. Con esta simplificación es posible enfocarse en separar solo uno o 2 metales de valor económico en cada disolución, es decir que se están ignorando los metales que se encuentran en trazas.

**Tabla 6. Sistemas de disoluciones simplificado**

Disolución	Metales de interés
HCl	Fe
$H_2SO_4$	Fe/lantánidos
$HNO_3$	Cu/Pd/Pt
KI/ $I_2$	Au
Agua regia	Ni

Para separar los metales (Fe, Cu, Ni) de las fases acuosas, se escogió utilizar electroquímica (Gómez, 2011), (Rabah, 2007), (Ren Xiu-Lian, 2012), (Anna KovaLeva), (Yutaka Okinaka, 2010). Esto se debe a que esta técnica únicamente consume energía eléctrica y permite recuperar estos metales dejando en la disolución los metales de mayor valor económico (oro, platino, lantánidos). La técnica escogida para extraer los metales del grupo lantánido es una extracción líquido-líquido con tributil fosfato (TBP) (sin otro disolvente orgánico) y para los metales del grupo platino una extracción líquido-líquido usando diacetildioxima (DMG) disuelta en Cloroformo.

Cabe señalar que DMG también sirve para extraer níquel. Sin embargo, se pierde disolvente orgánico cada que se realiza una extracción líquido-líquido y por tal motivo se escogió extraer este metal con electroquímica. Otro aspecto importante es que únicamente se utilizó este reactivo para extraer metales del grupo platino ya que el coeficiente de repartición (tabla 8) es tan grande que no es posible recuperar estos metales sin quemar la sustancia orgánica:



Se aprecia en la tabla 8 que, aunque el valor de la constante de repartición (Kd) dependa del pH, a ningún valor de acidez es posible recuperar los metales de la fase orgánica y por eso se debe destruir la misma.

En el caso del tributil fosfato se escogió incinerarlo ya que las cantidades presentes de metales del grupo lantánido en la muestra eran muy pequeñas como para poder cuantificarlas fácilmente.

Después de simplificar el sistema se decide aplicar extracciones líquido-líquido (IUPAC), (Crisóstomo, 1995), (Gray, 1965), (V.Praksh, 2014), (Owens, 1967), para separar los metales de mayor valor económico (lantánidos, oro, platino/paladio). En la siguiente tabla 7 se muestra el metal que se desea separar en cada disolución usando este tipo de extracción.

**Tabla 7. Separación ocurrida en la extracción líquido-líquido**

Disolución	Fase orgánica	Fase acuosa
H <sub>2</sub> SO <sub>4</sub>	Lantánidos	Fe
HNO <sub>3</sub>	Pt/Pd	Cu
Agua regia	Au/Eu	Ni/Cr

Una vez que se identificó el metal que se desea extraer en la fase orgánica, se buscó en la literatura extractantes que fueran selectivos a los metales deseados y tuvieran un coeficiente de repartición suficientemente grande como para obtener una separación efectiva (V.Praksh, 2014) (Owens, 1967) (IUPAC). La tabla 8 muestra lo encontrado.

**Tabla 8. Extractantes, metal extraído y reacción de formación del complejo orgánico**

Extractante	Reacción	Metal extraído	Kd
TBP	$H[AuCl_4] + TBP_{(org)} \leftrightarrow [AuCl_4] \cdot TBP_{(org)}$	Au	1000
TBP	$MCl_3 + 3TBP_{(org)} \leftrightarrow MCl_3 \cdot 3TBP_{(org)}$	Eu	0.00971
DMG	$M^{2+} + 2H_2DMG_{(org)} \leftrightarrow M(HDMG)_{2(org)} + 2H^+$	Pt/Pd	$10^{15}$

En la tabla 8, el subíndice (org) indica que esa sustancia se encuentra en fase orgánica, mientras que las sustancias que no tienen subíndice se encuentran en fase acuosa. Las siglas TBP significa tri butil fosfato y DMG hace referencia a la acetildioxima.

## Diagrama de flujo de la metodología experimental

Una vez definidas las principales disoluciones y los metales de interés en cada disolución, se realizan las extracciones orgánicas que se utilizarán en el proceso. Estas extracciones utilizan dimetilglioxima y tributil fosfato. Se agregan como subprocesos a la secuencia de extracción y de esta manera obtener un diagrama de flujo que acople todas estas operaciones unitarias en un orden coherente. Esta secuencia será dividida en 4 etapas para poder expresarlas con mayor claridad. Estas etapas son: etapa HCl, etapa  $H_2SO_4$ , etapa  $HNO_3$ , etapa yodo  $KI/I_2$  y etapa de agua regia. Cada etapa del diagrama de flujo se acompaña con la descripción correspondiente. Se aclara que será omitida la descripción de las extracciones ácidas debido a que fue descrita en la sección “proceso para disolver un circuito electrónico”. También se omite la descripción de los procesos de lavado con agua destilada, filtración de los sólidos y otras etapas que son triviales para explicar la extracción de los metales.

### Etapa de extracción con ácido clorhídrico

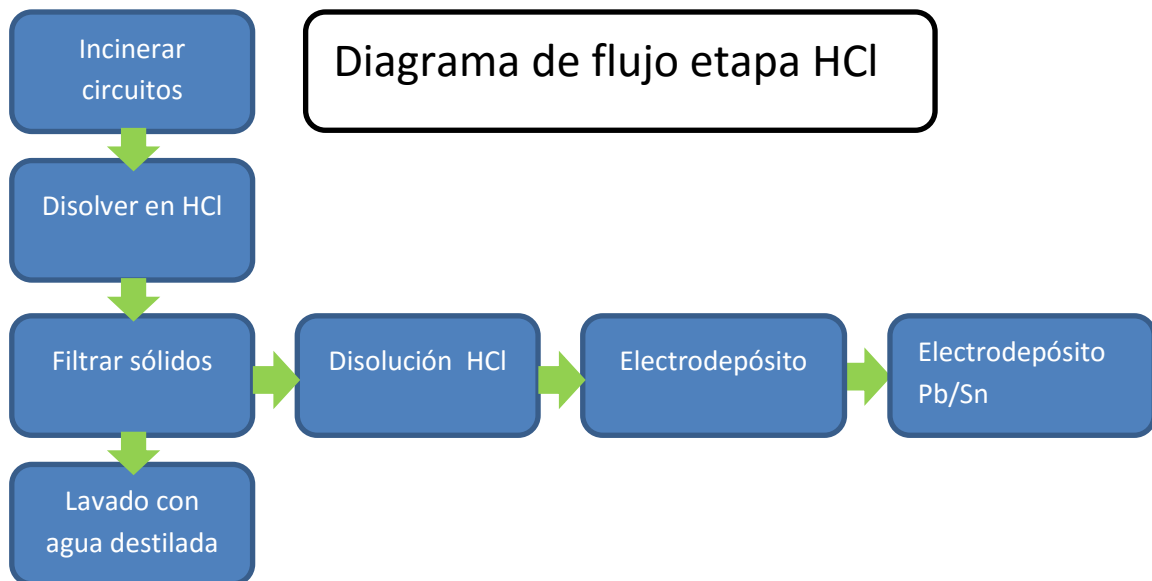
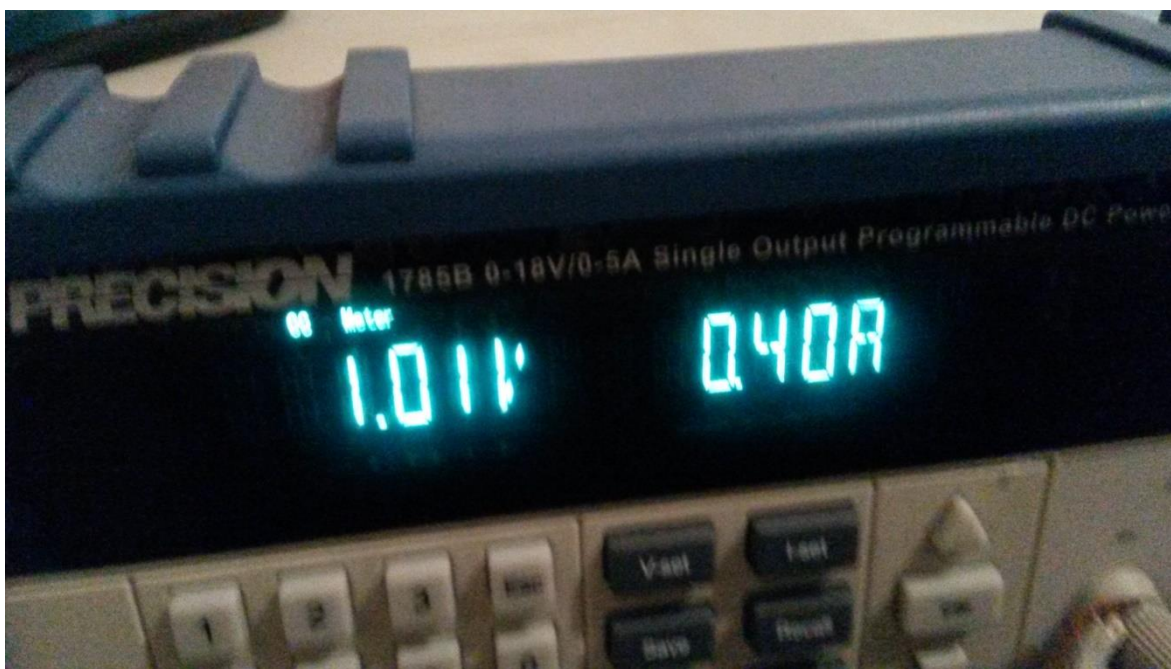


Figura 5. Diagrama de flujo en la etapa del ácido clorhídrico

Se tomó una muestra de 200 mL de la disolución de HCl y se colocó en una celda electroquímica de 250 mL. Posteriormente se introdujeron 2 placas de acero inoxidable de 6 cm x 6.3 cm, en las cuales se aplicó una diferencia de potencial de

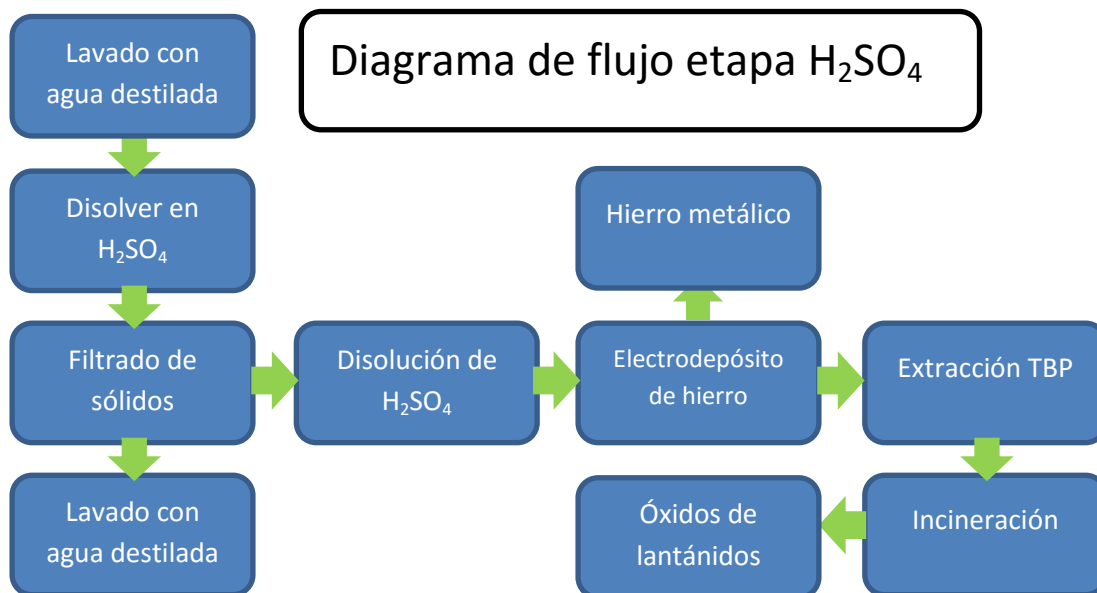
1.01 V y una densidad de corriente de 1 A/dm<sup>2</sup> utilizando una fuente de poder BK PRECISION (figura 6). El pH de la solución fue de 2.8 y la duración del depósito fue de 3 horas. Es importante señalar que la reacción anódica de este y de todos los electrodepósitos de esta tesis se espera que sea la descomposición del agua en oxígeno molecular y el ión H<sup>+</sup>. Una vez realizado el electrodepósito el metal recolectado fue almacenado para llevarlo a a analizar por microscopía electrónica de barrido.



**Figura 6. Potencial y corriente usados en la disolución de HCl**

## Etapa de extracción con ácido sulfúrico

Esta etapa inicia con los circuitos que provienen de la etapa de enjuague y se encuentra libre de HCl. El procedimiento de esta etapa está descrito por la figura 7.



**Figura 7. Diagrama de flujo de la etapa de extracción con ácido sulfúrico**

Se tomó una muestra de 200 mL de la disolución de  $H_2SO_4$  con  $pH = 2.6$  y se colocó en una celda electroquímica de 250 mL. Posteriormente se introdujeron 2 placas de acero inoxidable con una separación de 1 mm entre sí y un área de  $33 \text{ cm}^2$  para cada placa. Se aplicó una diferencia de potencial de 3.19 volts y una densidad de corriente de  $2.87 \text{ A/dm}^2$  (como se ilustra en la figura 8). Debido a que el potencial de óxido-reducción del hierro difiere con el de los metales del grupo lantánido en al menos 2V, se espera depositar únicamente hierro con trazas de algún metal sin gran valor económico. También se aclara que la diferencia de potencial usada parece ser más alta que la de los otros electrodepositos, sin embargo, esta disolución es que tiene mayor interferencia iónica y caída de potencial (debido a los aniones de carga  $2^+$ ). La duración de la prueba fue 1 hora 40 min. Se debe mencionar que los potenciales y densidades de corriente se aproximaron a partir de la literatura (Yutaka Okinaka, 2010), (Owens, 1967).



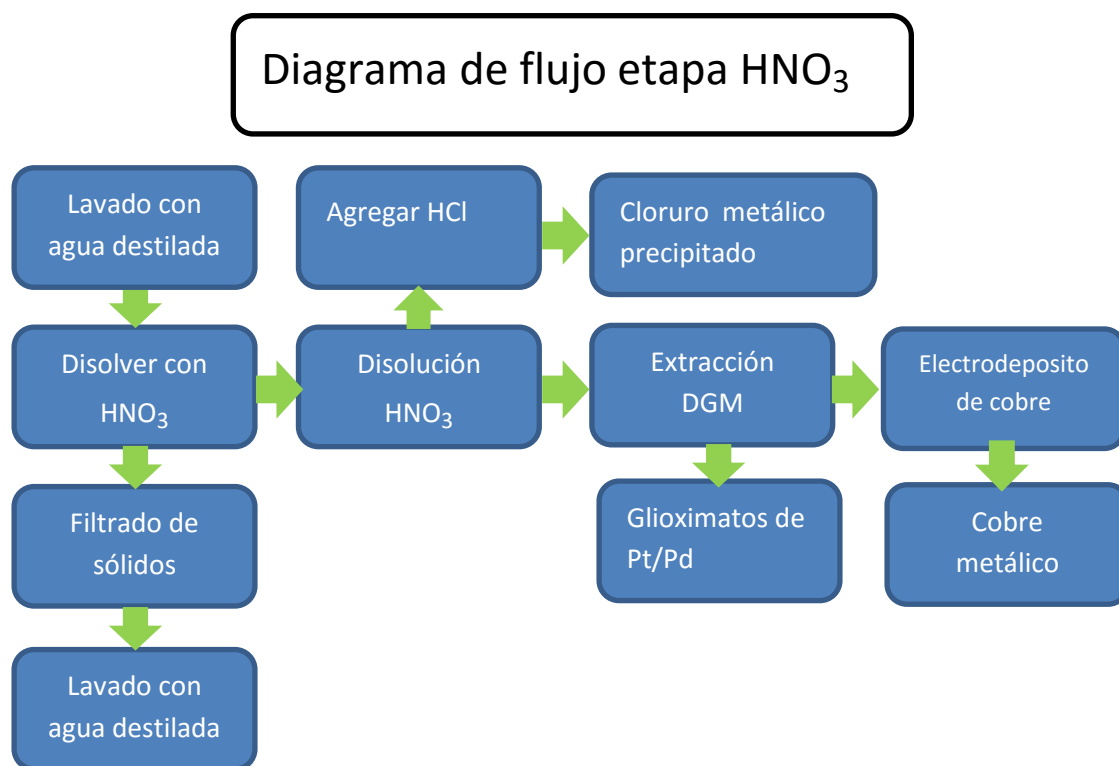
**Figura 8. Potencial y corriente usados en la solución de ácido sulfúrico**

Una vez que se extrajo la mayoría del hierro en la disolución se tomó una muestra de 15 mL, la cual se pone en un vaso de precipitados de 50 mL junto con 15 mL de tributil fosfato de marca Sigma Aldrich. Se agitó la mezcla por medio de una mosca magnética durante 20 minutos. Posteriormente se esperó a que la mezcla se separe en 2 fases nuevamente y luego se incineró el TBP. El electrodepósito y el calcinado fueron recolectados para analizarse con microscopía electrónica de barrido.



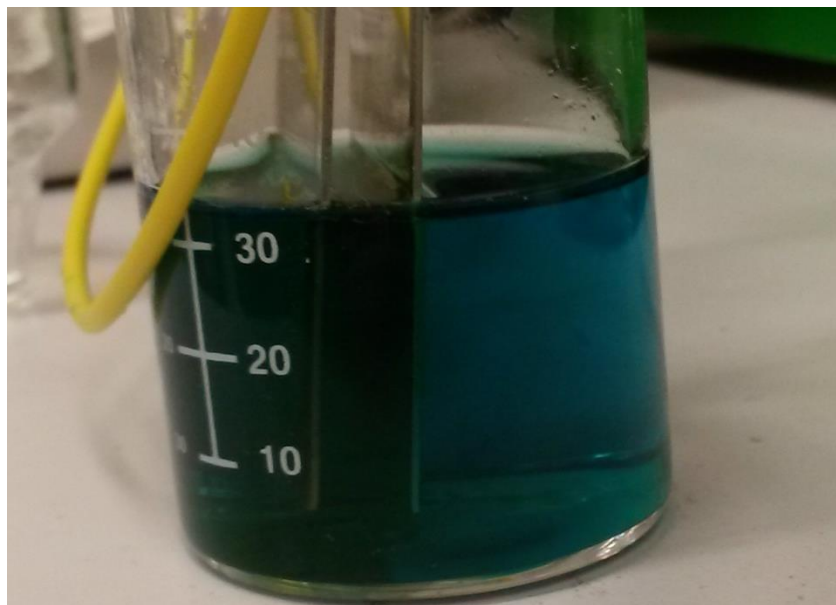
## Etapa de extracción con ácido nítrico

Esta etapa comienza con los circuitos que provienen de la etapa de enjuague con agua destilada y se hallan libres de ácido sulfúrico. El siguiente procedimiento está descrito por la figura 9.



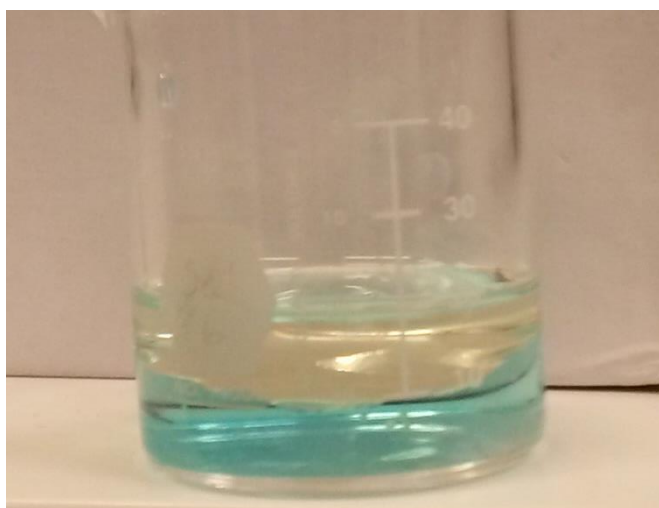
**Figura 9. Diagrama de flujo en la etapa de extracción con ácido nítrico**

Se tomó una muestra de 30 mL con disolución de  $HNO_3$  y se colocó en la celda electroquímica. Se introdujeron 2 placas de acero inoxidable con una separación de 1mm y 4 cm<sup>2</sup> de área superficial. Posteriormente se aplicó una diferencia de potencial de 1.99 volts con una densidad de corriente de 1 A/dm<sup>2</sup>; estos datos se extrajeron de (Jaishree Mathur, 2013), (VHC, 1990), (Bockris, 1998), (Jiri Koryta, 1993). La prueba duró 7 horas. Esto tuvo (Beamish, 2013) el objetivo de extraer la mayoría del cobre ya que el platino, paladio y metales del grupo lantánido no se espera que se depositen. Esto último es debido a que tienen un potencial de óxido-reducción mucho más grande. En la figura 10 se ilustra el procedimiento.



**Figura 10. Electrodeposición de cobre**

Una vez extraído el cobre, se tomó una muestra de 15 mL de esta disolución y se puso en contacto con 15 mL de una disolución de  $\text{CHCl}_3$  y diacetildioxima al 5 %, ambos de marca Sigma Aldrich. La concentración se escogió por ser el límite de solubilidad de la diacetildioxima en cloroformo (Beamish F. , 2013). La razón para escoger esta proporción es que haya un exceso de extractante (la recomendada por (Beamish F. , 2013) es de 2.5:1 mezcla-  $\text{CHCl}_3$  ), ya que desea extraer el paladio de manera efectiva. La prueba duró 20 minutos en agitación y posteriormente se tomó una muestra de 5 mL de la fase acuosa para analizar las concentraciones de los metales. En la figura 11 se ilustra el procedimiento.



**Figura 11. Extracción líquido-líquido**

La mezcla de  $\text{CHCl}_3$  con diacetildioxima fue incinerada en la mufla a una temperatura de  $600\text{ }^\circ\text{C}$  para extraer los metales preciosos por medio de calcinación, como se puede apreciar en la figura 12.



Figura 12. Glioximato de Pt/Pd incinerado

## Etapa de extracción usando yodo/yoduro

Esta inicia con los circuitos que provienen de la etapa de enjuague y están libres de ácido nítrico. Este procedimiento se ilustra en la figura 13.

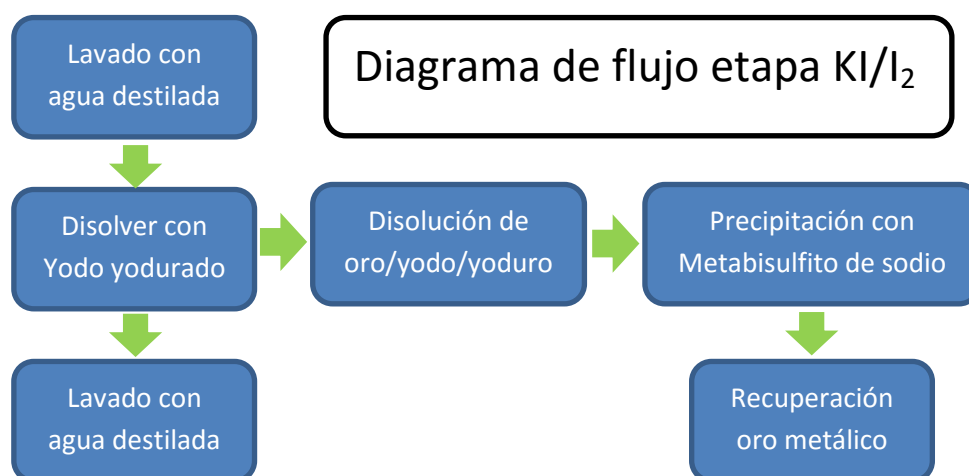
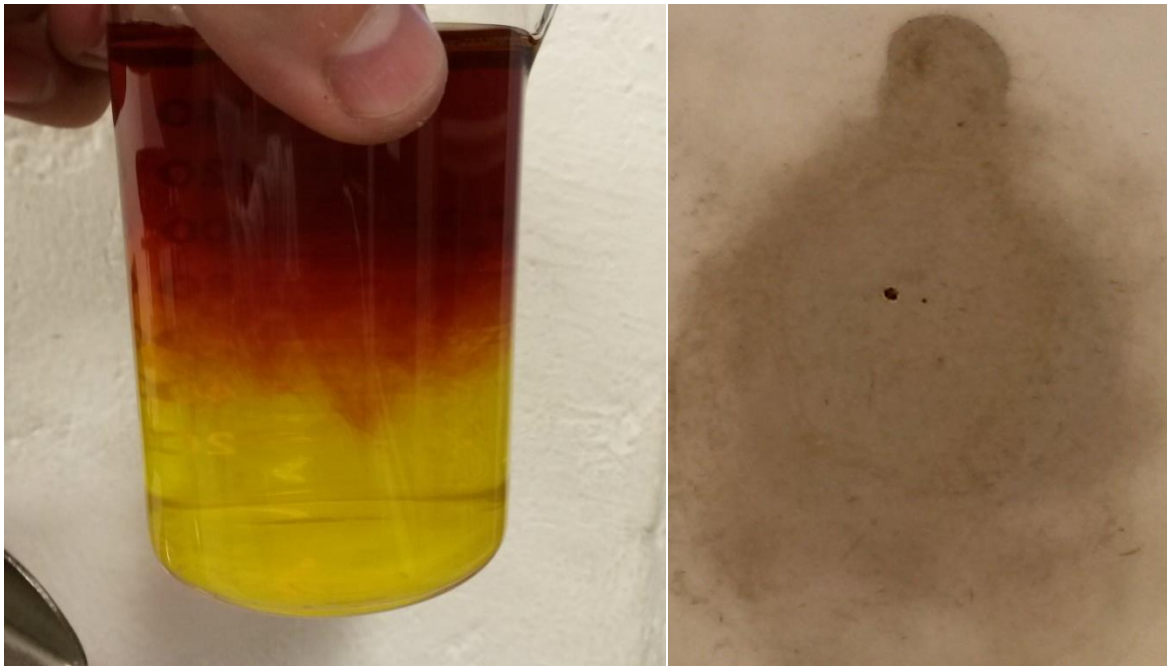


Figura 13. Diagrama de flujo en la etapa de extracción con yodo/yoduro

Se realiza la extracción tomando 100 g de circuitos incinerados y adicionando 150 mL de mezcla formada con  $I_2$  a concentración de 2 g/L y KI a concentración 12 g/L, concentraciones obtenidas de (Biserka Lucheva P. L., 2016). Se colocó en agitación durante 3 horas, posteriormente se recupera la disolución por filtrado.

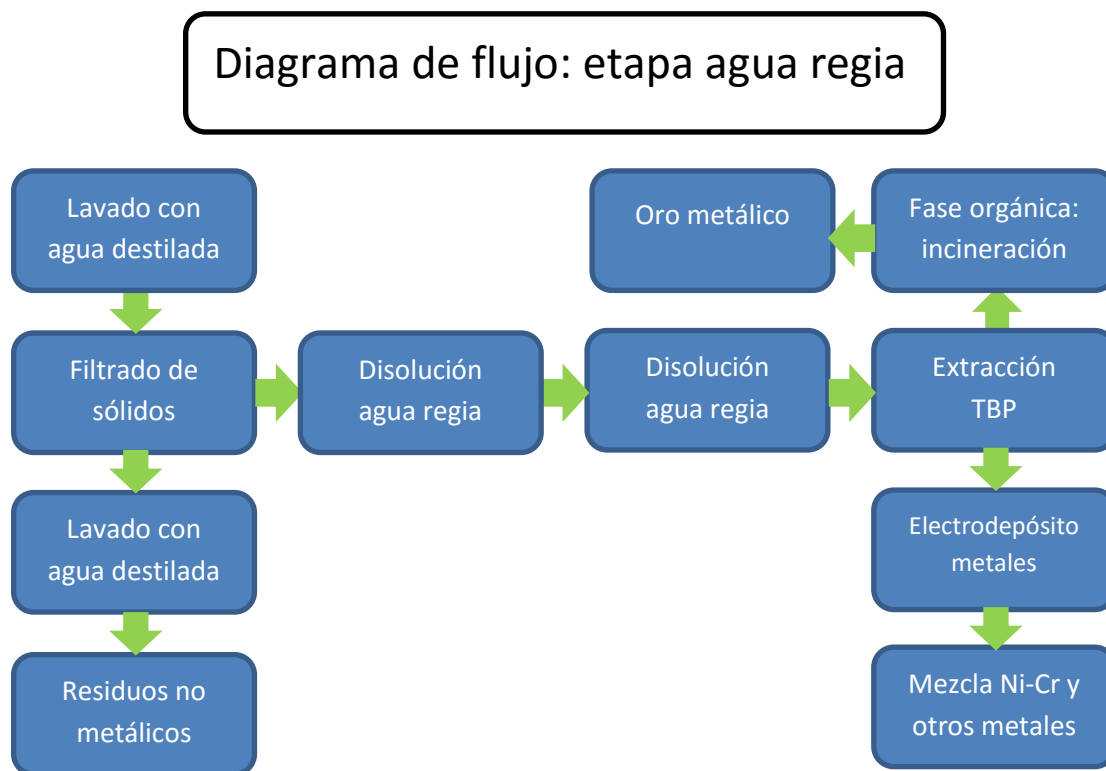
Se agregó a la disolución 0.1 g de metabisulfito de sodio como agente reductor para precipitar los metales presentes, posteriormente se filtra la disolución. En la figura 14 se observa con mayor claridad este procedimiento y el precipitado de oro metálico.



**Figura 14. Solución de yodo mientras precipita el oro/ oro metálico**

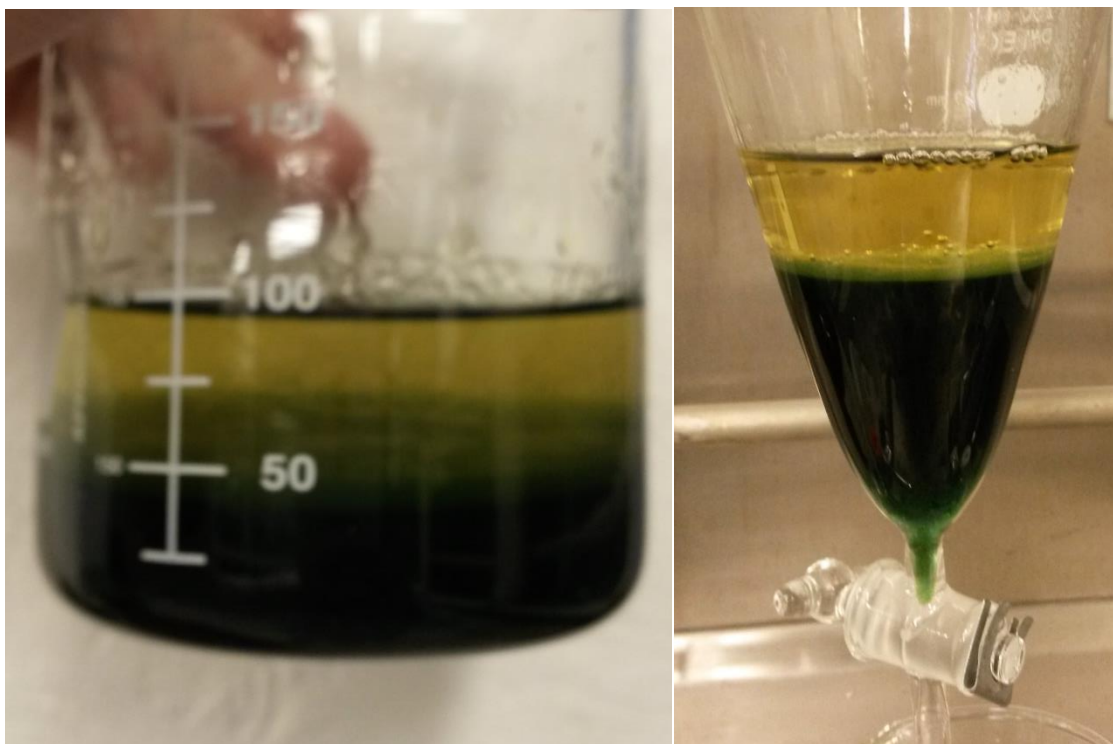
## Etapa de extracción con agua regia

Esta etapa inicia con los circuitos que provienen del lavado con agua destilada y están libres de yodo/yoduro. Este procedimiento se ilustra en la figura 15.



**Figura 15. Diagrama de flujo para la etapa de extracción con agua regia**

Se toman 50 mL de muestra de disolución de agua regia y se ponen en contacto con 50 mL de tri-(n)-butil fosfato en un vaso de precipitados de 250 mL. La muestra duró en agitación 20 min. Posteriormente la fase orgánica se separó con un embudo de separación y se recolecta la fase orgánica. Este procedimiento se ilustra en la figura 16.



**Figura 16. Extracción líquido-líquido de agua regia con TBP**

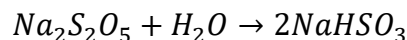
El tri-(n)-butil fosfato se pone en contacto con 50 mL de agua destilada para extraer los metales de la fase orgánica. Esto se ilustra en la figura 17.



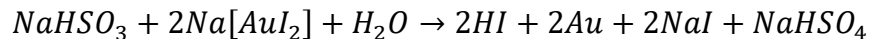
**Figura 17. Extracción inversa TBP-H<sub>2</sub>O**

Se precipitó el oro utilizando 0.1 g de metabisulfito de sodio (SMB) como agente reductor y el precipitado se filtró al vacío para analizarlo utilizando el microscopio electrónico de barrido. A continuación se muestran las reacciones de precipitación:

Reacción de hidrólisis de SMB:



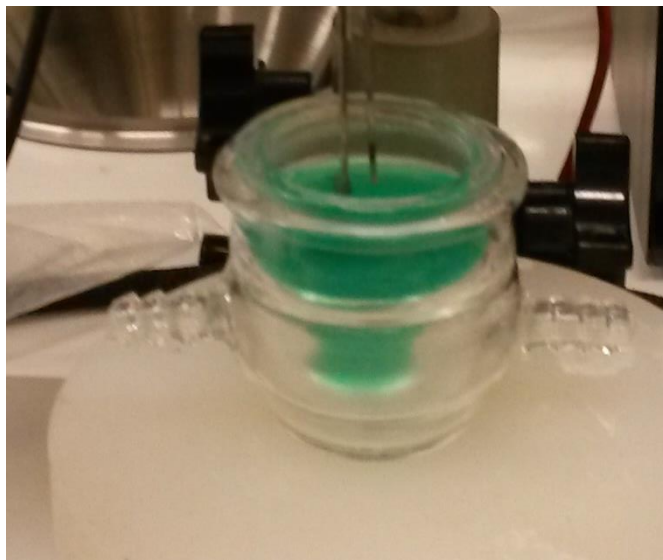
Reacción de reducción de oro:



Se tomó una muestra de 30 mL de la disolución de agua regia y fue colocada en la celda electroquímica de 250 mL. Posteriormente se introdujeron 2 placas de acero inoxidable con un área de un centímetro cuadrado y una separación de 1 mm. Después se aplicó una diferencia de potencial de 0.63 volts y una densidad de corriente de 1 A/dm<sup>2</sup>, como se puede apreciar en la figura 18. La acidez se fijó en pH=3. Estas condiciones de operación se extrajeron de la bibliografía (K.V. Venkateswaran, 1996). La prueba duró 1 hora, con el objetivo de extraer la mayoría del níquel y hierro presentes en la disolución. Cabe mencionar que no importa si estos 2 se obtengan juntos, ya que lo que se busca es aislar a los metales preciosos. Para este caso se conoce que los potenciales de óxido-reducción del oro, platino, paladio y metales del grupo lantánido son mucho mayores a los del hierro y níquel, por lo que se espera que permanezcan en el electrolito. Finalmente el electrodeposición se recolecta y se analiza con microscopía electrónica de barrido. Esta electrodeposición se ilustra en la figura 19.



**Figura 18. Fuente de poder mientras se realiza el electrodepósito de agua regia**



**Figura 19. Celda electroquímica con disolución de agua regia**

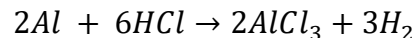
Al analizar los metales obtenidos durante estos procedimientos únicamente se analizó la pureza para verificar la efectividad de las extracciones.



## Resultados y análisis (pruebas previas)

En los objetivos se mostró que se busca hallar una secuencia de separación para los metales presentes en un circuito electrónico. Para ello esta sección analiza el comportamiento de cada ácido y un metal particular, por ejemplo Cobre-  $HNO_3$  a distintas concentraciones y temperaturas.

Desde las primeras pruebas, que se hicieron exclusivamente entre un ácido y el metal que debía disolver en mayor medida (p. ej. la prueba  $HNO_3$  y cobre) se observaron muchas reacciones no esperadas y muchos fenómenos que no se habían considerado en un principio. Un ejemplo de esto es la prueba entre el aluminio y HCl. En el cual, para conocer la conversión de un ácido era necesario calcularla a partir de la cantidad de metal que este era capaz de disolver. Esto se logró pesando el metal antes y después de exponerlo al ácido. Finalmente fue necesario asumir una estequiometría para poder realizar el cálculo. En el caso del aluminio se esperaba una reacción con estequiometría de 3 moles de HCl por cada mol de aluminio, como se observa si se balancea la semirreacción de HCl y aluminio:



Esto significa p. ej., que si se usaba 1L con concentración 3M de HCl no se podría disolver más que un mol de aluminio como máximo, sin embargo, la conversión nunca llega al 100%. Debido a esto se supone una conversión del 70% (valor típico de este tipo de reacción). A continuación se muestra un ejemplo de cálculo utilizando las cantidades descritas anteriormente:

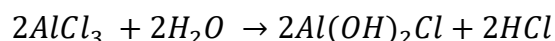
Aluminio (Cantidad inicial- cantidad final) = 0.7 Mol (Al)

$$HCl \text{ consumido} = 0.7 \text{ Mol (Al)} * \frac{3 \text{ Mol (HCl)}}{1 \text{ Mol (Al)}} = 2.1 \text{ Mol HCL}$$

$$X_{HCl} = \frac{3 \text{ Mol (inicial)} - 0.9 \text{ Mol (final)}}{3 \text{ Mol (inicial)}} = 0.7$$

Entonces, la masa disuelta de aluminio no podría exceder 0.7 moles. sin embargo, los datos experimentales sugerían una conversiónes mayores al 100% (por ejemplo, se media 1.2 moles de aluminio disuelto, mientras que teóricamente no se podía disolver más de 1).

Se pensó que el error se debía a una toma de datos mal ejecutada y repitió la prueba con más cuidado, sin embargo, los resultados volvieron a ser similares, entonces se encontró que la causa del error en el cálculo era que la estequiometría del aluminio en HCl que se había propuesto originalmente. Este es un catión ácido y que a pH ácido produce la siguiente reacción (Canham, 2000):



La formación de hidróxido de aluminio hizo que la estequiometría global de la reacción sea de 2:1, por lo que, considerando esta otra estequiometría se calcularon conversiones que se encontraban entre 40-60 %, dependiendo la concentración (de 0.5 a 2.5 M). Esta prueba se puede apreciar en las figuras 21 y 22.

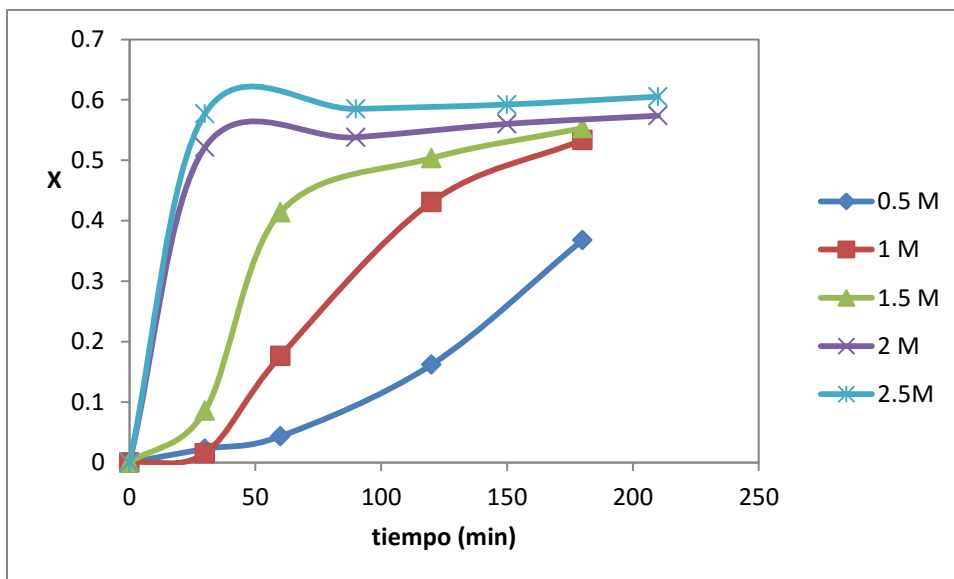
El hidróxido de aluminio puede apreciarse en los vasos de precipitado con mayor concentración de ácido, ya que este compuesto es de color gris oscuro, contrario al cloruro de aluminio, que son cristales prácticamente incoloros, como se aprecia en la figura 20.



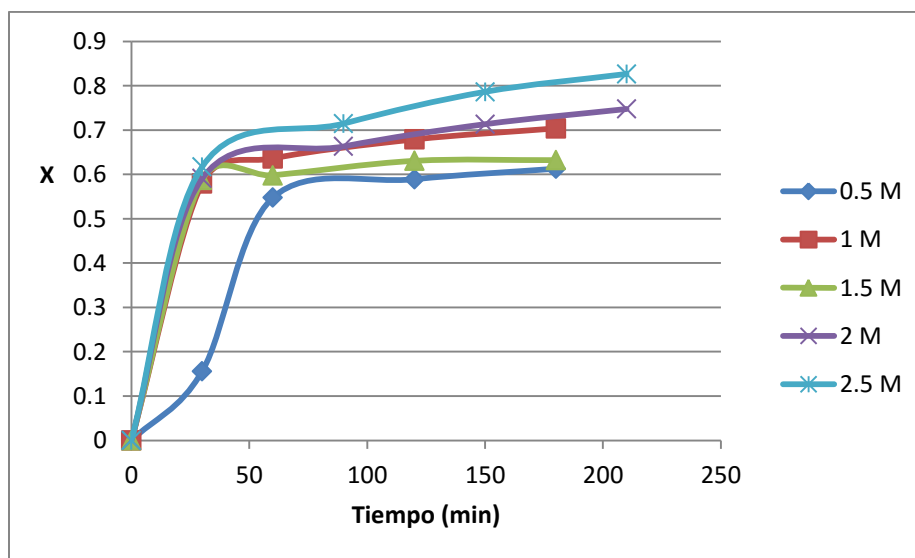
**Figura 20. Aluminio disuelto en ácido clorhídrico a concentraciones de 0.5, 1, 1.5, 2, 2.5M respectivamente y T=55°C**

También se analizaron las distintas tendencias que se pudieron observar durante las pruebas. Por ejemplo, el efecto de la conversión con la concentración de HCl como lo muestran las figuras 21 y 22.

Es importante señalar que las conversiones de los ácidos sulfúrico y nítrico se calcularon con el mismo método, pero asumiendo estequiometrías 1:1 y 4:1 respectivamente.



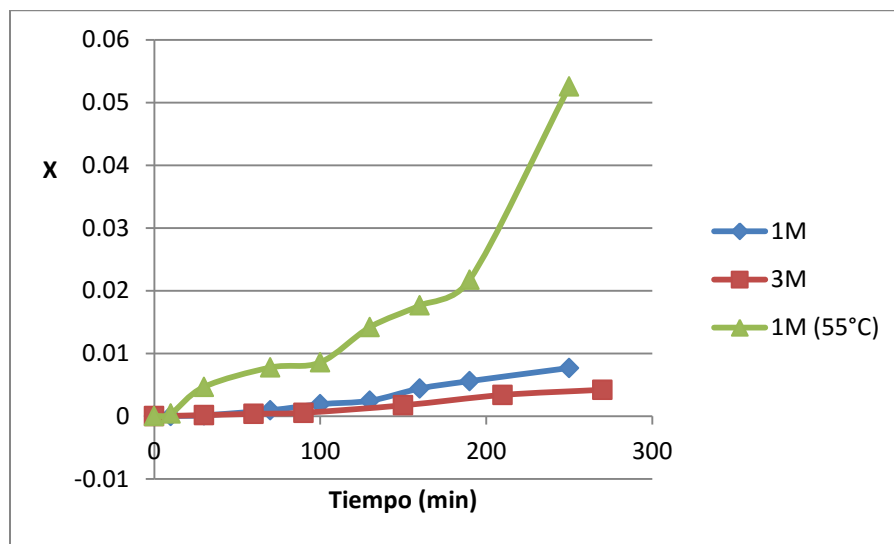
**Figura 21. Aluminio disuelto en HCl, conversión de HCl vs tiempo (Temperatura ambiente)**



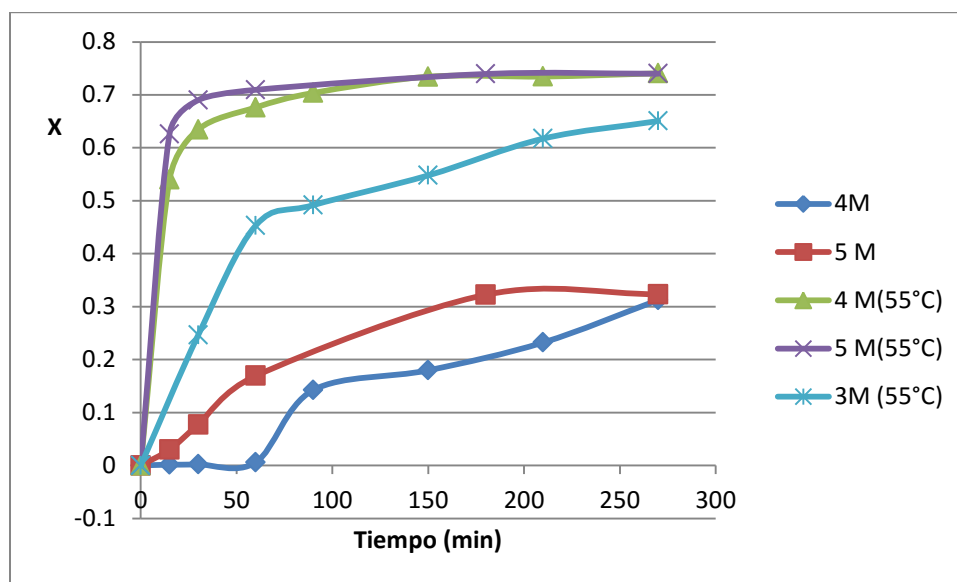
**Figura 22. Aluminio disuelto en HCl, conversión de HCl vs tiempo (T= 55°C)**

En la figura 21 se observa que la conversión máxima cambia hasta un 10% al aumentar la concentración de 1 a 2.5 M. También se puede apreciar que el efecto en la rapidez de reacción cambia notablemente con la concentración sólo cuando se encuentra a temperatura ambiente. Lo anterior significa que al calentar la mezcla a 55°C la rapidez de reacción será similar a cualquier concentración entre 1 y 2.5 M. Es posible notar esto al comparar la figura 21 con la figura 22.

Por otra parte, el comportamiento del  $\text{HNO}_3$  es diferente al del  $\text{HCl}$ , como se puede observar en las figuras 23 y 24.



**Figura 23. Conversión  $\text{HNO}_3$  vs tiempo (Temperatura ambiente y concentraciones bajas)**



**Figura 24. Conversión  $\text{HNO}_3$  vs tiempo (concentraciones altas)**

En el caso del  $\text{HNO}_3$  se ve que el efecto de la concentración en la conversión y la rapidez de reacción es importante. El cambio en estas últimas es de un orden de magnitud. Por tal razón no fue posible poner las concentraciones 1 y 2 molar en una misma gráfica. Por este motivo se compararon la temperatura ambiente

(figura 23) con la temperatura de 55°C (figura 24) en la misma gráfica. El efecto de la concentración en la conversión se observa de manera más visual en la figura 25.



**Figura 25. Prueba  $\text{HNO}_3$  con cobre a distintas concentraciones (Temperatura ambiente)**

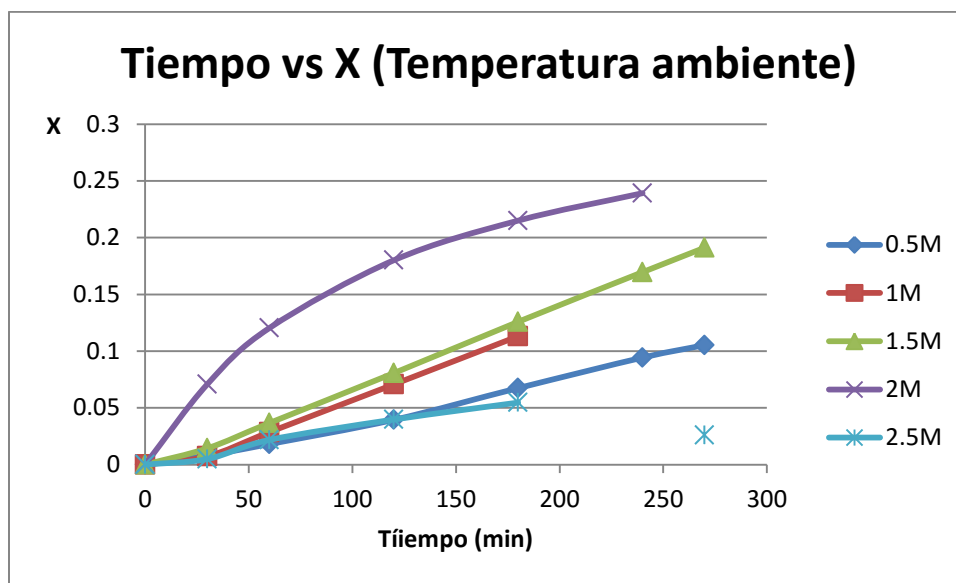
También se observó un inconveniente de usar concentraciones mayores a 5 M. Este fue que el nitrato de cobre precipitaba y por tal razón se utilizó  $\text{HNO}_3$  con concentraciones menores a 5 M para disolver los circuitos de celular.

Por otro lado, se observa en las figuras 23 y 24 que la temperatura también tiene un efecto muy importante en la conversión y en la rapidez de reacción. La influencia de la temperatura es mayor que en los otros ácidos, por ejemplo, en la concentración 3 M se observa que a temperatura ambiente se alcanza una conversión de 0.04 % mientras que a 55°C se tiene una conversión de 65 %. También se observó que 2 pruebas a una misma concentración, pero distinta temperatura, la muestra que se encontraba a mayor temperatura disolvía una masa de metal más grande. Esto se aplicó para todas las concentraciones, como se puede apreciar en la figura 26.

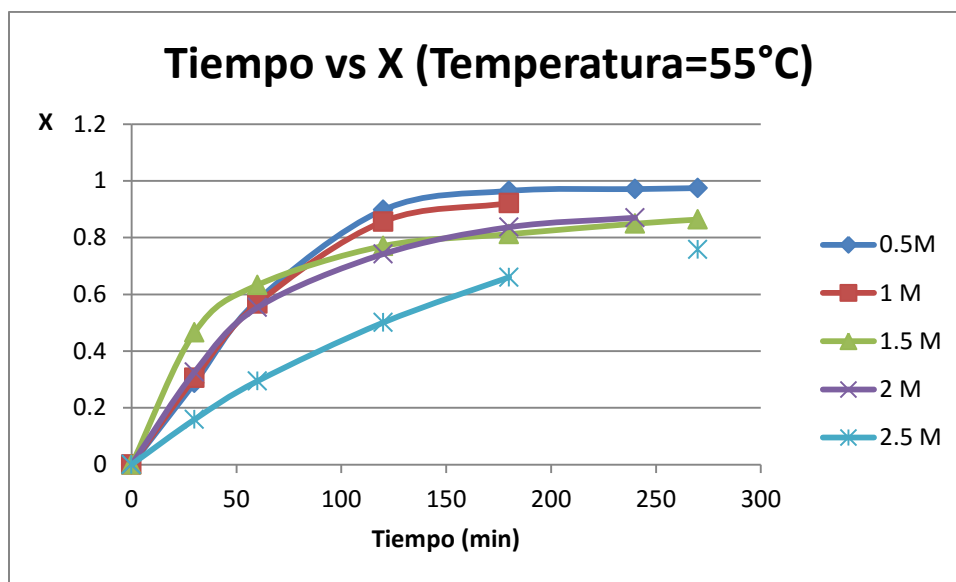


**Figura 26. Prueba  $\text{HNO}_3$  3M con cobre (temperatura ambiente y  $55^\circ\text{C}$ )**

En general, cuando se comparan 2 soluciones de igual concentración pero distinta temperatura se observa un aumento de conversión. Esta tendencia se observa en los otros ácidos. La excepción son las disoluciones de  $\text{H}_2\text{SO}_4$  a temperatura de  $55^\circ\text{C}$  y concentraciones mayores a 1 M. Esto es debido a que el ácido sulfúrico no disocia ambos protones si éste se encuentra demasiado concentrado, ya que la constante de disociación ácida del segundo protón es de  $10^{-2}$  ( $\text{Pka}_2 = 1.99$ ). Esto último significa que el segundo protón se disocia a  $\text{pH} = 2$ .



**Figura 27. Conversión  $\text{H}_2\text{SO}_4$  vs tiempo (Temperatura ambiente)**



**Figura 28. Conversión de H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> vs tiempo (T=55°C)**

También se observó que la rapidez de reacción del H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> no cambia de manera importante al aumentar la concentración, sólo aumentó la rapidez de reacción al aumentar la temperatura. También se observó que la conversión aumenta notablemente con la temperatura si se comparan dos pruebas a la misma concentración.

Otro factor importante para analizar fue la solubilidad de los compuestos, Ya que ésta tuvo un papel importante en las extracciones. Esto se observó principalmente en la prueba hecha con H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> 2.5M y T=55°C, ya que se formaron cristales cuando la mezcla se enfrió a temperatura ambiente, debido a que la cantidad de FeSO<sub>4</sub> excedió su límite de solubilidad. Esto se puede apreciar en la figura 29 y es un indicador de que se necesita usar una concentración de ácido menor a 1 M. De forma similar a lo que se hizo con las disoluciones de HNO<sub>3</sub>.

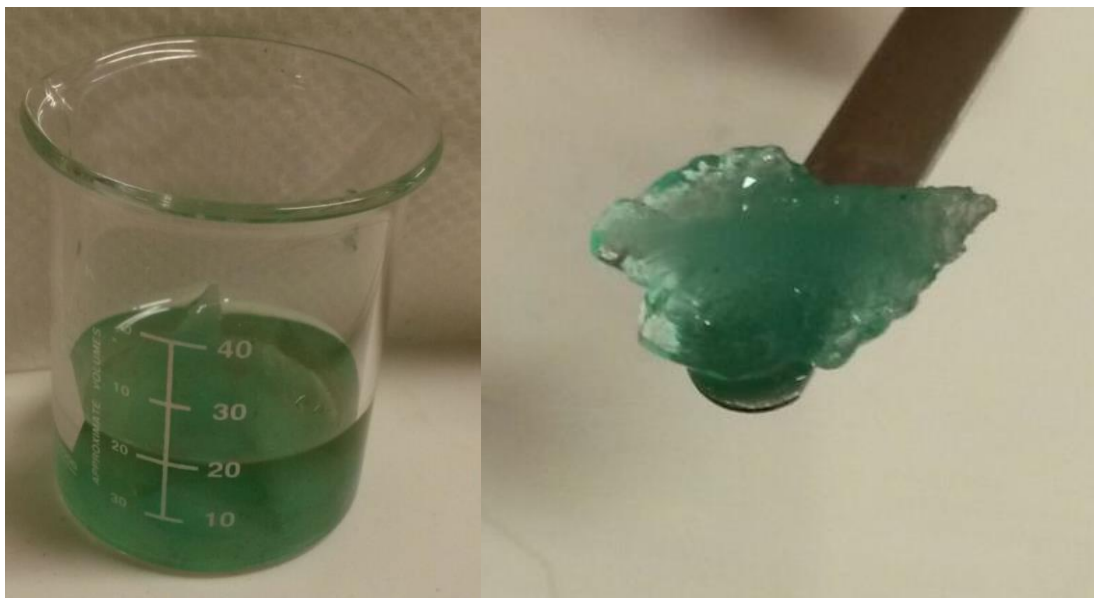


Figura 29. Prueba  $\text{H}_2\text{SO}_4$  2.5M,  $T=55^\circ\text{C}$  y cristales de  $\text{FeSO}_4$  formados

## Comparación de los resultados experimentales con los cálculos

Si se analiza la tabla 5 es posible observar que ésta difiere de la tabla 1, es decir, que los elementos que se esperaba obtener en teoría no son los mismos que se obtuvieron experimentalmente. A continuación se analizarán estas diferencias y solamente se analizarán las de mayor importancia.

Lo primero que se debe resaltar es que aparecieron elementos que no se esperaban en las disoluciones y viceversa. La razón principal para esto es que la composición de un circuito es distinta en sus proporciones dependiendo del dispositivo (celular, tableta, computadora, etc.). También hay diferencia en las proporciones si se analiza el mismo tipo de dispositivo pero diferente marca (por ejemplo una laptop Toshiba tiene metales distintos que una HP). Esta es la principal razón por la que hay tanta diferencia entre los metales que se esperaba encontrar y los que se encontraron experimentalmente.

Algunos de los elementos que no se esperaba encontrar son:

Dy, Er, Eu, La, Yb, Ce, Hf, Zr, Rb

De los elementos que se esperaba hallar y no aparecieron son:

Tb, Ag, Li, Pr, Al, In

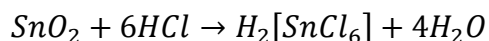


También se observó que la cantidad esperada de un metal también difiere de manera importante al comparar la teoría con el resultado experimental. Un ejemplo de lo anterior es que se esperaba hallar una proporción de aluminio mayor dentro de la disolución de HCl, sin embargo, se observó (al desarmar los celulares) que el aluminio se encuentra en la carcasa de la batería y no en el circuito impreso. Debido a esto se explica la falta de aluminio en la disolución de HCl.

Otro factor importante es que originalmente se propuso considerar una sola reacción por elemento (es decir, una reacción principal). Esto tiene el objetivo de ignorar las reacciones secundarias por considerar que ocurren en una proporción despreciable. Contrario a lo que se esperaba, sí hubo reacciones químicas secundarias relevantes. Un ejemplo de esto fue la pasivación (**pasivación es la formación del óxido de un metal en un medio oxidante**) de algunos elementos, que posteriormente se disolvieron en otra de las etapas de extracción. Un ejemplo muy notorio de lo anterior fue el estaño, ya que la mayoría de este apareció en el agua regia, debido a que la disolución de  $HNO_3$  atacó al Sn produciendo óxido de estaño en vez de disolverlo, como se muestra en la siguiente reacción:



Esta especie permanece pasivada hasta que reacciona con el agua regia dando la siguiente reacción:



Otro aspecto importante que se debe notar es que aunque el potencial de reducción indique que una reacción no es espontánea no significa que no se lleve a cabo, por ejemplo la oxidación de cobre con HCl. Se observaron trazas de cobre en la disolución de HCl a pesar de que el potencial de celda indicaba que esta reacción no ocurriría. Este mismo fenómeno ocurrió con el hierro en HCl, platino en  $HNO_3$ , así como cobre en  $H_2SO_4$ . Debido a esto se complica la secuencia de extracción, ya que metales importantes permanecen presentes en más de una disolución. Las cosas se dificultan aún más debido a que la diferencia de concentraciones muy grande entre el metal más abundante y un metal precioso, por ejemplo la disolución de  $HNO_3$  que tiene 20 ppm de Pt mientras que tiene 60,000 ppm de cobre.

Un aspecto que tuvo mucha influencia en que los datos experimentales fueran distintos de lo esperado es que muchos metales se encuentran en forma de aleación, lo cual les da una resistencia a la corrosión mayor a la esperada. Varios metales presentaron este fenómeno, como fue el caso de la aleación plomo-estaño, que dificultó el ataque de HCl hacia el estaño, otro ejemplo de esto fue el

romo, que al hallarse en aleaciones de hierro forma acero inoxidable. Esta última sólo fue posible disolverla parcialmente con agua regia.

Uno de los aspectos que más complicó la extracción de los metales es que muchos de ellos se encuentran encapsulados en cerámica. Dos ejemplos muy claros el paladio y el níquel dentro de los capacitores cerámicos, ya que su cubierta cerámica impide el ataque de cualquier solución ácida con la que se ponga en contacto, haciendo que la transferencia de masa sea muy poca.

Únicamente fue posible identificar la razón en la desviación a la idealidad de unos cuantos metales. Por esta razón se puede esperar que la distribución de los metales en las disoluciones no tenga una variación importante si se compara con el análisis de un lote distinto.

## Resultados y análisis (pureza de los metales)

Los metales fueron analizados utilizando el microscopio electrónico de barrido para hallar la composición elemental y así verificar la efectividad de la extracción. En la tabla 9 se indica el código de la muestra y su descripción:

**Tabla 9. Lista de muestras enviadas con su descripción**

Descripción de la muestra	Código
Polvos del ánodo en el depósito de cobre	LBC-02
Electrodepósito de hierro	LBC-03
Glioximatos Pt/Pd 1	LBC-04
Precipitado de la solución acuosa extraída de TBP-Au	LBC-05
Lantánidos	LBC-06
Electrodepósito de cobre cristalizado	LBC-07
Electrodepósito agua regia	LBC-08
Electrodepósito cobre sin cristalizar	LBC-09
Precipitado de HCl obtenido de HNO <sub>3</sub>	LBC-10
Electrodepósito solución HCl	LBC-11
Glioximatos Pt/Pd 2	LBC-12
Oro metálico (extracción con yoduro)	LBC-14
Residuo magnético	LBC-14
Residuo no magnético	LBC-15
Residuo magnético no disuelto por agua regia	LBC-18

Es importante aclarar que para cada muestra se recibieron varias gráficas de CPS vs KeV (CPS= counts per second y KeV= kilo electrón-volt) pero sólo se agregará una de cada muestra para mostrar la distribución de elementos. A continuación se muestran las gráficas originadas por el microscopio electrónico de barrido.

Estos resultados son análisis elementales superficiales, por lo que se hicieron varios análisis de cada muestra y en la siguiente tabla se mostrarán las concentraciones promedio. También se retira de la tabla los elementos no metálicos como carbono, oxígeno y cloro debido a que son contaminantes en la superficie de la muestra y no representan la composición en el bulto de los metales. Es importante señalar que esta tabla no muestra margen de error debido a que este tipo de análisis es semi-cuantitativo, es decir, que los datos son aproximados.

Primero se mostrará la gráfica de la muestra, luego la tabla con valores normalizados, es decir, excluyendo los contaminantes (carbono y oxígeno), una imagen de la muestra tomada con el microscopio y finalmente la descripción de los resultados de la muestra.

## Muestra LBC-02

### Polvos en el ánodo del electrodepósito del cobre

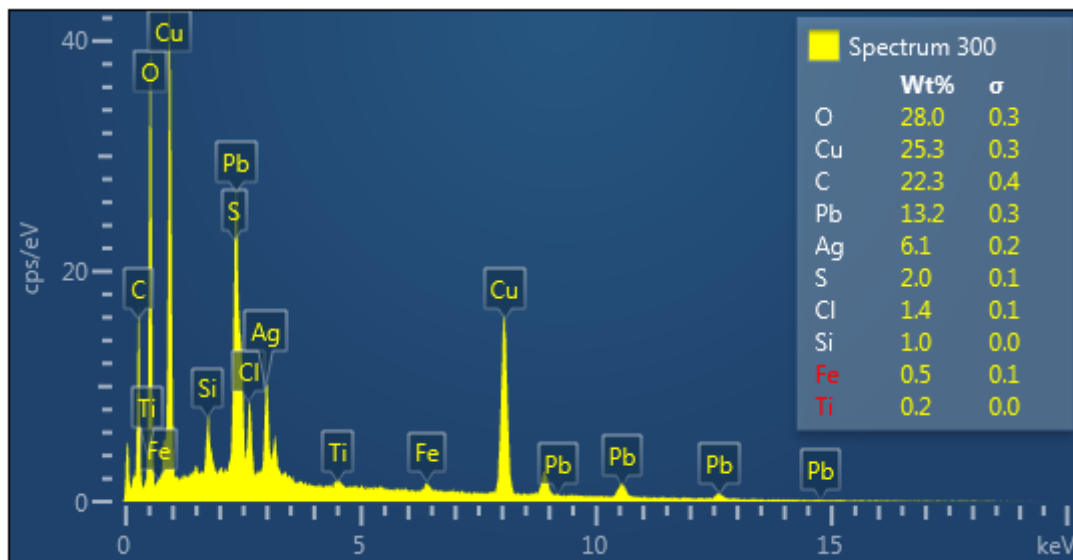
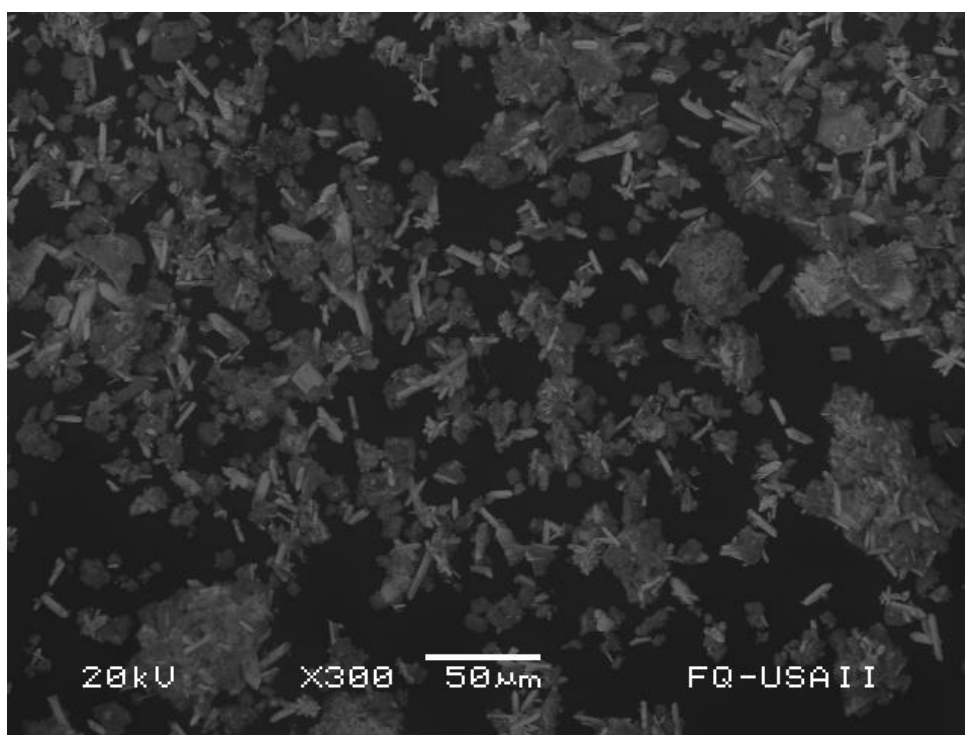


Figura 30. (LBC-02) Análisis de los polvos en el ánodo del electro depósito de cobre

En la figura 30 es posible observar que el análisis elemental contiene varios picos referidos al plomo y se aclara que estos representan los distintos rayos X emitidos por el plomo. También aparecen 2 picos referentes a cobre, que son los 2 rayos X característicos del cobre.

**Tabla 10. Metales en la muestra de polvos obtenidos en el ánodo del depósito de cobre**

LBC 02	
Elemento	Fracción masa normalizada
Cu	0.388
Pb	0.313
Fe	0.061
Ag	0.202
Si	0.036
SUMA:	1



**Figura 31. Óxidos del ánodo magnificado 300 veces**

Esta muestra contiene principalmente óxidos, ya que lo obtenido al oxidar los cationes de la disolución, se observa en la tabla 10 que contiene óxidos de plomo, estaño, plata y principalmente cobre. Esto se debe a que la diferencia de potencial usada es suficiente para oxidar los metales de menor potencial de oxidación. En el caso de la plata, que tiene un potencial de oxidación mayor se encuentra en

menor proporción que el plomo, el hierro y el cobre. Bajo condiciones de densidad de corriente en el ánodo, pH y voltaje más controladas se puede obtener el plomo con mucha más pureza, ya que esta es del 26 %. Este depósito se puede apreciar en la figura 32.



Figura 32. Polvos en el ánodo del electrodepósito de cobre

## Muestra LBC-03

### Electro depósito de hierro

En la figura 33 se muestra el análisis de lo que es principalmente hierro, donde se observa que el estaño y zinc tienen 2 picos cada uno. Esto se debe a que cada uno tiene 2 rayos X característicos. La composición elemental se muestra en la tabla 11.

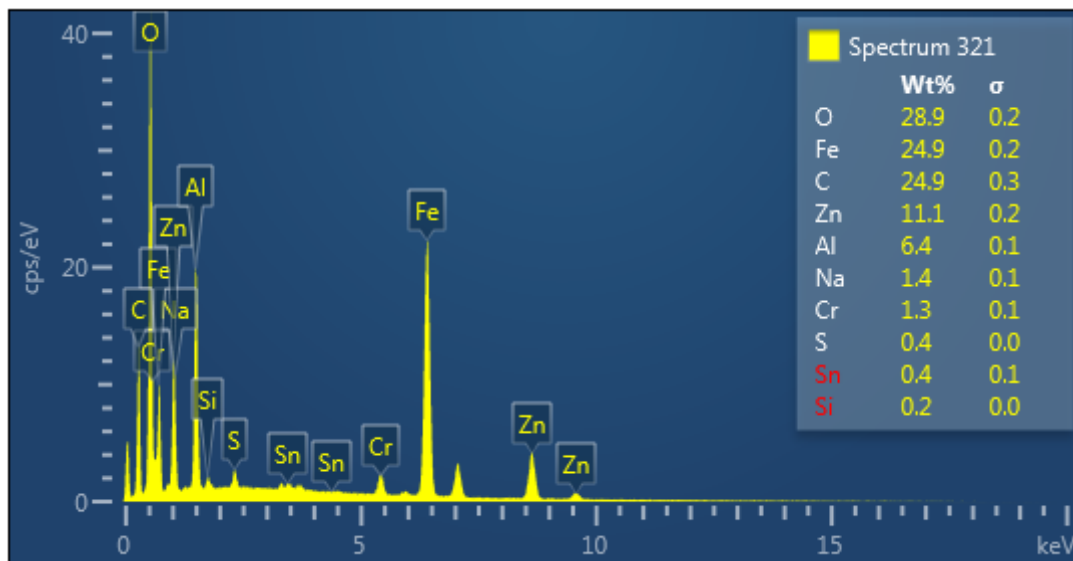
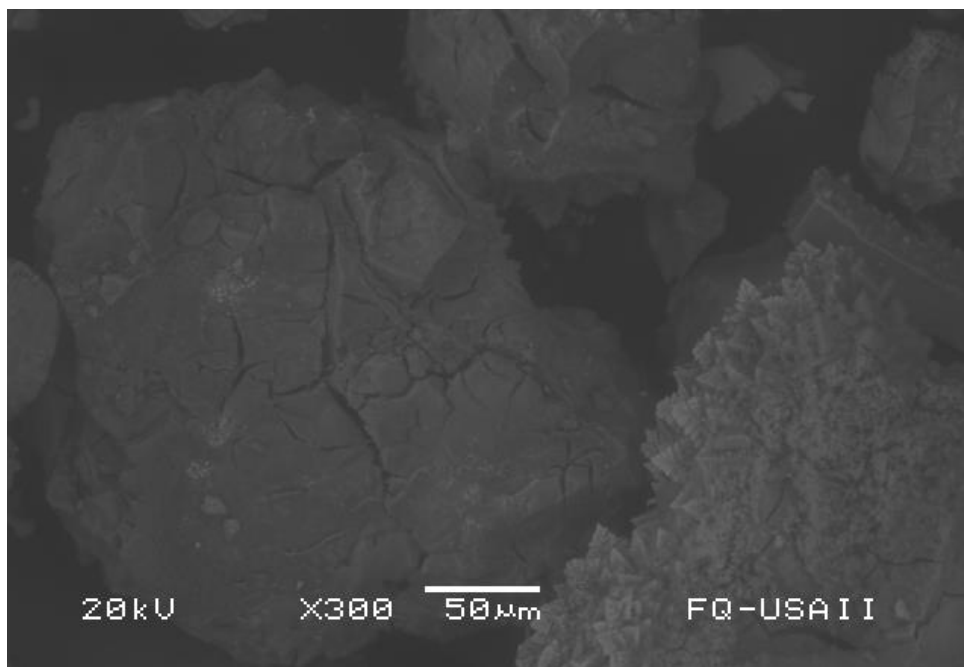


Figura 33. (LBC-03) Análisis del electrodepósito de hierro

**Tabla 11. Elementos presentes en el electrodepósito de hierro**

LBC-03	Fracción masa
Elemento	Normalizada
Fe	0.451
Al	0.317
Cr	0.082
Zn	0.136
Sn	0.015
SUMA:	1



**Figura 34. Electrodepósito de hierro aumentado 300 veces**

Esta muestra es la que más se desvía de lo esperado, originalmente se pensaba que se obtendría hierro en una proporción grande, sin embargo ésta es de apenas 45 %. También aparecen metales que no deberían reducirse en un medio acuoso, como aluminio, zinc y sodio. La única explicación factible es que estos metales se encuentren en forma de óxidos o precipitados dentro de la red cristalina del hierro, esto puede deberse a que se utilizó una diferencia de potencial más grande de la necesaria para reducir el hierro. La figura 35 ilustra este electrodepósito, mientras que la figura 34 muestra el depósito amplificado por el microscopio.



Figura 35. Electrodeposición de hierro

## Muestra LBC-04 y LBC-12 (Gloximatos de Pt/Pd)

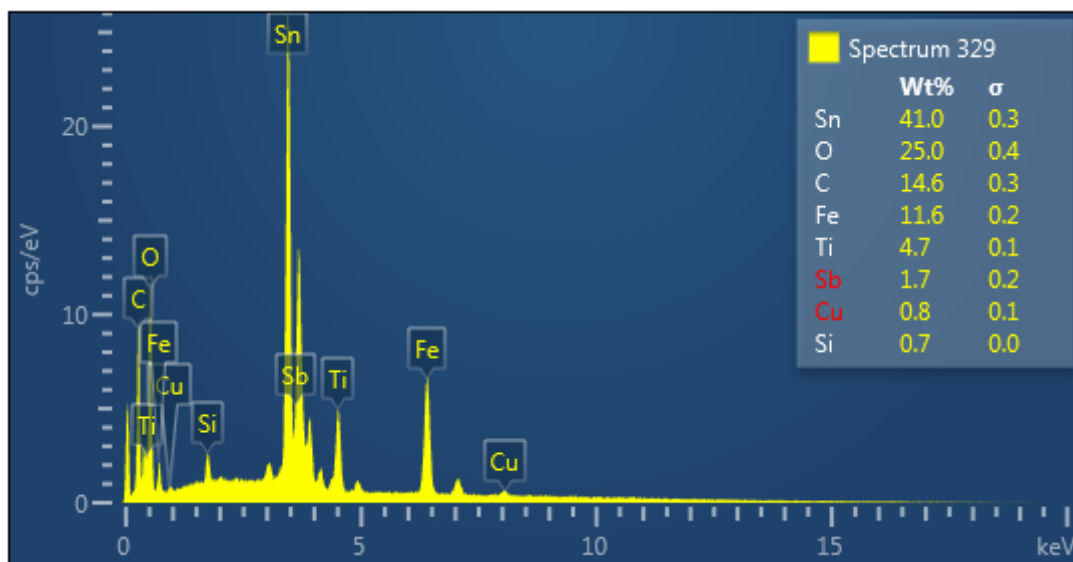
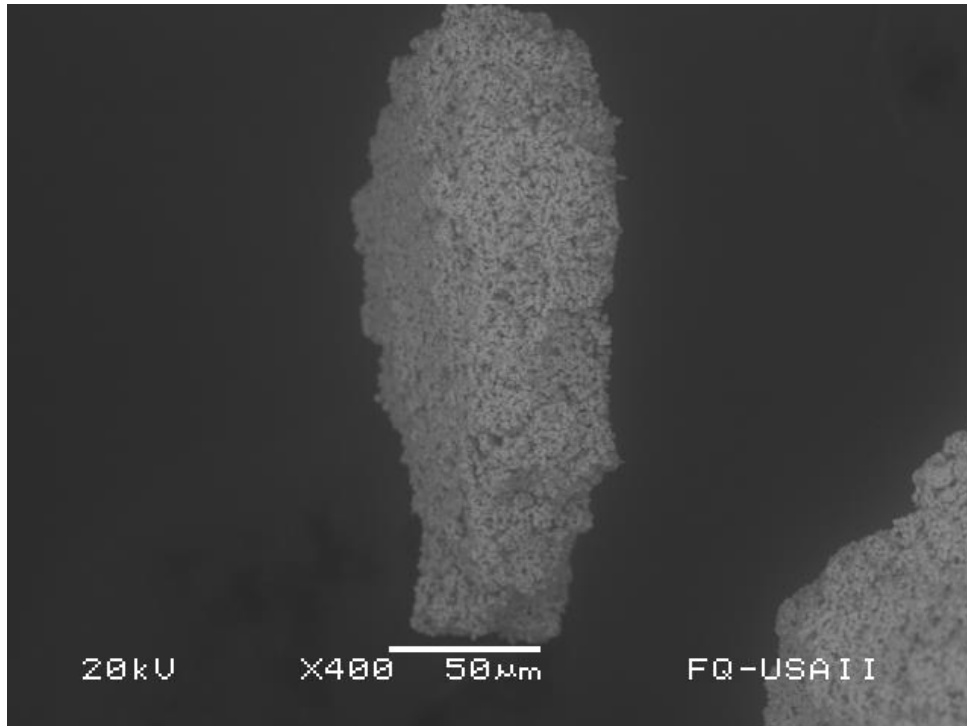


Figura 36. (LBC-04) Análisis de gloximatos de Pt/Pd 1

En la figura 36 se muestra el análisis de los gloximatos, donde se tiene principalmente estaño. También se pueden observar los 2 picos que corresponden a los rayos X característicos del cobre. En la tabla 12 se muestra el análisis elemental y la figura 37 muestra el precipitado.

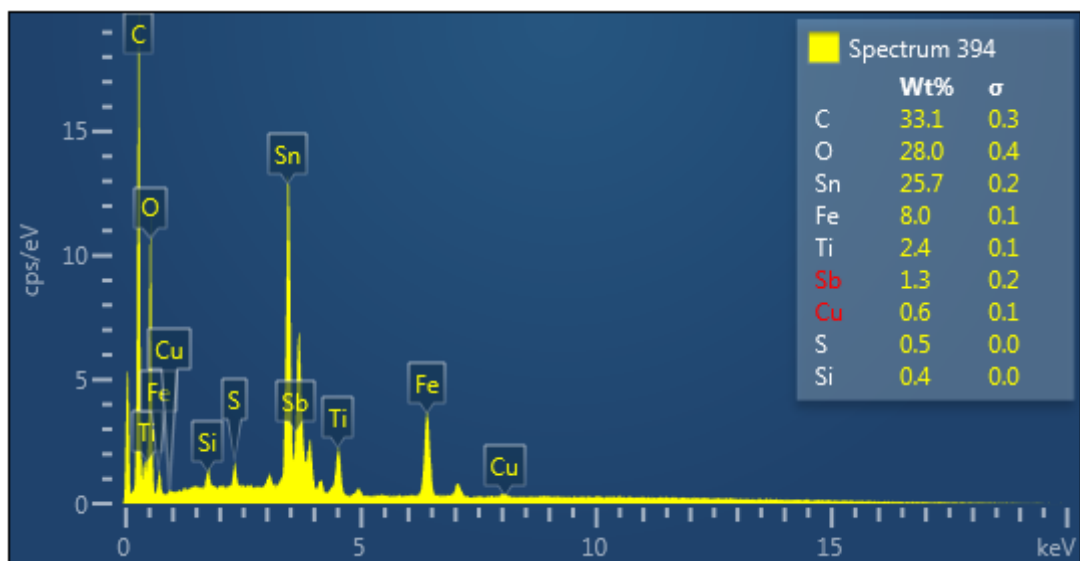
**Tabla 12. Metales presentes en la muestra de glioximatos**

<b>LBC-04</b>	
<b>Elemento</b>	<b>Fracción masa normalizada</b>
Sn	0.707
Fe	0.197
Ti	0.082
Si	0.014
SUMA:	1



**Figura 37. Precipitado de Glioximatos aumentado 400 veces**



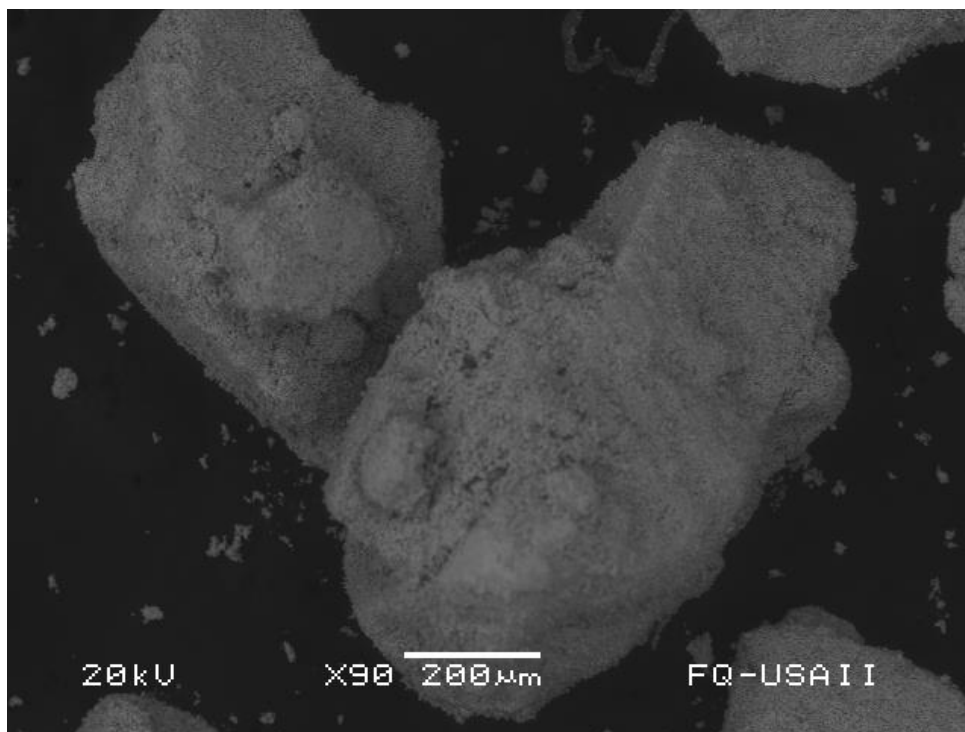


**Figura 38. (LBC-12) Análisis de glioximatos de Pt/ Pd 2**

En la figura 38 se puede observar que el análisis de la segunda muestra de glioximatos es consistente con la primera, ya que aparecen los mismos elementos y se encuentran en las mismas proporciones. Es por esto que la tabla 13 es muy similar a la tabla 12.

**Tabla 13. Metales presentes en los glioximatos de Pt/Pd**

LBC-11	Fracción masa
Elemento	Normalizada
Sn	0.524
Fe	0.089
Pb	0.214
Ni	0.168
Al	0.005
SUMA:	1



**Figura 39. Precipitado de glioximatos 2 aumentada 90 veces**

En esta muestra es posible apreciar que no contiene paladio o platino, esto se debe a que esta disolución no contiene estos metales. Sin embargo, la disolución de ácido nítrico del lote anterior sí los contenía. Lo anterior indica que las variaciones en la composición elemental cambia de un lote a otro. Es posible saber que no hay platino en la muestra porque los glioximatos de Pt/Pd son formados de manera selectiva, es decir que estos compuestos se formarán antes que el glioximato de cualquier otro metal. Esto se debe a que el coeficiente de repartición ( $K_d$ ) del glioximato de Pt/Pd es mucho mayor que la de cualquier otro metal en más de 10 órdenes de magnitud (Tabla 8). Lo anterior implica que al hallar glioximatos de estaño y hierro sin glioximato de Pt/Pd se debe a la ausencia de éstos. Esto significa que en algunos dispositivos es posible esperar paladio y platino, pero en otros no. Los precipitados de los glioximatos se observan amplificados por el microscopio en las figuras 37 y 39. En la figura 40 se muestran los glioximatos antes y después de incinerarse.

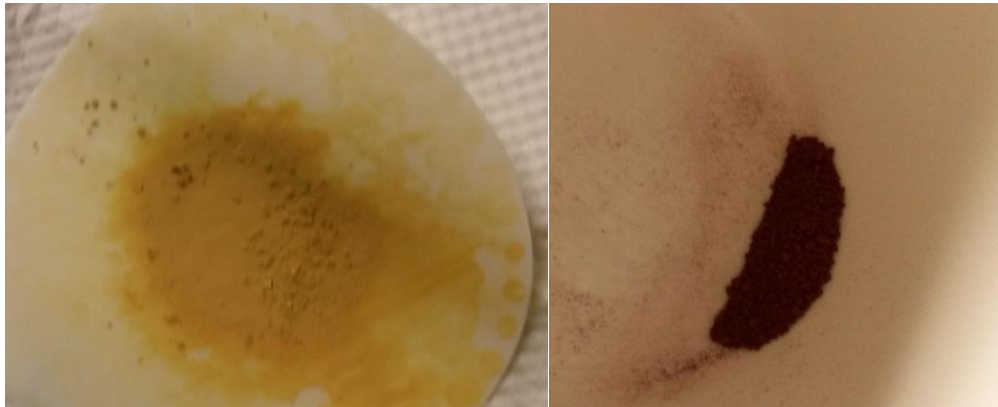


Figura 40. Glioximatos de Pt/Pd, antes y después de incinerar

## Muestra LBC-05 Precipitado de la solución acuosa extraída de TBP- Au

En la figura 41 se observan los elementos presentes en el precipitado extraído de la solución de TBP, donde se esperaba la presencia de oro, sin embargo, se aprecia que este metal no aparece. En su lugar se tiene un gran contenido de estaño, como puede apreciarse en la tabla 14.

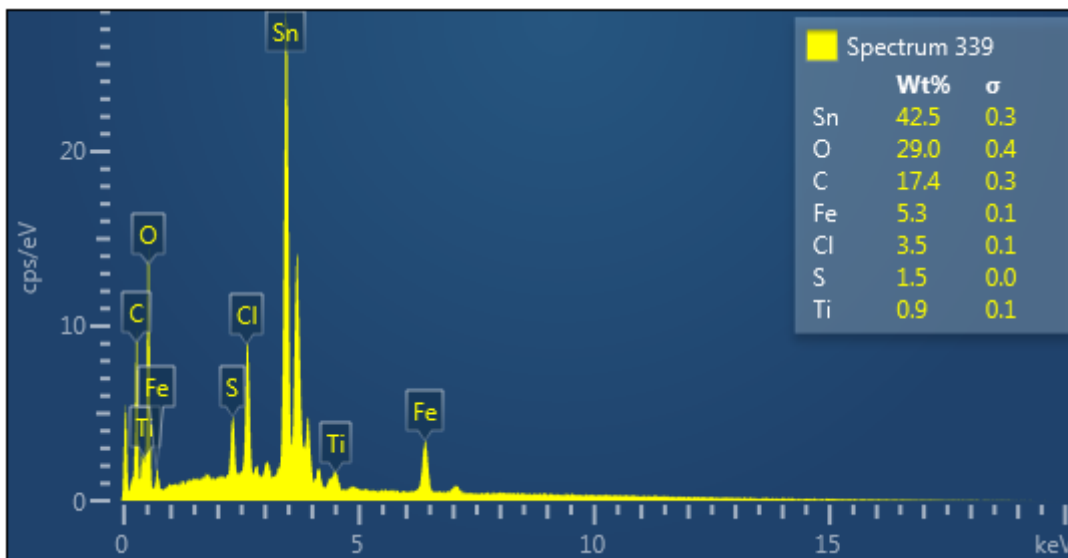
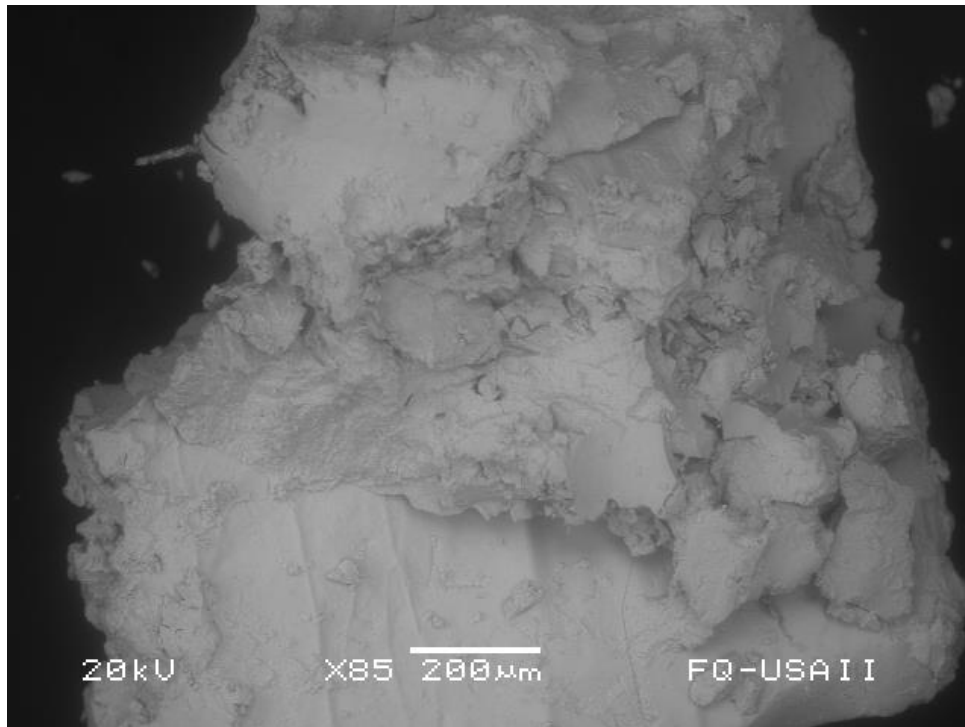


Figura 41. (LBC-05) Precipitado extraído de la solución de TBP

**Tabla 14. Metales en el precipitado extraído de TBP**

LBC-05	Fracción masa Normalizada
Elemento	
Sn	0.876901798
Fe	0.106500692
Ti	0.01659751
SUMA:	1



**Figura 42. Precipitado extraído de la solución TBP aumentado 85 veces**

Esta muestra comprueba que la extracción de ácido tetracloroáurico, utilizando TBP no es efectiva cuando hay otros cationes presentes, ya que estos se transfirieron a la fase orgánica antes que el oro, como son el estaño, el hierro y el titanio. Esta etapa debe descartarse del proceso. El precipitado puede observarse en la figura 42 (amplificado por el microscopio) y su apariencia a simple vista se aprecia en la figura 43.

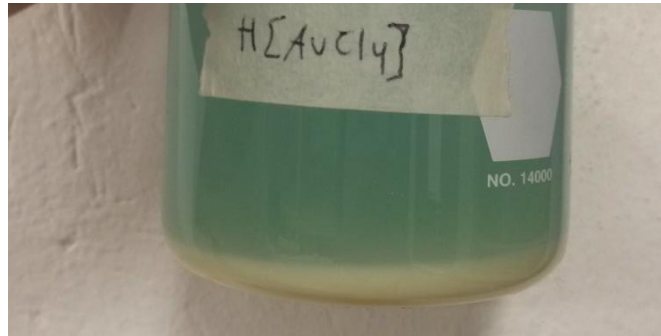


Figura 43. Precipitado de la solución acuosa extraída de TBP-Au

## Muestra LBC-06 (lantánidos)

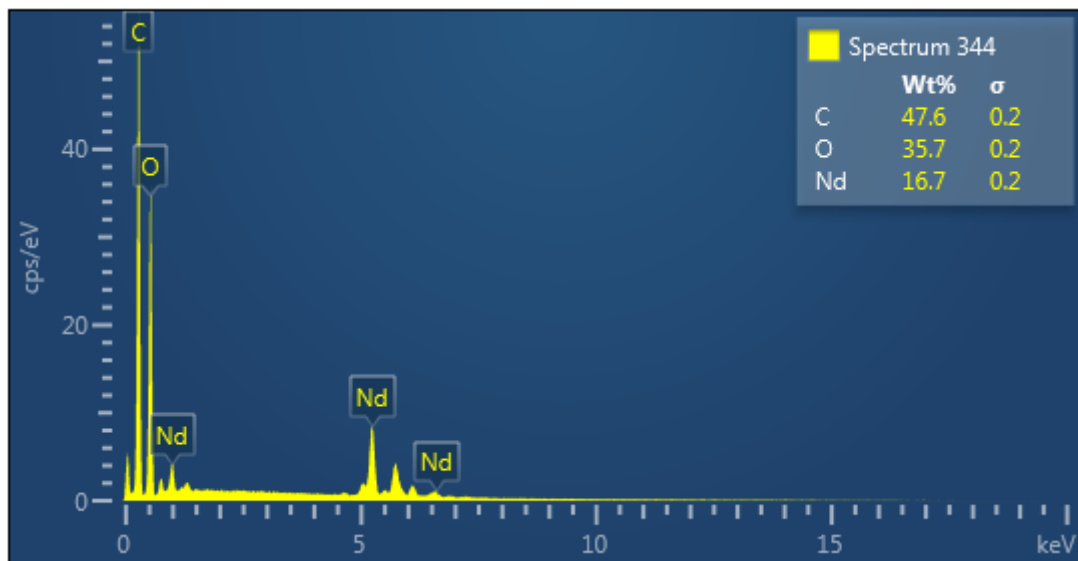
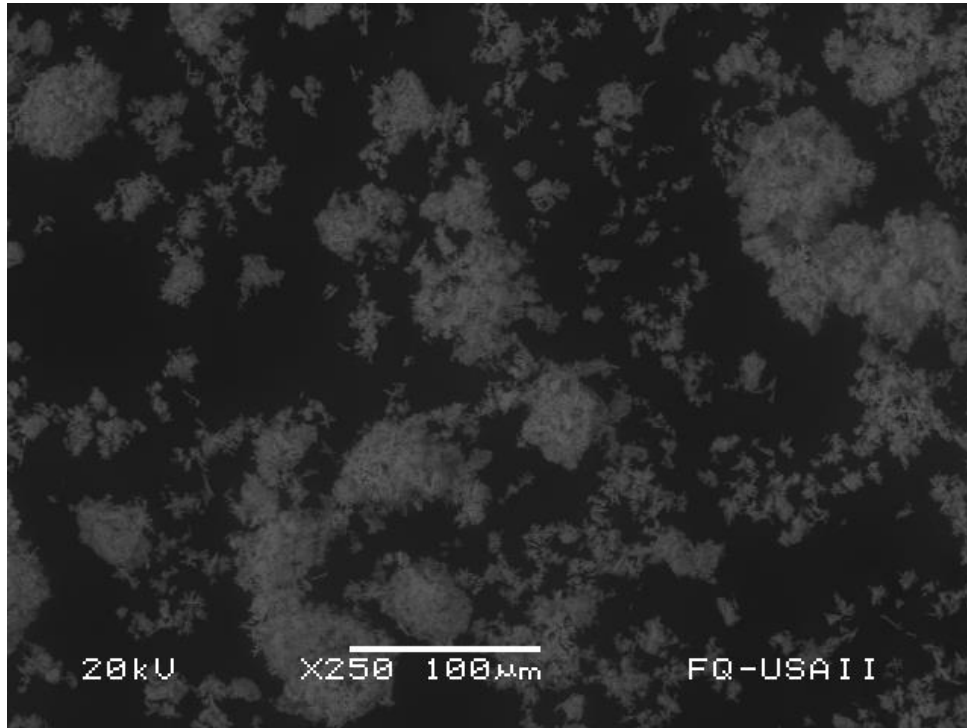


Figura 44. (LBC-06) Análisis de los lantánidos

En la figura 44 se aprecia el análisis de los metales del grupo lantánido, donde puede apreciarse que únicamente contiene neodimio, debido a que no aparece ningún otro metal no se muestra tabla normalizada. El precipitado se aprecia en la figura 45.



**Figura 45. Muestra de neodimio aumentada 250 veces**

En esta muestra se esperaba encontrar varios lantánidos, ya que algunos de los magnetos en los celulares están hechos con disprosio, neodimio y otras aleaciones de los metales del grupo lantánido. Se extrajo neodimio con pureza de 99% y no se hallaron restos de otro lantánido, fue una extracción muy efectiva, por lo tanto, se demuestra que este método genera extracciones muy selectivas. Este precipitado se puede apreciar en la figura 46.

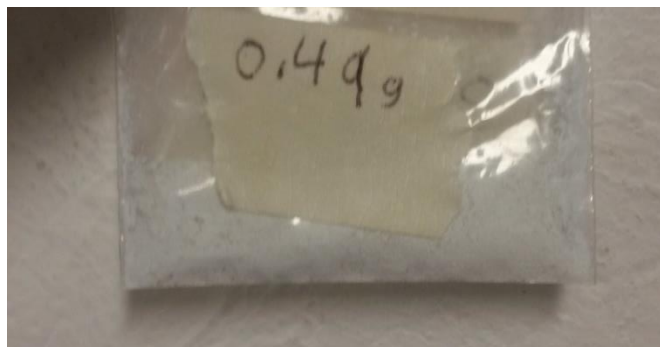


Figura 46. Lantánidos

## Muestra LBC-07, LBC-09 (electrodepósito de cobre)

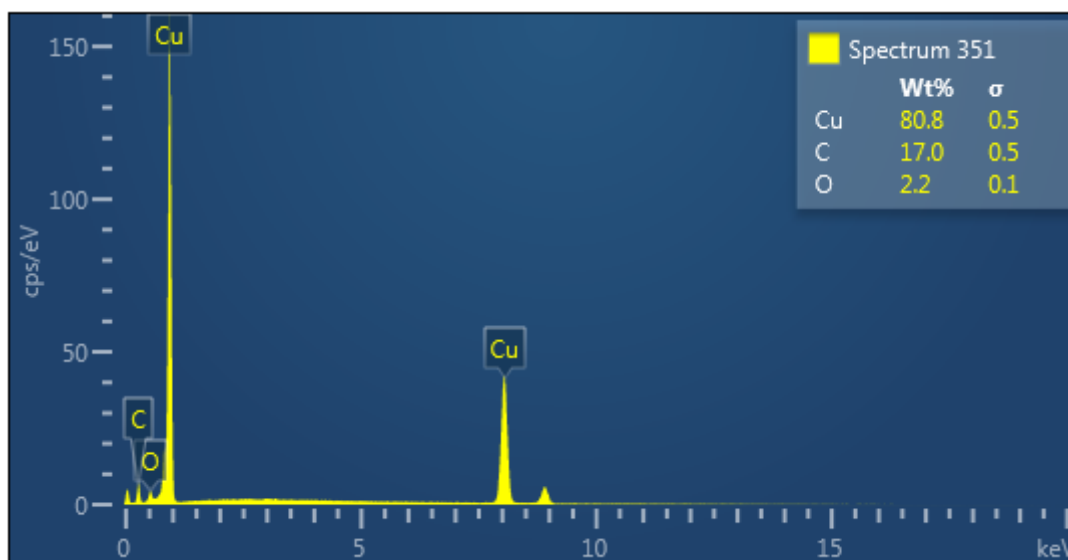
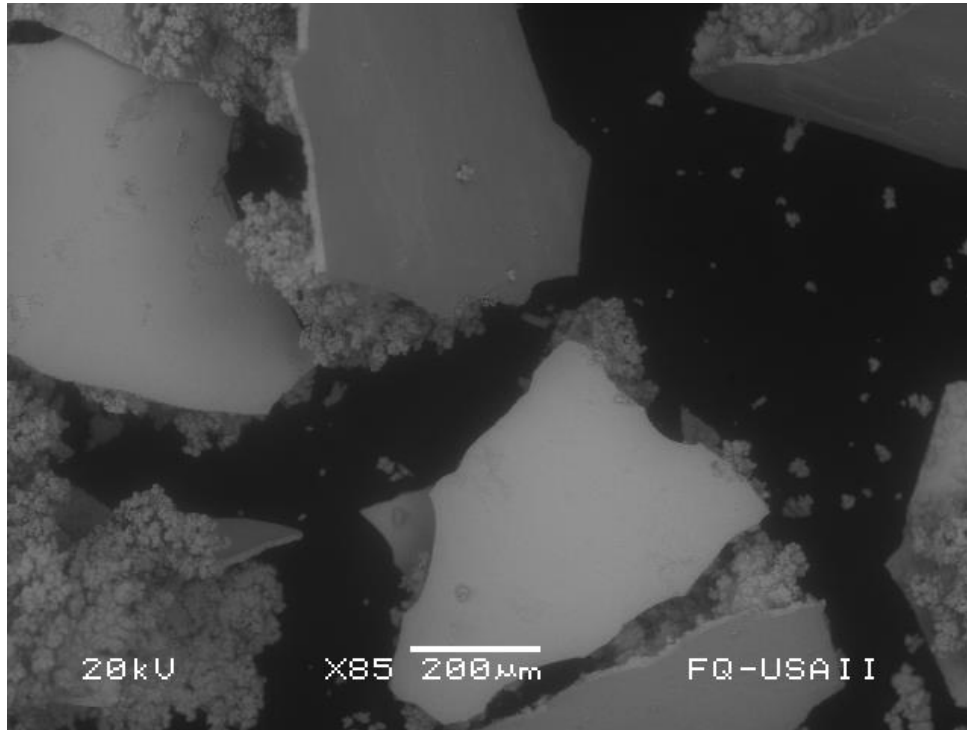
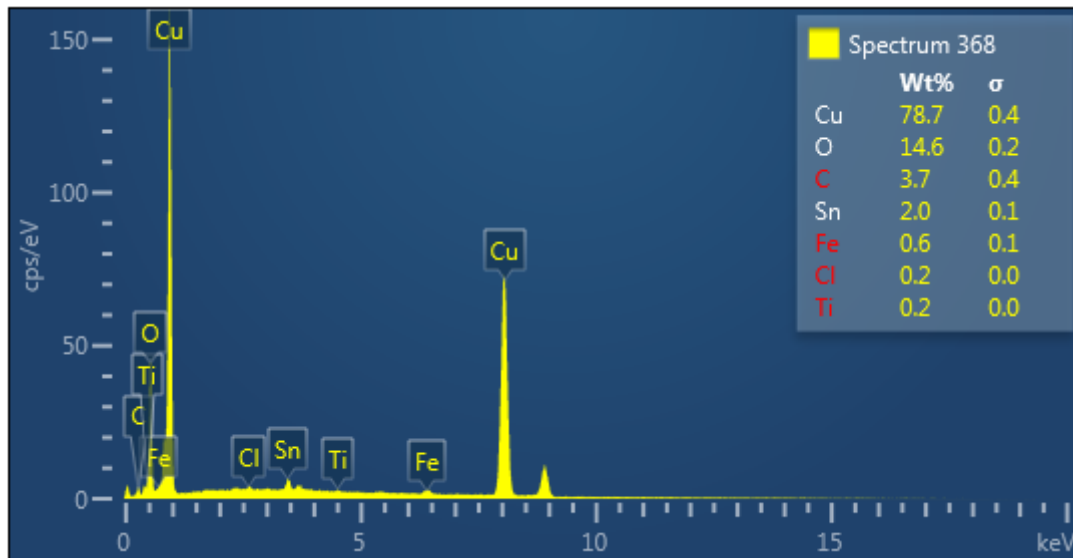


Figura 47. (LBC-07) Análisis de electrodepósito de cobre

En la figura 47 se observa el análisis elemental del cobre. En este caso tampoco se muestra tabla de elementos normalizada ya que el único metal presente es el cobre. También se aprecian los 2 picos que corresponden a los rayos X característicos del cobre. Este depósito se observa en la figura 48.



**Figura 48. Electrodeposición de cobre aumentado 85 veces**



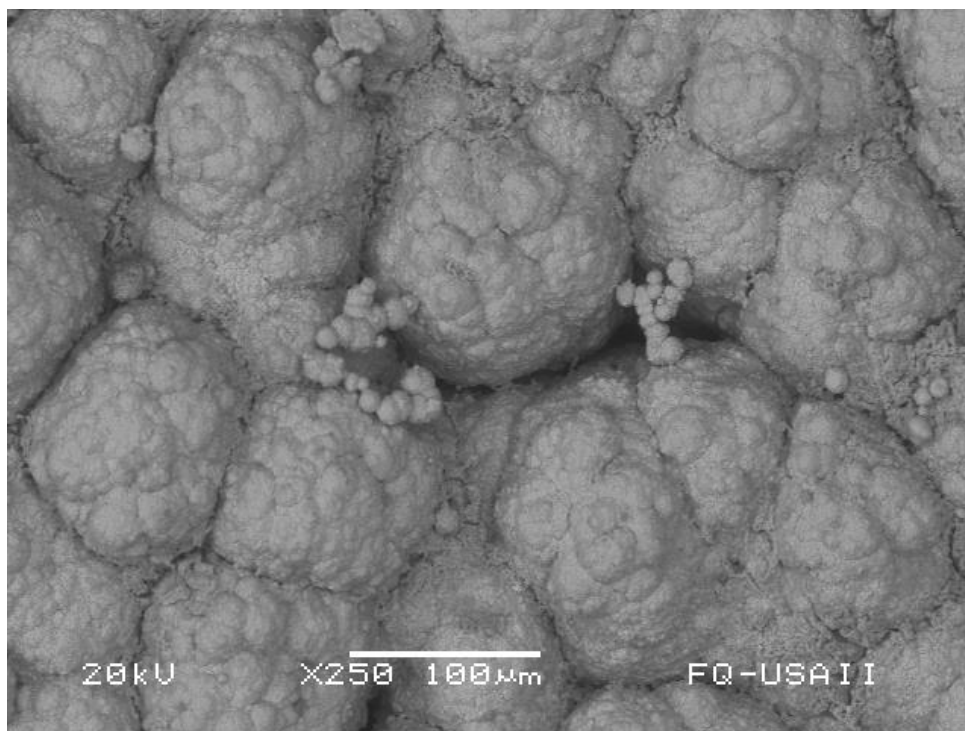
**Figura 49. (LBC-09) Análisis del electrodeposición del cobre**

En la figura 49 (muestra LBC-09) se aprecia que el elemento más abundante es el cobre, con impurezas de estaño, hierro y titanio, como se aprecia en la tabla 15. También aparecen los 2 picos que corresponden a los rayos X característicos del cobre, igualmente aparecen 2 picos referentes al hierro, que también corresponden a sus rayos X característicos.



**Tabla 15. Metales presentes en electrodepósito de cobre**

LBC-09	Fracción masa
Elemento	Normalizada
Cu	0.918
Sn	0.058
Fe	0.024
SUMA:	1



**Figura 50. Electrodepósito de cobre con impurezas de estaño, hierro y titanio aumentado 250 veces**

Estas 2 muestras se estudiaron juntas debido a que se realizaron con el mismo procedimiento, pero son distinto lote. Se observa que hay gran diferencia de pureza entre ellas. En el primer lote se realizaron las etapas de extracción como se marcó en el diagrama de flujo (figura 9), pero en el segundo lote se volvía a agregar ácido a cada etapa. Es decir, si se realizaba la extracción de ácido sulfúrico, se filtraba la mezcla y se volvía a adicionar ácido sulfúrico para verificar que esta etapa de extracción fuera completa. Esto se realizó con todas las etapas de extracción ácidas. El resultado fue un cambio significativo de pureza, que pasó de 92% a 99%. También se observa que al cambiar la pureza se ve afectada la estructura del depósito, se observa que en la muestra de mayor pureza (Figura 48) la estructura luce cristalina y con bordes afilados, pero la otra muestra (figura 50) tiene formaciones redondeadas. Esto refleja que este procedimiento tiene una

dependencia muy grande a la efectividad con la que se realizan las extracciones. La comparación de estos depósitos se puede observar en la figura 51.



Figura 51. Electrodepósitos de cobre

## Muestra LBC-08 (Electrodepósito agua regia)

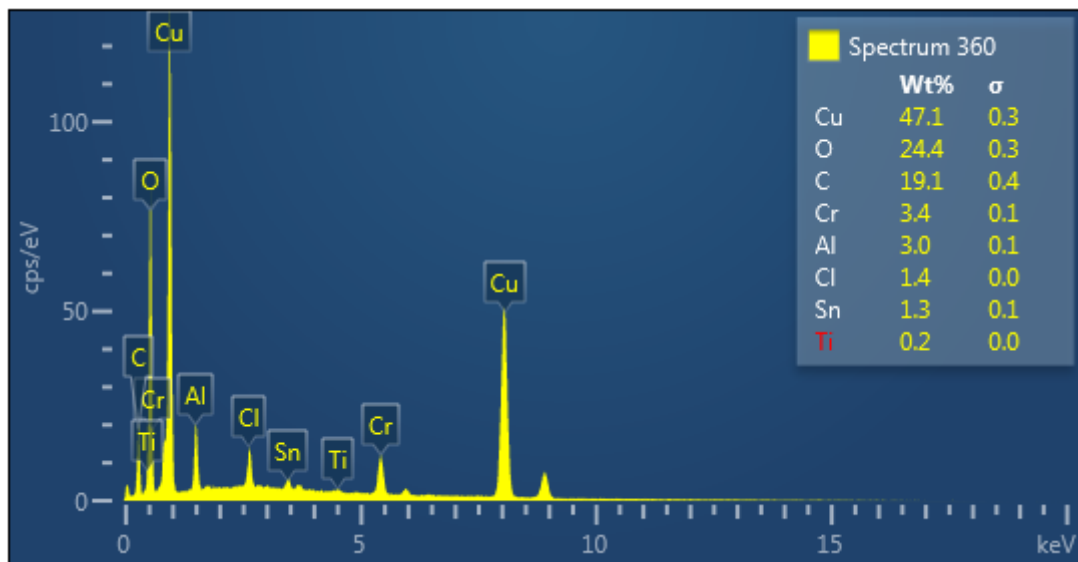
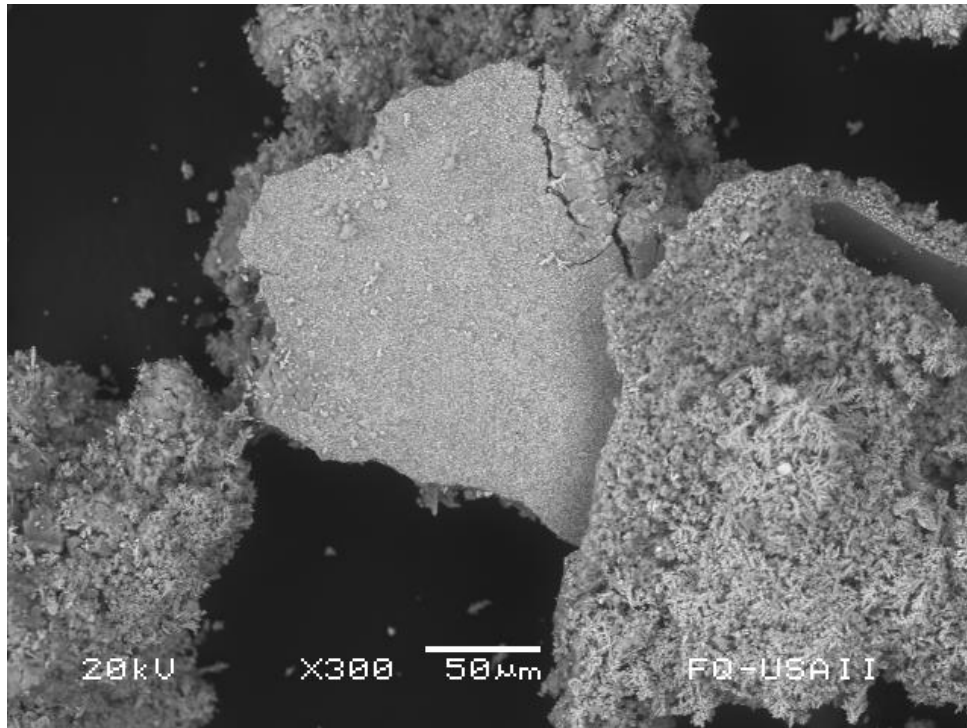


Figura 52. (LBC-08) Análisis del electrodepósito del agua regia

En la figura 52 se puede observar que el metal más abundante es el cobre, con pequeñas cantidades de estaño, titanio y cromo, siendo este último el único metal de interés hallado en la muestra, como se observa en la tabla 16. En la figura 53 se observa el acercamiento de este electrodepósito.

**Tabla 16. Metales en el electrodepósito de agua regia**

LBC-08	
Elemento	Fracción masa normalizada
Cu	0.920
Cr	0.038
Sn	0.022
Al	0.020
SUMA:	1



**Figura 53. Electro depósito cobre, con pequeñas cantidades de estaño, titanio y cromo obtenido en agua regia aumentado 300 veces**

Esta muestra revela que el procedimiento está teniendo dificultades para disolver los metales base, que en este caso son el cobre y el aluminio. A pesar de que en cada etapa de extracción se agregó más ácido del que teóricamente es requerido y se dejó actuar al ácido más tiempo del necesario, aparecen remanentes de la extracción anterior. La explicación más congruente para esto es que hay componentes que contienen alambre de cobre y éste, a su vez, tiene un recubrimiento de barniz. Esto significa que el ácido nítrico no disuelve el alambre de cobre de manera efectiva debido al recubrimiento, pero al agregar agua regia es tan corrosiva que destruye el barniz y disuelve el cobre faltante. Un fenómeno similar es lo que probablemente ocurre con el aluminio, donde algún componente de este metal está recubierto por una sustancia que lo protege de todos los

ácidos, pero al usar agua regia este material protector se destruye y permite disolver el aluminio. Cabe señalar que si se logra eliminar correctamente el cobre y el aluminio es posible recuperar el cromo de alta pureza con una pequeña cantidad de estaño. El electrodepósito se aprecia en la figura 52.



Figura 54. Electrodepósito del agua regia

### Muestra LBC-10 (precipitado de HCl extraído de la solución de HNO<sub>3</sub>)

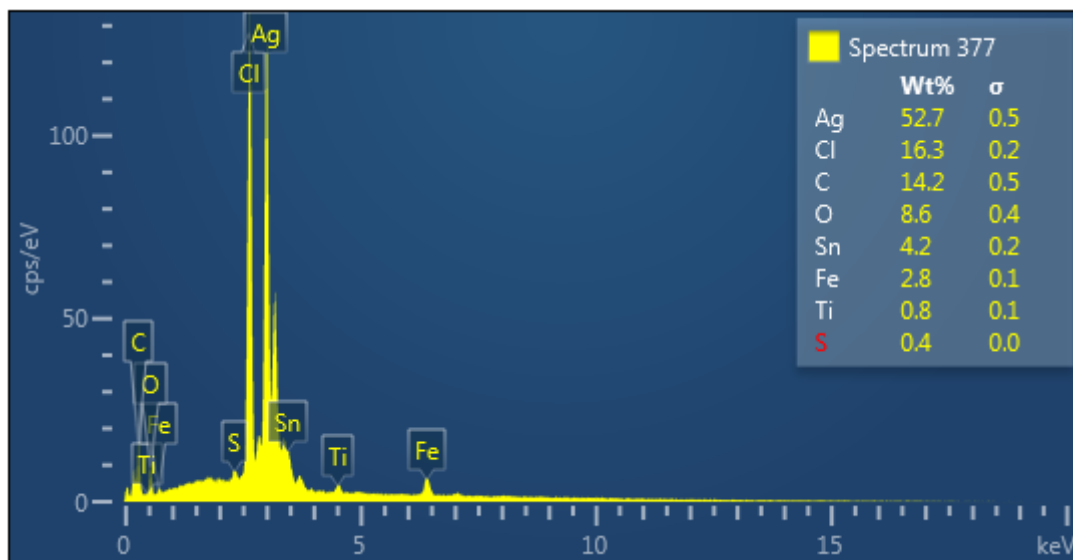
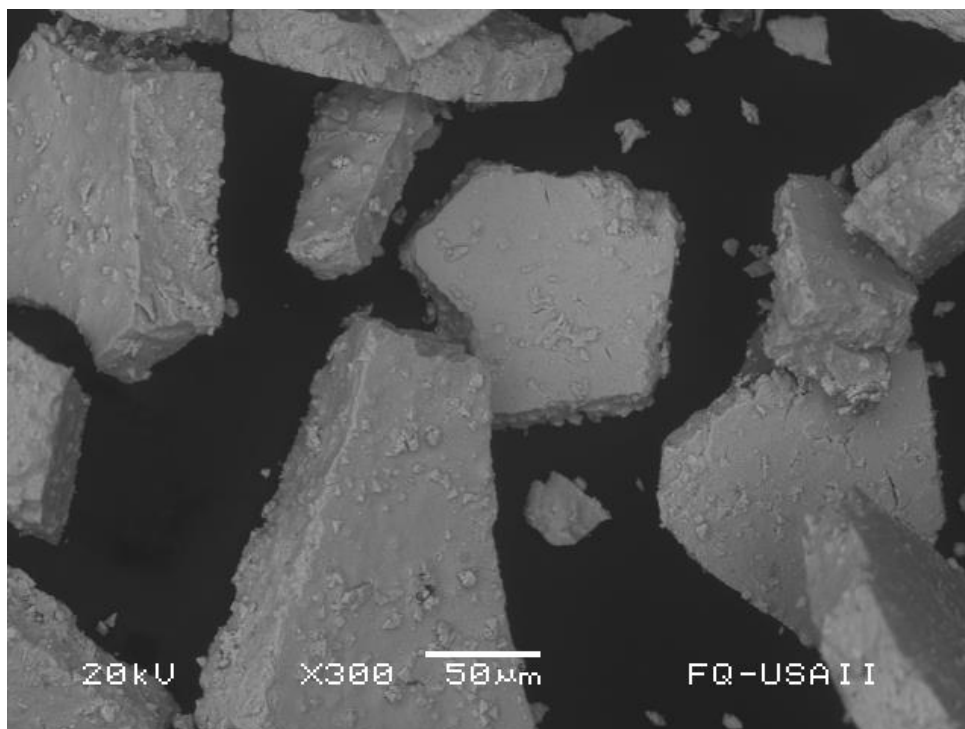


Figura 55. (LBC-10) Análisis del precipitado de HCl extraído de la solución de HNO<sub>3</sub>

En la figura 55 se aprecia que el metal más abundante recuperado es plata, con impurezas de estaño, hierro y titanio. Esto se aprecia en la tabla 17.

**Tabla 17. Metales en el precipitado de cloruros**

LBC-10 Elemento	Fración masa Normalizada
Ag	0.884
Sn	0.068
Fe	0.048
SUMA:	1



**Figura 56. Precipitado de plata con impurezas de hierro y estaño aumentado 300 veces**

En esta muestra se buscaba precipitar los cloruros insolubles como plomo y plata, sin embargo, precipitó plata con impurezas de hierro y estaño. Se sabe que estos no forman cloruros insolubles, por lo que la única explicación factible es que las impurezas hayan coprecipitado junto al cloruro de plata o que el cloruro de plata no se pudo enjuagar correctamente debido a que la muestra era muy pequeña para poder lavarse. El precipitado se observa en la figura 56.

## Muestra LBC-11 (Electrodeposición solución HCl)

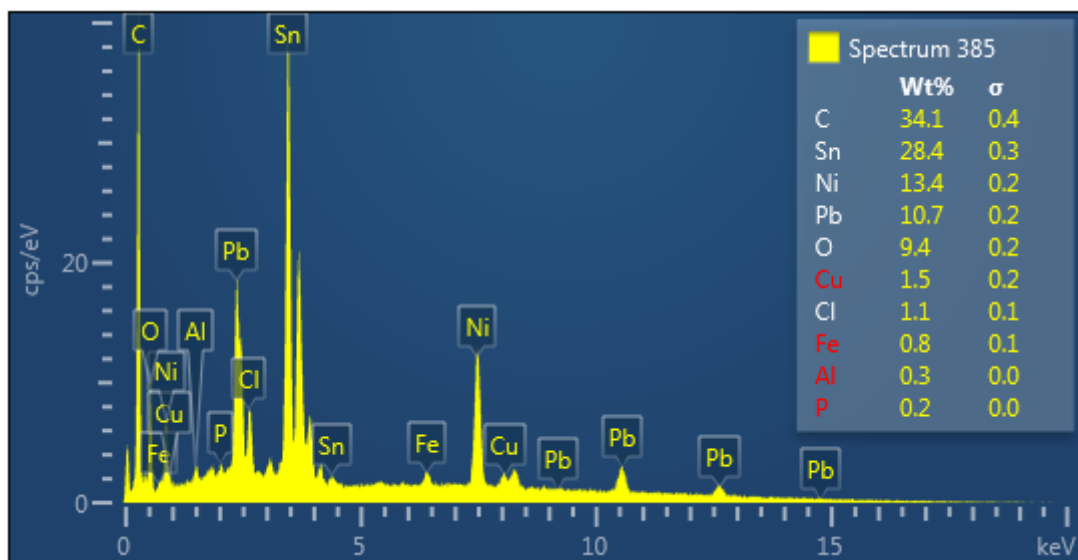
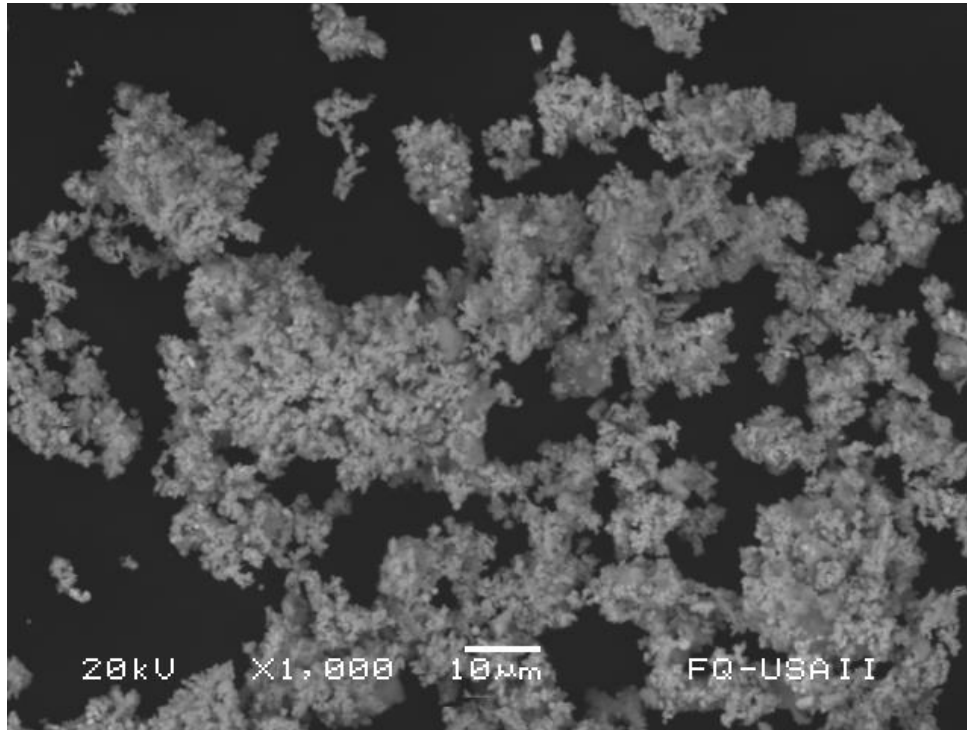


Figura 57. (LBC-11) Análisis del electrodeposición de la solución de HCl

En la figura 57 se observa que los elementos predominantes son el estaño, níquel y plomo. También se aprecian trazas de cobre, níquel, aluminio y hierro. Esto se observa en la tabla 18. También puede apreciarse el electrodeposición en la figura 58.

Tabla 18. Metales en el electro depósito de HCl

LBC-11	Fracción masa
Elemento	Normalizada
Sn	0.524
Fe	0.089
Pb	0.214
Ni	0.168
Al	0.005
SUMA:	1



**Figura 58. Electrodeposición de plomo y estaño junto con impurezas de hierro, níquel y aluminio, en medio HCl aumentado 1000 veces**

En esta muestra aparece principalmente plomo y estaño junto con impurezas de hierro, níquel y aluminio, sin embargo, lo que se debe resaltar es que la proporción estaño plomo es de 70/30 en masa (70% estaño y 30% plomo). Esta última no es una proporción aleatoria, ya que se trata de la mezcla eutéctica utilizada para soldar los circuitos electrónicos, en otras palabras, se puede decir que este electrodeposición recupera la soldadura de los circuitos.

## Muestra LBC-14 (oro metálico)

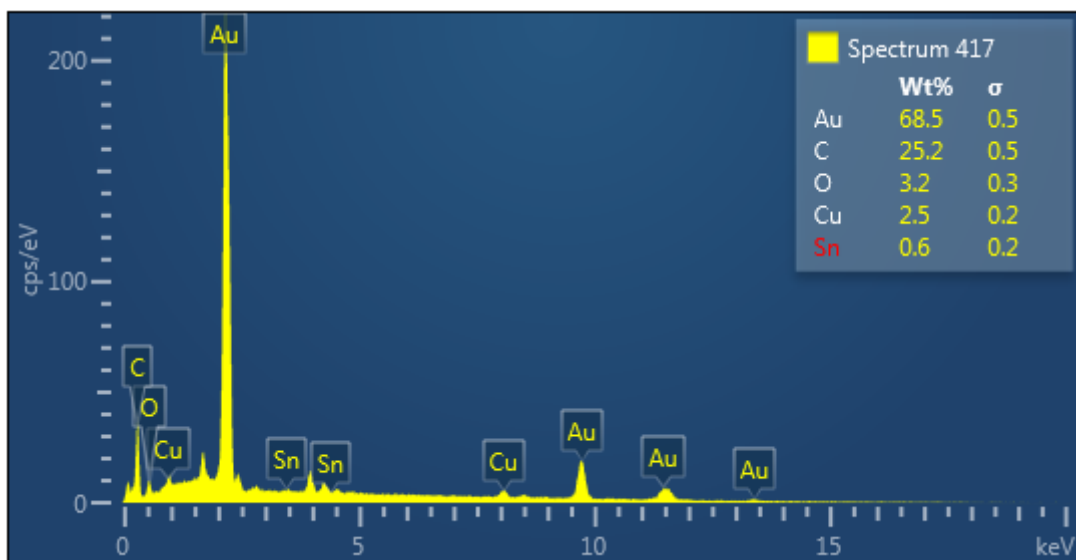
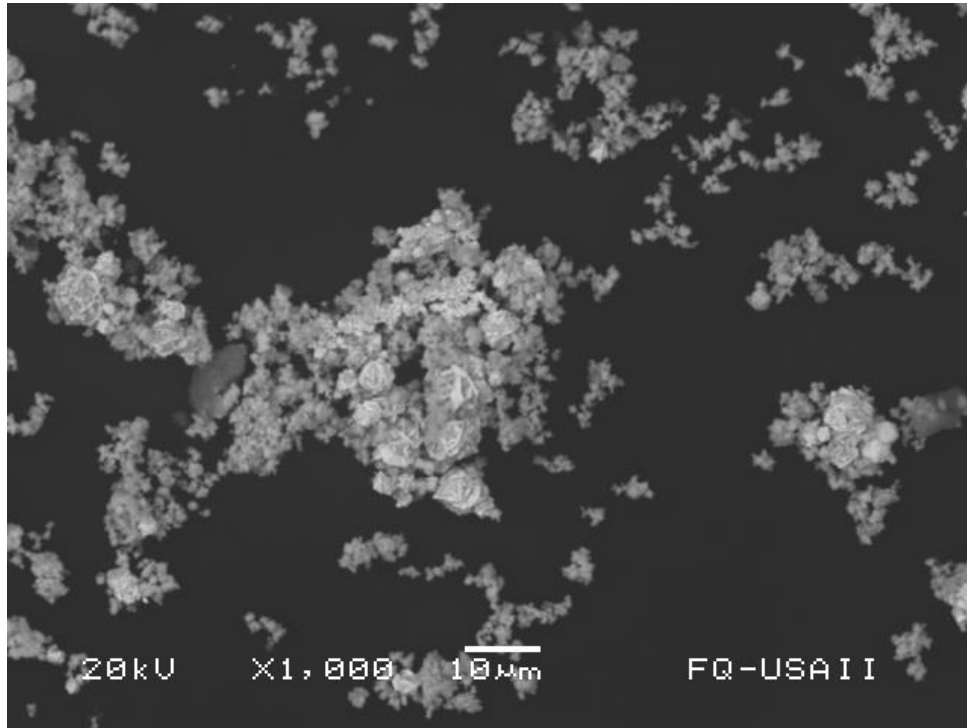


Figura 59. (LBC-14) Análisis de oro elemental

Tabla 19. Metales presentes en la muestra de oro metálico

LBC-14	Fracción masa
Elemento	Normalizada
Au	0.890
Cu	0.100
Sn	0.009
SUMA:	1





**Figura 60. Precipitado de oro metálico aumentado 1000 veces**

En la figura 59 se observa el análisis del oro metálico. La tabla 19 se observa que la extracción de oro alcanza una pureza de 89%, con impurezas de estaño y cobre, esto indica que este proceso de extracción tiene interferencia causada por los metales base. La figura 60 muestra el precipitado.

## Conclusiones

A partir de la revisión bibliográfica presentada en este trabajo y de los resultados experimentales obtenidos, se llega a las siguientes conclusiones:

- Se propuso una secuencia de extracción por medio de distintas soluciones ácidas usando ácidos clorhídrico, sulfúrico, nítrico, yodo/yoduro y agua regia. Esta secuencia se basó principalmente en la diferencia de potenciales redox entre los metales que se disuelven y en los compuestos de coordinación que el oro forma con la mezcla yodo/yoduro para extraerlo selectivamente. Este es el mismo principio del agua regia.
- Se encontraron las concentraciones óptimas de extracción de manera experimental para los ácidos HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> y HNO<sub>3</sub>, y éstas son: 2 M, 1 M y 5 M respectivamente. Las concentraciones de yodo/ yoduro y agua regia se propusieron teóricamente, los valores son: 2g/L de I<sub>2</sub> y 12g/L de KI, para el agua regia es de 10M (HCl)/3M (HNO<sub>3</sub>).
- Se encontraron los metales y concentraciones presentes en el desperdicio electrónico a partir de un análisis de ICP óptico a las disoluciones de HCl, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, HNO<sub>3</sub> y agua regia, estos se encuentran en la tabla 5. Donde se identifica como los metales más relevantes al cobre, hierro, mezcla plomo/estaño, oro, plata, platino, paladio y neodimio.
- Se encontró que los metales que teóricamente tiene un circuito (tabla 1) no todos son los mismos que aparecen experimentalmente (tabla 5). Se compararon ambas tablas y se observaron los metales que hay en común, como el cobre, hierro, oro, neodimio, cromo, níquel y otros que carecen de importancia económica, diseñando el proceso de separación en torno a estos metales.
- Se encontró que la forma más práctica de trabajar y analizar las disoluciones es simplificarlas despreciando las trazas de metales con poco valor económico. De esta forma sólo se consideran 3 ó 4 metales en cada disolución; estos sistemas simplificados se encuentran en la tabla 6.
- Se encontró que la secuencia propuesta separa los metales base de mayor abundancia y también crea una escisión entre los metales preciosos, es decir que el ácido nítrico aparta la mezcla Pt/Pd del oro, facilitando su separación.
- Se encontraron los agentes extractantes para las separaciones líquido-líquido que recuperan los metales preciosos y estos son tributil fosfato y diacetildioxima.
- Se desarrolló un diagrama de flujo que vincula de manera secuencial y coherente todas las etapas propuestas.

- Se analizó la pureza de los metales, óxidos y precipitados encontrando que las trazas de los metales base interfieren con la extracción de oro con TBP, razón por la que esta extracción se descarta del proceso.
- El análisis de los glioximatos comprueba que los metales paladio y platino pueden estar presentes en un lote y en otro no. Esto se observa en la primera muestra, ya que en ella se encontró paladio y platino. Sin embargo, en el segundo lote no se pudieron recuperar estos 2 metales a pesar de utilizar un agente extractante sumamente selectivo (diacetilglioxima).
- Se obtuvo que la pureza durante la separación de los metales fue de 99% para cobre y neodimio, mostrando que la separación de estos metales es efectiva. La pureza para oro y plata fue aproximadamente 90%, mostrando que la separación es efectiva, pero requiere refinarse o un proceso de refinación secundario. La mezcla (30/70) plomo/estaño tuvo una pureza de 74%. Finalmente, el hierro presenta una pureza de 45%, donde esta fue la pureza más baja de todas. Sin embargo, se comprueba que la secuencia propuesta cumple con el objetivo.

## Bibliografía

- (2015). *Progress on a mechanical printed circuit board pulverizer, with metal recovery using a density shaker table*, Mt. Baker Mining And Metals.
- Anna KovaLeva, G. K. (s.f.). *Electrochemical Recovery Of Nickel From Plating Effluents*. London: Chemical Engineering Imperial College.
- Baldé, C. K. (2015). *The Global E-Waste Monitor*. Alemania: United Nations University, IAS-Scycle.
- Bard, G. N. (2013). *Extraction Of Gold, Silver And Copper From Electrowinning anode slime: Separation Of Metals*. *The Minerals And Material Society*.
- Beamish, F. (2013). *The Analytical Chemistry Of The Noble Metals*. Elsevier.
- Beamish, F. (2013). *The Analytical Chemistry Of The Noble Metals*. Elsevier.
- Biserka Lucheva, P. I. (2016). *Recovery Of Gold From Electronic Waste By Iodine/Iodide Leaching*. *University Of Chemical Technology And Metallurgy*.
- Biserka Lucheva, P. L. (2016). *Recovery Of Gold From Electronic Waste By Iodine-Iodide Leaching*. *Journal Of Chemical Technology And Metallurgy*, 326-332.
- Bockris, J. O. (1998). *Modern Electrochemistry*. New York: Plenum Press.

- Canham, G. R. (2000). *Química Inorgánica Descriptiva* (Segunda ed.). México: Pearson Education.
- Chepuri R.K. Rao, D. T. (2004). Chemical And Electrochemical Deposition Of Platinum Group Metals And Their Applications. *Electrochemical Materials Science Division, Central Research Institute, Karaikudi 630006*.
- Crisóstomo, M. Á. (1995). Recuperación De Plata A Partir De Lodos De Desecho Del Proceso De Plateado De Vidrio. Facultad De Química.
- David P. Norwood, F. E. (1996). Evaluation Of Non Cyanide Gold Plating Process For Switch Tubes. Sandia Laboratories.
- DIRECTIVA 2002/96/CE DEL PARLAMENTO EUROPEO Y DEL CONSEJO. (2003). *Diario Oficial de la Unión Europea*, (págs. 24-37). España.
- fundacionunam. (9 de septiembre de 2014). Obtenido de <http://www.fundacionunam.org.mx/ecologia/contaminacion-del-agua-made-in-china/>
- Gadekar, J. (s.f.). Extraction Of Gold And Another Precious Metals From E-Waste. *International Journey Of Pharmacy & pharmaceutical research*, 2,24-34.
- Gómez, H. O. (2011). Metodología Para Recuperar Metales Preciosos: Oro, Plata Y Grupo Del Platino, Presentes En Desechos Electrónicos. Colombia, Medellín: Universidad Nacional De Colombia, Facultad De Minas.
- Gray, J. A. (1965). (Tesis de licenciatura) An Equilibrium Study Of The Chloride And Nitrate Systems Of Praseodymium And Neodymium With Tributyl Phosphate And Acid. Iowa State University.
- H.T. Brown, B. S. (1977). Electrowinning Of Nickel At The Bimdura Smelting And Electrorefining Company. *JOURNAL OF THE SOUTH AFRICAN INSTITUTE OF MINING AND METALLURGY*, 143-145.
- IUPAC. (s.f.). *Equilibrium Constants Of Liquid-liquid Distribution Reactions Part 4*. Pergamon Press.
- Jaishree Mathur, M. G. (2013). Effect Of Electrodeposition Parameters On Morphology Of Copper Thin Films. *IQSR Journal Of Engineering*. 03. 55-61. 10.9790/3021-03835561.
- Jiri Koryta, J. H. (1993). *Principles of Electrochemistry* (2nd ed.). Manchester, England: John Wiley & Sons.
- K.V. Venkateswaran, P. R. (1996). Electrowinning Of Nickel From Chloride Electrolyte. *Bulletin of Electrochemistry*, 2, 339-341.

- Kingsnorth, D. (2013). Rare Earths: Is Supply Critical in 2013? *AusIMM 2013 Critical Minerals Conference*. Perth Australia: Curtin University.
- M.J. Nicol, C. F. (1984). *The Chemistry Of Extraction Of Gold*. Ed Mintekl.
- Massimo Delfini, M. F. (2011). Optimization Of Precious Metal Recovery From Waste Electrical And Electronic Equipment Boards. *Journal Of Enviromental Protection*, vol 2, 675-682.
- Namias, J. (2013). (Tesis de licenciatura) *The Future Of Electronic Waste Recycling In The united States*. California, EE.UU: Columbia University.
- Owens, T. C. (1967). (tesis de licenciatura) Extraction Of Some Heavier Rare Earths In Acidic Chloride Solution By di-(2ethylhexil)Phosphoric Acid. Iowa State University.
- Pelcastre, J. M. (2008). (Tesis de licenciatura) Recuperación De Oro A Partir De Chatarra Electrónica. *Universidad Autónoma Del Estado De Hidalgo*.
- Rabah, M. A. (2007).(Tesis de licenciatura) Recyclables Recovery Of Europium And Ytrium Metals And Some Salts From Spent Fluorescent Lamps. Egipto, Cairo: Central Metallurgical R&D Institute.
- Ren Xiu-Lian, W. Q.-F. (2012). Electrodeposition Conditions Of Metallic Nickel In Electrolytic Membrane reactor. *Elsevier*, 22, 2, 467-475.
- Solis, E. C. (2015). Aplicación Del Método De Alto Rendimiento Para Mediciones Por Espectrometría De Emisión Atómica Con Plasma Acoplado Inducativamente (ICP-OES). *INACAL (Instituto Nacional De Calidad)*.
- V.Praksh, Z. J. (2014). (Tesis de licenciatura) Electrochemical Recovery Of Rare Earth Elements From magnet Scraps-A Theoretical Analysis. Department Of Materials Science And Engineering, Delft University Of Technology.
- VHC, W.Hinz (1990). *Fundamentos de electroquímica*.
- Watson, I. (31 de mayo de 2013). *edition.cnn.com*. Obtenido de <https://edition.cnn.com/2013/05/30/world/asia/china-electronic-waste-e-waste/index.html>
- Wei, L., & Lui, Y. (2012). Present status of e-waste disposal and recycling in China. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 506-514.
- Yutaka Okinaka, M. K. (2010). *Modern Electroplating* (Fifth ed.). Mordechay Schlesinger & Milan Paunovic.