

## RECUPERACIÓN DE ORO A PARTIR DE RESIDUOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS UTILIZANDO MÉTODOS NO LIXIVIANTE DE OXIDACIÓN SELECTIVA DE BAJO IMPACTO AMBIENTAL

Andrea Alzate Naranjo<sup>1\*</sup>, María Esperanza López Gómez<sup>2</sup>, Claudia Patricia Serna Giraldo<sup>3</sup>

1: Química farmacéutica, Estudiante Doctorado en Ingeniería de Materiales,

2: Ph.D. Ciencia y tecnología de materiales

3: Ph.D. Ingeniería mecánica Grupo GIPIMME, Universidad de Antioquia, Medellín-Colombia

\*Contacto: andreaalzatnaranjo@gmail.com

### RESUMEN

Este trabajo presenta la revisión de dos métodos no convencionales que utilizan técnicas de oxidación selectiva con persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ) y cloruro cúprico ( $CuCl_2$ ) como reactivos de bajo impacto ambiental, para la recuperación de oro no lixiviado a partir de residuos eléctricos y electrónicos. Los métodos son comparados en términos de eficiencia y disminución de impacto ambiental, y se selecciona el persulfato de potasio para evaluar su comportamiento sobre puntos metálicos de inserción provenientes de residuos eléctricos y electrónicos del sector telecomunicaciones, desarrollando un nuevo procedimiento experimental cuyos resultados son presentados en este trabajo.

**Palabras Clave:** *Oxidación selectiva, Residuos eléctricos y electrónicos, Recuperación, Oro.*

### ABSTRACT

This paper presents a review of two oxidative no conventional methods with potassium persulphate ( $K_2S_2O_8$ ) and cupric chloride ( $CuCl_2$ ) as environmental reagents to recover no-leaching gold from electric and electronic waste. The methods are compared in terms of efficiency and environmental impact, persulphate is selected to evaluate its performance in insertion metallic contacts from telecommunication electronic waste, developing a new experimental process which results are presented in this paper.

**Keywords:** *Selective oxidation, Electric and electronic waste, Recovery, Gold*

## 1 INTRODUCCIÓN

La implementación de métodos no convencionales de bajo impacto ambiental, para la recuperación de metales preciosos provenientes de residuos eléctricos y electrónicos, es un tema importante a considerar, debido al aumento desmedido en la generación de estos residuos y a la carencia de métodos ecológicamente seguros que permitan la recuperación y aprovechamiento de metales preciosos como el oro, ampliamente utilizado para la fabricación de aparatos eléctricos y electrónicos [1]. En la actualidad, los métodos pirometalúrgicos [2] e hidrometalúrgicos [3] tienen una gran demanda y aplicabilidad para la recuperación de estos metales, sin embargo su implementación está asociada con severos daños ambientales [4] ocasionados por la formación de dioxinas y furanos en el proceso de fundición de los residuos y por el uso indiscriminado de

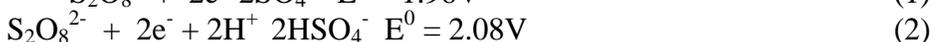
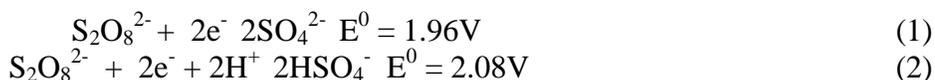
agentes de lixiviación de alto impacto ambiental, como el ácido sulfúrico [5], ácido clorhídrico [6], agua regia [7], peróxido de hidrógeno [8], cloruro férrico [9], cianuros, haluros, tiourea y tiosulfatos [10]. En consecuencia, es vital conocer los procesos de bajo impacto ambiental existentes, como alternativas para la recuperación de metales preciosos no lixiviados a partir de residuos eléctricos y electrónicos, con el objetivo de desarrollar nuevos métodos de recuperación viables que puedan ser implementados en la industria colombiana.

## **2 MÉTODOS NO LIXIVIANTE DE BAJO IMPACTO AMBIENTAL PARA LA RECUPERACIÓN DE ORO DESDE RESIDUOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS**

Los métodos no convencionales de bajo impacto ambiental desarrollados actualmente, incluyen la recuperación de metales preciosos a través de técnicas oxidativas [9,11]. Son relativamente pocos los estudios reportados acerca de este tipo de técnicas, lo cual muestra un campo de estudio potencial para ser abordado en futuras investigaciones.

### **2.1. Recuperación por oxidación selectiva con persulfato de potasio**

Estudios realizados por *Syed, S.* [11], reportan la utilización del persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ) como agente de oxidación selectiva para la recuperación de oro a partir de tarjetas de circuito impreso, provenientes de residuos eléctricos y electrónicos, que son presentadas como sustratos sobre los cuales se deposita oro sobre metales base como cobre y níquel. El método centra su atención en la oxidación selectiva parcial o total de los metales base, esta oxidación debilita las uniones sustrato-recubrimiento y el oro puede ser recuperado en su estado no lixiviado. El proceso de disolución del sustrato es determinado por la formación de iones persulfato ( $S_2O_8^{2-}$ ) que al ser expuestos a temperaturas moderadas, producen radicales ( $SO_4^-$ ) que se encargan de la oxidación. Los valores de potencial estándar redox para el sistema son reportados por *Bard, A.J.* [12] y se muestran en las ecuaciones 1 y 2.

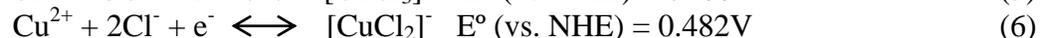
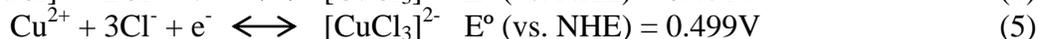
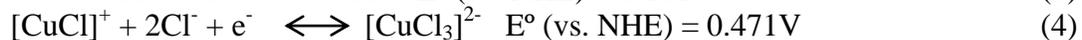
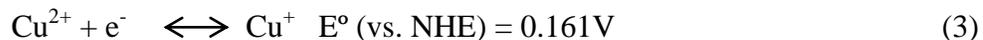


Para la recuperación del oro se utilizó una solución acuosa de ( $K_2S_2O_8$ ) al 20 % (p/v) a temperatura de ebullición y por un periodo de 20 minutos, tiempo en el cual se logró la oxidación y la obtención de oro [11]. Los porcentajes de eficiencia en la recuperación fueron del 98 % teniendo como referencia los procesos de cianuración [11]. En términos de subproductos, se generó sulfato de cobre, que tiene la característica de ser inofensivo para el medio ambiente [1].

### **2.2 Recuperación por oxidación selectiva con cloruro cúprico**

Estudios realizados por *Barbieri, L.* et al [9], reportan el uso del cloruro cúprico ( $CuCl_2$ ) como agente de lixiviación selectiva para la recuperación de oro presente en residuos electrónicos. El  $CuCl_2$  fue evaluado en términos de eficiencia y cinética, seleccionándose como agente oxidativo de bajo impacto ambiental por su capacidad de regeneración total in situ [13]. La restauración del agente oxidante hace que el proceso propuesto sea considerado ambientalmente amigable. El  $CuCl_2$  fue preparado en solución de ácido hidroclicórico al 1.5M y evaluado a diferentes concentraciones sobre conectores electrónicos [9]. El  $CuCl_2$  oxidó selectivamente los conectores,

dejando inalterada la capa de oro que se recuperó posteriormente. Los potenciales de óxido reducción del sistema, son presentados por *Lundström, M.* et al [14] y se muestran en las ecuaciones 3, 4, 5, 6.



En términos de eficiencia, el proceso se proyecta como una excelente alternativa al alcanzar oxidaciones completas en cortos periodos de tiempo y a temperatura ambiente [9], sin embargo se observa la necesidad que futuras investigaciones centren su atención en los porcentajes de recuperación y en la caracterización del metal precioso obtenido, datos que permitirían comparar la eficiencia del  $\text{CuCl}_2$  respecto a otros agentes de recuperación como el persulfato de potasio.

### 3 DESARROLLO EXPERIMENTAL

A partir de los dos métodos revisados, se seleccionó el persulfato de potasio, por su seguridad de operación, eficiencia en la recuperación y bajo costo, para ser evaluado como agente oxidante sobre una nueva fuente de desecho metálica (puntos de inserción electrónicos). Aunque el cloruro cúprico reporta menores tiempos de reacción, su manejo requiere un control operativo estricto debido al uso del ácido hidroclicórico y por la posible formación de cloro gaseoso durante la reacción. En la tabla 1 se muestran comparativamente los dos sistemas.

**Tabla 1. Características de los dos sistemas de oxidación**

<b>Características</b>	<b>Sistema Persulfato de potasio</b>	<b>Sistema Cloruro cúprico</b>
Máximo Potencial de redox	$E^{\circ} (\text{vs. NHE}) = 2.08\text{V}$	$E^{\circ} (\text{vs. NHE}) = 0.499\text{V}$
Medio de disolución	Agua	Ácido hidroclicórico
Regeneración del reactivo	No	Si
Porcentajes de recuperación	98%	No reportado
Impacto ambiental	Bajo	Bajo

#### 3.1. Materiales y reactivos

Las materias primas para esta investigación se toman de los residuos eléctricos y electrónicos, los cuales fueron suministrados por la empresa LITO S.A. Los residuos fueron segregados manualmente por la empresa LITO S.A y se tomaron, como fuente para la recuperación, los puntos de inserción dorados presentes en tarjetas electrónicas de circuito impreso. El reactivo utilizado como agente no lixivante de oxidación selectiva de bajo impacto ambiental para la recuperación de oro desde la fuente metálica fue el persulfato de potasio ( $\text{K}_2\text{S}_2\text{O}_8$ ) grado comercial, con una pureza mínima del 98%. El reactivo se presenta como cristales blancos en estado sólido, solubles en agua.

### **3.2 Determinación de las variables oxidativas sobre sustratos metálicos**

Se evaluó el comportamiento del persulfato de potasio a diferentes concentraciones sobre 100g de la fuente metálica en solución acuosa a temperatura de ebullición y con agitación magnética. Las soluciones se prepararon en porcentajes en volumen (%p/v) de 10, 15, 20, 25, 30 y 35 en agua destilada, tomando como referencia el método reportado por Syed, S. [11], adicionalmente se suministró aire dentro del sistema para mejorar la remoción del oro. La variable respuesta obtenida fue el tiempo de remoción del metal precioso. El porcentaje removido es calculado teniendo en cuenta el porcentaje total de oro presente en el material de partida, determinado por el peso total de oro recuperado de 5 fracciones de 50g seleccionadas aleatoriamente y sometidas a disolución completa del sustrato.

### **3.3 Oxidación selectiva de los puntos de inserción**

Se sometieron 15 kg de la fuente metálica (Puntos de inserción) al proceso de oxidación selectiva, dividiendo el total del material en 3 fracciones de 5 Kg. Cada fracción fue tratada por un tiempo de 90 minutos en una solución al 20 (%p/v) de persulfato de potasio en agua corriente a temperatura de ebullición. Durante este tiempo el cobre presente en la fuente como sustrato se oxidó parcialmente, lo suficiente como para permitir el desprendimiento del oro. Las soluciones resultantes del proceso de oxidación de cada una de las 3 fracciones, contienen en la superficie, el metal precioso de interés en forma no lixiviada. Cada solución fue recolectada luego de realizar lavados sucesivos del sustrato parcialmente oxidado. Posteriormente se separó el metal de interés con un equipo de filtración al vacío. Se utilizaron filtros con poro de 11µm. El oro quedó retenido en el filtro de donde fue retirado para someterlo a fundición, el líquido resultante se almacenó para obtener como subproducto de la reacción sulfato de cobre en forma de cristales.

### **3.4 Caracterización por microscopia de electrónica de barrido (SEM)**

La totalidad de oro recuperado de las tres fracciones fue fundida en horno de inducción y caracterizada por (SEM) para determinar su pureza. Los análisis fueron realizados con un microscopio electrónico de barrido JEOL JSM 5910LV equipado con detectores de rayos X tipo EDS para microanálisis químico cualitativo y semi-cuantitativo.

## **4 RESULTADOS Y ANÁLISIS**

### **4.1 Concentración efectiva del persulfato sobre la fuente metálica**

Se estableció una concentración ajustada de 20 (%p/v) y un tiempo de reacción de 90 minutos para la recuperación de oro desde la fuente propuesta. Concentraciones inferiores al 10% no lograron debilitar las uniones entre el sustrato metálico y el oro, lo cual es concordante con los reportes de Syed, S. [11]. Al aumentar la concentración en un 30 y 35%, el tiempo de remoción del metal precioso se mantuvo entre 85 y 87 minutos, tiempos que no representan mejoras en la eficiencia del método, debido a que el incremento en la concentración aumentaría significativamente el costo del proceso. En la tabla 2 se muestran los experimentos realizados y los porcentajes de remoción obtenidos.

**Tabla 2. Concentración efectiva del reactivo sobre los puntos de inserción electrónicos**

Nivel	Concentración $K_2S_2O_8$ (%p/v)	Tiempo de remoción (Minutos)	Porcentaje de remoción* (%)
1	10	Remoción parcial	22.414
2	15	130	87.069
3	20	90	98.276
4	25	90	98.275
5	30	87	98.276
6	35	85	98.267

\* Cantidad de oro en el material de partida (0,116%)

#### 4.2 Oro recuperado de cada fracción

Utilizando la concentración ajustada del 20(%p/v) de persulfato y un tiempo de reacción de 90 minutos, se logró obtener el oro en su estado no lixiviado (Figura 1). Los porcentajes de recuperación de cada una de las tres fracciones se muestran en la tabla 3.



**Figura 1. Oro recuperado en estado no lixiviado**

**Tabla 3. Porcentajes de recuperación**

Fracción*	Oro recuperado (g)	Oro recuperado (%)	Porcentaje de recuperación <sup>+</sup> (%)
1	5.680	0.114	98.28
2	5.712	0.114	98.28
3	5.630	0.113	97.41

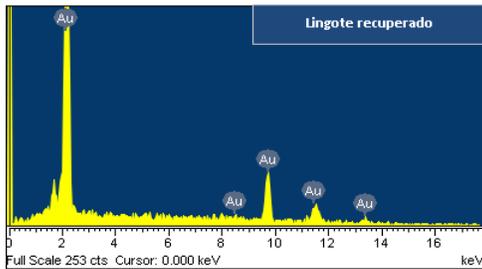
\* Tamaño de fracción 5,00 Kg

<sup>+</sup> Cantidad de oro en el material de partida 0,116%

#### 4.3 Caracterización del oro recuperado

Por medio del análisis de microscopía electrónica de barrido (SEM) realizado, se pudo determinar la pureza del oro recuperado. En el espectro EDS (Figura 2) se puede observar que todos los picos corresponden al elemento Au, lo cual demuestra la efectividad del método en

términos de selectividad. La figura 3 muestra los porcentajes arrojados por el análisis EDS que determinan que la muestra corrida es 100% oro.



**Figura 2. Espectro EDS**

Processing option: All elements analyzed (Normalized)		
Number of iterations = 1		
Standard:		
Au Au 1-Jun-1999 12:00 AM		
Element	Weight%	Atomic%
Au M	100.00	100.00
Totals	100.00	

**Figura 3. Análisis porcentual**

## 5 CONCLUSIONES

A través de la revisión de los métodos no convencionales de bajo impacto ambiental disponibles actualmente para la recuperación de oro desde residuos eléctricos y electrónicos, se pudo establecer que entre los agentes oxidantes persulfato de potasio ( $K_2S_2O_8$ ) y cloruro cúprico ( $CuCl_2$ ), el sistema persulfato de potasio tiene mayores ventajas:

1. Mayor potencial de óxido reducción
2. Uso de agua como solvente
3. Porcentajes de recuperación reportados

Teniendo como referencia las ventajas asociadas al sistema persulfato de potasio, se seleccionó este reactivo, y se logró establecer un nuevo procedimiento, determinado por el ajuste de la concentración de persulfato (20%p/v) para un tiempo de reacción de 90 minutos y por la inclusión de métodos mecánicos (agitación ultrasónica) y químicos (Suministro de oxígeno), que arrojó porcentajes de recuperación del 98% de oro de alta pureza, a partir de una fuente metálica (puntos de inserción electrónicos) nunca antes tratada con este reactivo.

## 6 AGRADECIMIENTOS

La autora agradece a la empresa LITO S.A por el suministro de materiales e instalaciones para el desarrollo del proceso y por la gestión realizada a nivel nacional para la disposición ambientalmente segura de residuos eléctricos y electrónicos.

## 7 REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Syed, S, "Recovery of gold from secondary sources-A review", Hydrometallurgy, Vol.115, pp. 30-51, 2012.
2. Lee, J.C, Song, H.T, Yoo, J.M, "Present status of the recycling of waste electrical and electronic equipment in Korea", Resources Conservation and Recycling, Vol.50, No.4, pp. 380-397, 2007.

3. Tuncuk, A, Stazi, V, Akcil, A, Yazici, E.Y, Deveci, H, “Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling”, *Minerals Engineering*, Vol.25, pp. 28-37, 2012.
4. Flandinet, L, Tedjar, F, Ghetta, V, Fouletier, J, “Metals recovering from waste printed circuit boards (WPCBs) using molten salts”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol. 213-214, pp. 485- 490, 2012.
5. Yang, H, Liu, J, Yang, J, “Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.187, No. 1-3, pp. 393-400, 2011.
6. Lu, W, Lu, Y, Liu, F, Shang, K, Wang, W, Yang, Y, “Extraction of gold(III) from hydrochloric acid solutions by CTAB/n-heptane/iso-amyl alcohol/Na<sub>2</sub>SO<sub>3</sub> microemulsion”, *Journal of Hazardous Materials*, Vol.186, No 2-3, pp. 2166-2170, 2011.
7. Sheng, P.P, Etsell, T.H, “Recovery of gold from computer circuit board scrap using aqua regia”, *Waste Management and Research*, Vol.25, pp. 380-383, 2007.
8. Kristofova, D, Karnik, T, “Hydrometallurgical extraction of gold from electronic waste”, *Miner. Slov*, Vol.28, No.5, pp. 429-430, 1996.
9. Barbieri, L, Goivanardi, R, Lancellotti, I, Michelazzi, M, “A New environmentally friendly process for the recovery of gold from electronic waste”, *Environmental Chemistry Letters*, Vol.8, No.2, pp. 171-178, 2009.
10. Pant, D, Joshi, D, Upreti, M.K, Kotnala, R.K, “Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology”, *Waste Management*, Vol.32, pp. 979-990, 2012.
11. Syed, S, “A green technology for recovery of gold from non-metallic secondary sources”, *Hydrometallurgy*, Vol. 82, pp. 48-53, 2006.
12. Bard, A.J, Parsons, R, Jordan, J, “Standard Potentials in Aqueous Solution”, New York, Marcel Dekker, pp. 107, 1985.
13. Cakir, O, “Copper etching with cupric chloride and regeneration of waste etchant”, *Journal of Materials Processing Technology*, Vol.175, pp. 63-68, 2006.
14. Lundström, M, Aromaa, J, Forsén, O, “Redox potential characteristics of cupric chloride solutions”, *Hydrometallurgy*, Vol.95, pp.285-289, 2008.