



UNIVERSIDAD TÉCNICA PARTICULAR DE LOJA
La Universidad Católica de Loja

FACULTAD DE INGENIERÍAS Y ARQUITECTURA

CARRERA DE GEOLOGÍA Y MINAS

Recuperación de metales a partir de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) aplicando procesos de hidrometalurgia extractiva

Trabajo de titulación previo a la obtención del título de:

INGENIERO EN GEOLOGÍA Y MINAS

Autor: Ramón Caamaño, Diego Alexander

Director: Calderón Maza, Erika Lizbeth

LOJA

2024



Esta versión digital, ha sido acreditada bajo la licencia Creative Commons 4.0, CC BY-NY-SA: Reconocimiento-No comercial-Compartir igual; la cual permite copiar, distribuir y comunicar públicamente la obra, mientras se reconozca la autoría original, no se utilice con fines comerciales y se permiten obras derivadas, siempre que mantenga la misma licencia al ser divulgada. <http://creativecommons.org/licenses/by-nc-sa/4.0/deed.es>

2024

Aprobación del director del Trabajo de Titulación

Loja, 25 de abril de 2024

Doctor

José Arturo Guartán Medina

Director de la carrera de Geología y Minas

Ciudad. -

De mi consideración:

Me permito comunicar que, en calidad de director del presente Trabajo de Titulación denominado: Recuperación de metales a partir de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) aplicando procesos de hidrometalurgia extractiva realizado por Diego Alexander Ramón Caamaño ha sido orientado y revisado durante su ejecución, así mismo ha sido verificado a través de la herramienta de similitud académica institucional, y cuenta con un porcentaje de coincidencia aceptable. En virtud de ello, y por considerar que el mismo cumple con todos los parámetros establecidos por la Universidad, doy mi aprobación a fin de continuar con el proceso académico correspondiente.

Particular que comunico para los fines pertinentes.

Atentamente,

Director: Mgtr. Erika Lizbeth Calderón Maza

C.I.: 1717849515

Correo electrónico: elcalderon@utpl.edu.ec

Declaración de autoría y cesión de derechos

Yo, Diego Alexander Ramon Caamaño, declaro y acepto en forma expresa lo siguiente:

Ser autor (a) del Trabajo de Titulación denominado: Recuperación de metales a partir de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) aplicando procesos de hidrometalurgia extractiva, de la carrera de Geología y Minas, específicamente de los contenidos comprendidos en: el capítulo 1 (marco teórico), capítulo 2 (metodología), y capítulo 3 (resultados), siendo Erika Lizbeth Calderón Maza, director (a) del presente trabajo; también declaro que la presente investigación no vulnera derechos de terceros ni utiliza fraudulentamente obras pre-existentes. Además, ratifico que las ideas, criterios, opiniones, procedimientos y resultados vertidos en el presente trabajo investigativo, son de mi exclusiva responsabilidad. Eximo expresamente a la Universidad Técnica Particular de Loja y a sus representantes legales de posibles reclamos o acciones judiciales o administrativas, en relación con la propiedad intelectual de este trabajo.

Que la presente obra, producto de mis actividades académicas y de investigación, forma parte del patrimonio de la Universidad Técnica Particular de Loja, de conformidad con el artículo 20, literal j), de la Ley Orgánica de Educación Superior; y, artículo 91 del Estatuto Orgánico de la UTPL, que establece: "Forman parte del patrimonio de la Universidad la propiedad intelectual de investigaciones, trabajos científicos o técnicos y tesis de grado que se realicen a través, o con el apoyo financiero, académico o institucional (operativo) de la Universidad", en tal virtud, cedo a favor de la Universidad Técnica Particular de Loja la titularidad de los derechos patrimoniales que me corresponden en calidad de autor/a, de forma incondicional, completa, exclusiva y por todo el tiempo de su vigencia.

La Universidad Técnica Particular de Loja queda facultada para ingresar el presente trabajo al Sistema Nacional de Información de la Educación Superior del Ecuador para su difusión pública, en cumplimiento del artículo 144 de la Ley Orgánica de Educación Superior.

.....

Autor: Diego Alexander Ramón Caamaño

C.I.: 1900686351

Correo electrónico: daramon4@utpl.edu.ec

Dedicatoria

El presente trabajo lo he realizado con humildad y perseverancia demostrando superación e interés en el desarrollo de este.

El cual va dedicado a mis padres quienes con su amor me han brindado su apoyo moral y económico, a mis abuelos, que, aunque no se encuentren conmigo, son mi fuente de inspiración para la realización de mis metas y a todos aquellos quienes, con su comprensión y apoyo constante, me incentivan a obtener éxitos y poder convertir mis sueños en realidad.

Agradecimiento

Mi agradecimiento sincero en primer lugar es a Dios por hacer realidad mi sueño de culminar con éxito esta meta. De igual manera mi agradecimiento todas las personas que conforman a esta noble institución de la Universidad Técnica Particular de Loja, y mi gratitud a la Mgtr. Erika Lizbeth Calderón Maza directora de tesis, por brindarme la orientación, Apoyo y conocimientos requeridos para el desarrollo de mi tesis. Por mis familiares y amigos que fueron parte de este crecimiento personal, sepan estaré eternamente agradecido.

Índice de contenido

Carátula	I
Aprobación del director del Trabajo de Titulación	II
Declaración de autoría y cesión de derechos.....	III
Dedicatoria	V
Agradecimiento.....	VI
Índice de contenido	VII
Resumen	2
Abstract	3
Introducción	4
Capítulo uno.....	6
Marco teórico	6
1.1. Estado del arte	6
1.2. ¿Qué son los RAEE o WEEE (en inglés)?	7
1.3. Antecedentes.....	7
1.3.1. <i>Residuos electrónicos: un problema internacional</i>	7
1.3.2. <i>Residuos electrónicos: un problema nacional</i>	11
1.4. Recuperación de metales valiosos a partir de los RAEE	14
1.5. Técnicas de recuperación de metales de los RAEE	14
1.5.1. <i>Pirometalurgia</i>	20
1.5.2. <i>Hidrometalurgia</i>	22
Capítulo dos	28
Metodología.....	28

2.1	Pretratamiento.....	31
2.1.1	<i>Preparación.....</i>	32
2.1.2	<i>Reducción de tamaño.....</i>	32
2.1.3	<i>Análisis de composición química.....</i>	32
2.2	Proceso de lixiviación de los RAEE.....	34
2.2.1	<i>Método 1. Lixiviación con previa oxidación</i>	35
2.2.1.1	Primera fase: peróxido de hidrógeno (H₂O₂).	36
2.2.1.2	Segunda fase: ácido sulfúrico (H₂SO₄).	36
2.2.1.3	Tercera fase: ácido nítrico (HNO₃).....	37
2.2.1.4	Cuarta fase: agua regia.	37
2.2.2	<i>Método 2. Lixiviación con agente oxidante</i>	37
2.2.2.1	Primera fase: ácido clorhídrico (HCl).....	38
2.2.2.2	Segunda fase: ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno (H₂SO₄+H₂O₂).	38
2.2.2.3	Tercera fase: ácido nítrico.	39
2.2.2.4	Cuarta fase: agua regia.	39
	Capítulo tres.....	40
	Resultados y discusión	40
3.1	Caracterización química de los materiales	40
3.2	Lixiviación de metales de los RAEE	41
3.3	Precipitación de metales	49
	Conclusiones	51
	Recomendaciones	53
	Bibliografía	54
	Apéndice	62
	Apéndice A Cálculo del rendimiento por el primer método.....	62

Apéndice B Cálculo del rendimiento por el segundo método	67
---	-----------

Índice de figuras

Figura 1 Países latinoamericanos involucrados en la gestión de RAEE	9
Figura 2 Recolección de RAEE en Latinoamérica	10
Figura 3 RAEE producidos en Ecuador hasta 2019.....	12
Figura 4 Comparativa de AEE y RAEE generados en el 2019.....	13
Figura 5 Esquema general del proceso de reciclaje de los RAEE.....	15
Figura 6 Línea de tratamiento mecánico para preprocesamiento de RAEE	17
Figura 7 Proceso pirometalúrgico para el reciclaje de RAEE.....	21
Figura 8 Proceso hidrometalúrgico para el reciclaje de RAEE.....	24
Figura 9 Flujograma de proceso empleado para el desarrollo de este trabajo	29
Figura 10 Flujograma de proceso de recuperación de metales contenidos en los RAEE	31
Figura 11 Pretratamiento de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos	33
Figura 12 Equipo de FRX analizando una placa PCB.....	34
Figura 13 Pesado de la muestra.....	35
Figura 14 Equipo agitador magnético usado para la lixiviación.....	36
Figura 15 Ejemplo de licor obtenido con agua regia.....	37
Figura 16 Licor obtenido de coloración verdosa debido a la oxidación del cobre	39
Figura 17 Eficiencia de la extracción de cobre	43
Figura 18 Eficiencia de la extracción de plata	44
Figura 19 Eficiencia de la extracción de oro	45
Figura 20 Eficiencia de la extracción de paladio	46
Figura 21 Comparación del rendimiento total de cada método.....	48

Índice de tablas

Tabla 1 Ventajas y desventajas de los procesos pirometalúrgicos	20
Tabla 2 Ventajas y desventajas de los procesos hidrometalúrgicos	23
Tabla 3 Recopilación de lixiviación de metales base y tierras raras de RAEE.....	25
Tabla 4 Recopilación de lixiviación de metales preciosos de RAEE.....	26
Tabla 5 Parámetros operacionales usados para lixiviar las PCB	35
Tabla 6 Resultado de la composición de metales procedentes de diferentes residuos de PCB recolectados en este trabajo	40
Tabla 7 Resultados del ICP - OES, de los licores obtenidos para cada agente lixivante (M1)	41
Tabla 8 Resultados del ICP - OES, de los licores obtenidos para cada agente lixivante (M2)	42
Tabla 9 Rendimiento total del proceso mediante el primer método.....	47
Tabla 10 Rendimiento total del proceso mediante el segundo método	47

Resumen

En este estudio se llevó a cabo la liberación de metales, especialmente metales preciosos en desechos de RAEE de celulares, mediante un proceso hidrometalúrgico que incluyó un pretratamiento con NaOH a 10M y dos lixiviaciones ácidas, donde se comparó cual fue más eficiente mediante análisis ICP-OES. Se usaron como agentes lixiviantes H_2O_2 , HCl, H_2SO_4 , $H_2SO_4 + H_2O_2$, HNO_3 y Agua regia. Para el caso del cobre, se alcanzaron rendimientos máximos de 43.63% con Agua regia (M1) y 69.31% con HNO_3 (M2), mientras que para metales preciosos como la plata se logró rendimientos máximos de 72.97% con ácido nítrico (M1) y 43.28 % con $H_2SO_4 + H_2O_2$ (M2), en el caso del oro, se alcanzó a extraer con agua regia (M1), 3.61% y 6.7% de paladio, con HNO_3 3.58 % de Au, y 6.7 % de Pd. Los iones metálicos contenidos en el lixiviado producido previamente por esta secuencia de lixiviación, no fueron extraídos debido a la baja cantidad de metales preciosos encontrados en los licores obtenidos, sin embargo, se sugiere utilizar agentes oxidantes como peróxido de hidrogeno o ácido perclórico.

Palabras clave: RAEE, hidrometalurgia, lixiviación

Abstract

In this study, the release of metals and precious metals in cell phone WEEE waste was carried out through a hydrometallurgical process that includes a pretreatment with NaOH at 10M and two acid leachings, where it was compared which was more efficient by ICP-OES analysis. H₂O₂, HCl, H₂SO₄, H₂SO₄ + H₂O₂, HNO₃ and Agua regia were used as leaching agents. In the case of copper, maximum yields of 43.63% were reached with Agua regia (M1) and 69.31% with HNO₃ (M2), while for precious metals such as silver, maximum yields of 72.97% were achieved with nitric acid (M1) and 43.28% with H₂SO₄ + H₂O₂ (M2), in the case of gold, it was possible to extract with aqua regia (M1). 3.61% and 6.7% palladium, with HNO₃ 3.58% Au, and 6.7% Pd. The metallic ions contained in the leachate previously produced by this leaching sequence were not extracted due to the low amount of precious metals found in the liquors obtained; however, it is suggested to use oxidizing agents such as hydrogen peroxide or perchloric acid.

Keywords: WEEE, hydrometallurgy, leaching

Introducción

Los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE), que se refieren a dispositivos eléctricos y electrónicos y sus conjuntos que han sido desechados como residuos sin el propósito de reutilizarlos, es una de las áreas de más rápido crecimiento en el mundo. Frente a un mundo consumista, la cantidad de residuos electrónicos se duplicó entre 2009 y 2014 (Hsu et al., 2019). El mundo había generado 53,6 Mt de residuos electrónicos en 2019, y el flujo de residuos podría alcanzar 74,7 Mt en 2030 (Forti et al., 2020). Dado que los residuos de PCB poseen un valor económico tan alto, su reciclaje ha atraído mucha atención en los últimos años, es así como, su valor va más allá de ser solo un residuo.

La recuperación de metales básicos y preciosos a partir de PCB de desecho se puede llevar a cabo mediante métodos hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos y electrometalúrgicos (Marra et al., 2018a). En comparación con los métodos pirometalúrgicos, los tratamientos hidrometalúrgicos poseen varias ventajas, como un menor costo de capital, un menor impacto ambiental, una mayor recuperación de metales y una gestión más sencilla (Huang et al. 2022).

En este trabajo tuvo como objetivo la recuperación de metales a partir de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos aplicando procesos de hidrometalurgia, para lograr este objetivo, se determinará y ejecutará un pretratamiento de los residuos, para después realizar dos pruebas hidrometalúrgicas comparativas, tomando en cuenta las variables como: el tipo y concentración del agente lixiviante, en este caso principalmente H_2O_2 , HCl , H_2SO_4 , $H_2SO_4+H_2O_2$, HNO_3 , agua regia, también se tomó en cuenta la temperatura del proceso. Finalmente se hizo un análisis químico de licor obtenido, a través de espectrometría de emisión óptica (ICP-OES), con el fin de analizar cual agente lixiviante demuestra ser óptimo para extraer ciertos metales, especialmente aquellos que representan un valor económico considerable, como el Au, Ag, y Pd.

Las facilidades de este proyecto es que la materia prima o en este caso los residuos aparatos eléctricos y electrónicos, se encuentran prácticamente en todos lados, esto representa una oportunidad, para la realización de este tipo de trabajos. Sin embargo, también existen inconvenientes o limitantes con los que se enfrenta en el desarrollo del

trabajo, siendo una de ellas, en la etapa de pretratamiento, el no contar con el equipo de trituración y molienda adecuados para tratar este tipo de materiales, ya que estas contienen una gran cantidad de cobre y aleaciones, las cuales son muy dúctiles, y se requiere equipos específicos.

La realización de este proyecto se divide en 2 partes: dentro de la primera etapa se hizo una investigación o revisión sistemática de la temática, la cual sirvió para redactar el estado del arte o el marco teórico, además de determinar el proceso hidrometalúrgico que se usó, esto se encuentra en el Capítulo 1. La segunda etapa se basó en realizar la fase de pretratamiento, el proceso de lixiviado de los residuos y el análisis químico del licor obtenido, el cual se expone en el Capítulo 2. Finalmente, en el Capítulo 3 se refiere a los resultados obtenidos y la discusión concerniente a otros estudios de aplicación similar.

La recuperación de metales preciosos puede ser el objetivo principal del proceso de reciclaje de PCB de los RAEE, debería ser el objetivo de estudio de las instituciones educativas y empresas, además convendría capacitar e informar a la sociedad sobre este tema, y así lograr una mejor gestión de los residuos de RAEE. Conjuntamente, futuras actividades de investigación deberían incorporar el desarrollo y establecimiento de métodos analíticos universales para la cuantificación rápida y confiable de elementos preciosos y tierras raras en diferentes muestras de RAEE, de modo que se puedan seleccionar y aplicar procesos apropiados de recuperación y reciclaje para beneficiarse de estos recursos.

Mediante la realización de este proyecto, se pretende que sirva como contribución para la ampliación de estudios dentro de este campo, con el fin de obtener a futuro métodos de extracción y aprovechamiento de metales preciosos y base, para influir una economía circular, lo cual ayudaría al desarrollo de nuestra sociedad.

Capítulo uno

Marco teórico

1.1. Estado del arte

La evolución de un enfoque lineal a uno circular ha caracterizado las estrategias de gestión de residuos en las últimas décadas, puesto que, el enfoque lineal tradicional se basa en la extracción de materias primas, la producción, el uso, el desperdicio y el vertido, en otras palabras, no hay opciones para las materias primas excepto para ser utilizadas y luego desechadas (Cossu, 2013). Sin embargo, con las poblaciones en constante expansión, hay escasez de materias primas para continuar apoyando este camino lineal, es ahí cuando el enfoque circular surge principalmente de esta creciente necesidad de materias primas (Cossu, 2013). Actualmente, la atención se está desplazando de las existencias limitadas y fijas de materias primas a las crecientes existencias antropogénicas de materiales, lo que crea la base para el desarrollo del concepto de Minería Urbana (Cossu, 2013).

En este contexto se desarrollan actividades de Minería Urbana, que comprenden acciones y tecnologías diseñadas para la recuperación de materiales y energía a partir de productos del catabolismo urbano (Cossu, 2013).

Por lo tanto, la minería urbana o *Urban Mining* proporciona una gestión sistemática de las existencias de recursos antropogénicos y los desechos, con miras a la protección ambiental a largo plazo, la conservación de recursos y los beneficios económicos (Cossu, 2013).

Un ejemplo ilustrativo lo dan los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE), debido a que el crecimiento de la producción de RAEE es proporcional al avance de la tecnología (Pascuas et al., 2018). Debido a su corta vida económica, la cantidad de este flujo de residuos está en continuo aumento, así, por ejemplo, dado que la concentración de oro en chatarra eléctrica y electrónica podría ser considerablemente más alta que la cantidad de oro en las minas de oro, la recuperación de oro de los RAEE podría resultar en una forma más ecológicamente compatible (Cossu, 2013).

Los RAEE son la columna vertebral de la minería urbana, ya que se refieren a materias primas críticas de interés industrial, por lo que, a través de varias contribuciones, ordenadas por componentes individuales de chatarra (PCB (placa de circuito impreso), LCD (pantalla de cristal líquido), CRT (tubo de rayos catódico), baterías) describen los resultados de las investigaciones sobre la recuperación de metales preciosos (oro, plata), elementos raros (indio, neodimio) y otros metales-metaloides (Cossu y Williams, 2015).

1.2. ¿Qué son los RAEE o WEEE (en inglés)?

RAEE es el término que se utiliza para denotar una variedad de equipos al final de su vida útil que provienen de electrodomésticos y productos eléctricos obsoletos (Kaya, 2016). Todos los aparatos eléctricos y electrónicos (AEE) están compuestos por productos y piezas que trabajan con una fuente de alimentación eléctrica o una batería (Kaya, 2016). Cuando la vida útil de estos aparatos finaliza, son desechados por sus propietarios, como consecuencia, los AEE pasan a formar RAEE, que aun contienen materiales valiosos como el Au, Cu, Ag, Li, etc., e igual manera residuos peligrosos, como Pb, Hg y contaminantes plásticos Au, Cu, Ag.

La generación de RAEE establece una problemática social y medioambiental que hoy en día es abordada por ciertos sectores de la sociedad (Caicedo, 2020). La producción de Equipos Eléctricos y Electrónicos (AEE) modernos requiere el uso de recursos escasos y costosos, por lo que, la recuperación de estos materiales representa una importante oportunidad económica (Cucchiella et al., 2015).

1.3. Antecedentes

1.3.1. Residuos electrónicos: un problema internacional

El proyecto GEM (The Global E-waste Monitor 2020), es un esfuerzo colaborativo del Programa Ciclos Sostenibles (SCYCLE), actualmente copatrocinado por la Universidad de las Naciones Unidas (UNU) y el Instituto de las Naciones Unidas para Formación Profesional e Investigación (UNITAR), la Unión Internacional de Telecomunicaciones (UIT) y la Asociación Internacional de Residuos Sólidos (ISWA), indica que, en el 2019, según el Monitoreo mundial de los residuos electrónicos, se estableció una cifra récord de

aproximadamente 53,6 Mt (millones de toneladas métricas) de residuos electrónicos, lo que significa un aumento del 21% desde el 2014 (Forti et al., 2020). Como consecuencia de ello, se puede determinar que el desperdicio de recursos valiosos va en crecimiento, desaprovechando elementos poco comunes y liberando sustancias que son un riesgo ambiental y para la salud del ser humano.

Los RAEE son un flujo de residuos tóxicos en rápido crecimiento, que contienen materiales valiosos (por ejemplo: las materias primas halladas en los RAEE ascienden 57 millones de dólares, de esta cantidad el 17% se documentó, recogió, y recicló de manera ambientalmente racional, descontaminando y reciclando los materiales valiosos) y sustancias tóxicas (por ejemplo: gases de efecto invernadero, retardantes de llama bromados, plomo, mercurio, además el 83% no se ha documentado, recogido y reciclado de manera ambientalmente racional) (Wagner et al., 2022).

Según Wagner, en el trabajo titulado Monitoreo regional de residuos electrónicos del proyecto UNIDO-GEF 5554UNIDO-GEF 5554, para el año 2019, el 71% de la población mundial (78 países) están bajo una legislación, una política en tema de residuos electrónicos, lo que supone un avance respecto al 66% de la población en 2017, aun así, en la mayoría de los casos, algunos países no cuentan con las políticas, ni con el apoyo financiero, lo cual no garantiza su aplicación y cumplimiento.

Los objetivos de desarrollo sostenible (objetivo 12), sobre el consumo y producción responsables, está centrado en la gestión de los residuos electrónicos, en el indicador 12.5.1 sobre la tasa nacional de reciclaje, subindicador en residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, y el indicador 12.4.2 sobre la generación de residuos peligrosos (Cepal, 2019).

Figura 1

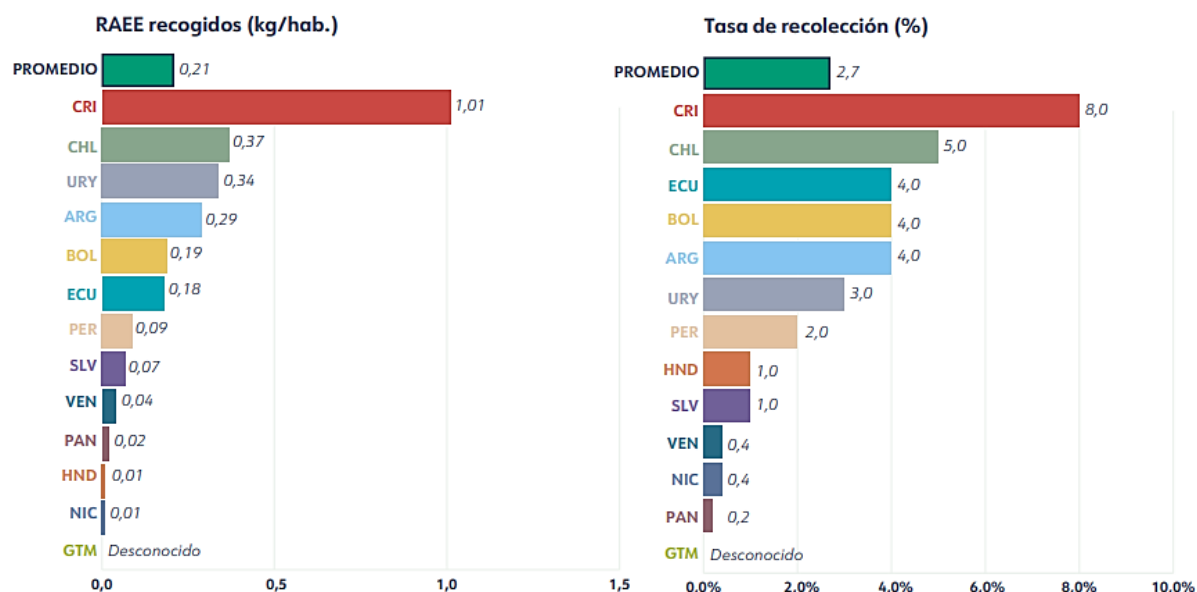
Países latinoamericanos involucrados en la gestión de RAEE



Nota. Países involucrados en la legislación, y gestión de aparatos eléctricos y electrónicos, Costa Rica es el país con mayor presencia el tema de recolección de residuos electrónicos seguido por Chile. Ecuador también se ubica entre los países que gestionan los RAEE (Wagner et al., 2022)

En América Latina de los 13 países involucrados en la gestión de los RAEE (Figura 1), 5 tienen establecida una legislación sobre residuos electrónicos, pero todos forman parte de los Convenios de Basilea, Rotterdam y Estocolmo, y 12 constituyen parte del Convenio de Minamata, donde el país de Guatemala es hoy en día el signatario (Wagner et al., 2022).

En Latinoamérica, la generación de residuos aumentó el 49%, teniendo un incremento de 0,9 Mt o 4,7 Kg por habitante (en 2010) a 1,3 Mt o 6,5 Kg por habitante en 2019 (Wagner et al., 2022). Entre todos los países se han recogido y gestionado un aproximado de 0,04 Mt o 0,21 Kg/hab, como se muestra en la Figura 2, entre los años 2018-2019, siendo Costa Rica el país con mayor presencia en el tema de recolección de residuos electrónicos seguido por Chile (Wagner et al., 2022).

Figura 2*Recolección de RAEE en Latinoamérica*

Nota. Para el año 2019, los residuos electrónicos recolectados para su tratamiento (Kg/hab) a la izquierda, la tasa de recolectada de residuos eléctricos y electrónicos a la derecha (Wagner et al., 2022).

Ecuador, Panamá, Argentina, Chile, Costa Rica, Venezuela y Perú, tienen infraestructuras para el tratamiento de residuos electrónicos, especializadas para ciertos productos RAEE (Wagner et al., 2022).

La mayor parte de los países exportan sus residuos electrónicos para su recuperación y tratamiento de fracciones valiosas y rentables, por el contrario, los países de esta región no permiten que se importen residuos peligrosos para su tratamiento y disposición final (Wagner et al., 2022).

Un poco más del 97% de los residuos generados en estos países, no son recogidos ni enviados a instalaciones donde se les proporcione una adecuada gestión ambiental y la mayor parte de estos residuos generalmente acaban en vertederos donde son manipulados por el sector informal, los cuales se encargan de separar las partes de valor, mientras que las partes peligrosas se dispone en vertederos lo que ocasiona daños en el ambiente debido a las sustancias peligrosas que emiten estos residuos (Wagner et al., 2022).

El reciclaje por parte del sector informal implica que algunas partes peligrosas de estos residuos vuelve a entrar en la cadena de producción, lo que repercute negativamente en este sector, al afectar el ecosistema, la salud y la comunidad en general (Wagner et al., 2022).

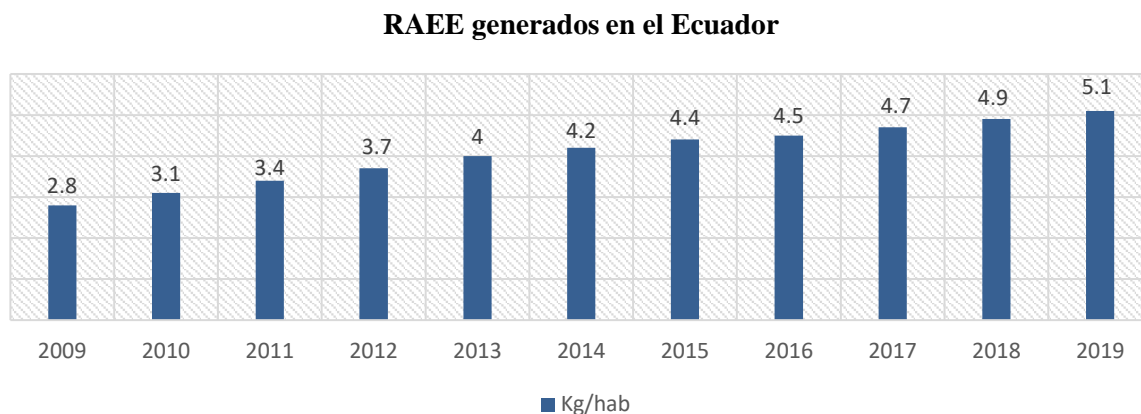
1.3.2. Residuos electrónicos: un problema nacional

La República del Ecuador cuenta con un marco jurídico y normativo sobre los residuos peligrosos y productos químicos, junto con leyes que gira en torno a los RAEE, y en especial a los celulares o teléfonos móviles.

Entre las principales normas jurídicas, se establece lo siguiente: los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos están reglamentados en el Código Orgánico del Ambiente, Decreto N.º 752, publicado en el Registro Oficial N.º 507 del 12 de junio de 2019.

El título 6 aborda sobre la gestión integral de sustancias químicas, en el título 7, sobre la gestión integral de los desechos y los residuos. En el título 8 se señala la responsabilidad del productor y el título 9 detalla la producción y el consumo sostenible (Ministerio del Ambiente del Ecuador (MAE), 2019).

Entre algunos objetivos, una de las metas del Plan Nacional de Desarrollo del Ecuador (2017 – 2021), fue lograr sistemas de gestión de pasivos ambientales, descargas líquidas, residuos sólidos, que misiones en la atmósfera, además de los residuos tóxicos y peligrosos. Como otro objetivo para el año del 2021 se planteó aumentar la tasa de reciclaje de los residuos sólidos, sin embargo, en la República del Ecuador no se cuenta con una industria para la fabricación de aparatos electrónicos, sin embargo, existen empresas que se dedican a ensamblar y reparar aparatos (Wagner et al., 2022). Sin embargo, hasta el 2023 no se encuentra información sobre el cumplimiento de estos objetivos. Esto podría ser debido a la maraña de corruptela en las esferas gubernamentales. Lo cual conlleva una problemática para este sector, convirtiendo al Ecuador en un país sin crecimiento.

Figura 3*RAEE producidos en Ecuador hasta 2019*

Nota. Ecuador es un país que cuenta con una gestión y legislación de los RAEE, sin embargo, el crecimiento en cuanto a generación de residuos ha aumentado en 10 años (2009 – 2019). (Wagner et al., 2022).

Como se muestra en la Figura 3, en el Ecuador los RAEE generados crecieron principalmente de 2,8 kg/hab (41,8 kt) a 5,1 kg/hab. (87,6 kt) en diez años (2009 – 2019) (Wagner et al., 2022).

Según el Ministerio de Ambiente Agua y Transición Ecológica (MAATE), el País tiene 5 instalaciones de tratamiento, ubicadas en las principales ciudades (Quito y Guayaquil), con una capacidad anual de 6000 t, en las cuales al año son tratados 3000 t/año de residuos electrónicos. Lastimosamente en el Ecuador no se tienen estudios estadísticos, donde se pueden cuantificar la cantidad de residuos electrónicos tratados por el sector informal, puesto que la recolección se realiza puerta a puerta.

Figura 4

Comparativa de AEE y RAEE generados en el 2019

AEE puestos en el mercado (2019):	RAEE generados (2019):	RAEE recogidos oficialmente (2019):
 <p>130 kt. 7,5 kg/hab.</p>	 <p>88 kt. 5,1 kg/hab.</p>	 <p>3 kt. x kg/hab.</p>

Nota. AEE introducidos, RAEE generados y RAEE tratados en el Ecuador en el 2019 MAE (Ministerio del Ambiente del Ecuador, 2021).

En la Figura 4 se muestra que de 130 kilotoneladas de AEE (aparatos eléctricos y electrónicos) puestos en el mercado, 88 kilotoneladas son generados como residuos y solo 3 kilotoneladas son recogidas. Aún no existen asociaciones que formen alianzas entre el sector informal y el sector oficial, así también el País cuenta con una cultura de reparación, por lo que, existen muchos talleres donde se reparan aparatos electrónicos, y estos se venden como aparatos de segunda mano. Según Wagner et al., 2022 en el informe regional de monitoreo de los residuos electrónicos, en el futuro Ecuador se podrá clasificar a los equipos eléctricos y electrónicos en 6 categorías:

- Primera categoría: aparatos con cambio de temperatura (congeladores, aire acondicionado etc.)
- Segunda categoría: computadores o aparatos con un espacio de pantalla superior a 100 cm².
- Tercera categoría: electrodomésticos de gran tamaño (con dimensiones superiores a 50 cm).
- Cuarta categoría: aparatos relativamente pequeños (con dimensiones inferiores a 50 cm).

- Quinta categoría: están los aparatos de uso informático de telecomunicaciones pequeños (con dimensiones inferior a 50 cm).
- Sexta categoría: de paneles fotovoltaicos.

1.4. Recuperación de metales valiosos a partir de los RAEE

Como ya se explicó anteriormente, una buena gestión de RAEE logra contribuir a su producción y consumo sostenible, que muy posiblemente se lograría mediante su valorización, reciclaje y reutilización (Savvilotidou et al., 2015). Para lograr esto es necesario aplicar técnicas de recuperación a nivel laboratorio, esto servirá como base para el desarrollo de procesos para la recuperación de los metales deseados tipo escala, es decir, un proceso donde se trata de convertir de su escala de investigación (laboratorio o piloto) a escala industrial (Anaya-Durand y Pedroza-Flores, 2008).

El valor de la fracción metálica es el principal impulsor del reciclaje de RAEE (Wang y Xu, 2014). En la cadena de reciclaje para la recuperación de metales, los RAEE se recogen principalmente por separado; luego se emplean tratamientos mecánicos para separar la fracción no metálica de la metálica, que luego se envía a procesos de refinación metalúrgica para obtener el metal recuperado (Cui y Zhang, 2008). Sin embargo, la industria de reciclaje de RAEE existente está en sus inicios y existe un importante margen de mejora para la recuperación de metales preciosos y, especialmente de REE que actualmente se recuperan en porcentajes muy bajos (Binnemans et al., 2013).

Además, las tecnologías existentes para el reciclaje de RAEE están dominadas principalmente por procesos de fundición o tratamientos hidrometalúrgicos emergentes que tienen varios impactos en el medio ambiente debido a la generación de contaminantes secundarios, en este sentido, es muy necesario el desarrollo de tratamientos rentables y respetuosos con el medio ambiente (Cui y Zhang, 2008; Khaliq et al., 2014; Priya y Hait, 2017).

1.5. Técnicas de recuperación de metales de los RAEE

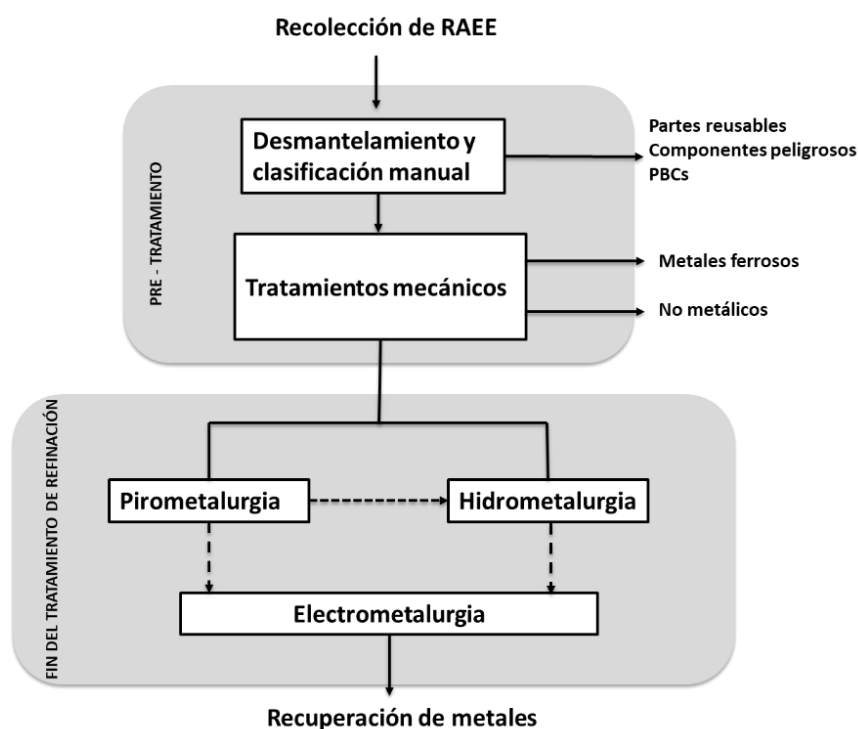
En este apartado se analiza las principales técnicas que se usan para la recuperación de metales, tales como la pirometalurgia, biometalurgia, e hidrometalurgia, esta última será

aplicada en el presente trabajo, para la extracción de metales a partir de los RAEE (Priya y Hait, 2017).

Como se muestra en la Figura 5, después de ser recolectados por separado, los RAEE primero se desmantelan y se someten a una clasificación manual con el objetivo principal de separar los componentes que contienen sustancias peligrosas y separar los componentes que contienen materiales valiosos (es decir, PCB o cables) para evitar pérdidas. Luego, los residuos se procesan a través de tratamientos mecánicos como procesos de reducción de tamaño y separación física, estos procesos persiguen la liberación de los metales y su separación de la fracción no metálica (Cui y Forssberg, 2003).

Figura 5

Esquema general del proceso de reciclaje de los RAEE



Nota. El proceso de reciclaje de RAEE empieza con la recolección y pretratamiento, seguido por aplicación de algún tratamiento piro-bio-hidrometalúrgico, obteniéndose la recuperación de un metal de valor (adaptado de Marra et al., 2018a).

La fracción no metálica generalmente se envía a vertederos o incineradores (Canal Marqués et al., 2013), mientras que los metales se envían a tratamientos de refinación final, explotando técnicas metalúrgicas como pirometalurgia o hidrometalurgia, para la recuperación efectiva de metales.

Para obtener metales de alta pureza, los procesos electrometalúrgicos, que incluyen electroobtención y electrorrefinación, generalmente se aplican al final de la cadena de reciclaje, basándose en la electrodeposición de concentrados metálicos en electrolitos acuosos o sales fundidas (Tapia, 2013).

Además de los tratamientos debatidos, en los últimos años la biometalurgia ha llamado mucho la atención como técnica prometedora para la recuperación de metales de RAEE a costes más bajos y con menores impactos ambientales en comparación con los tratamientos convencionales (Priya y Hait, 2017). Además, se están explorando tecnologías emergentes en el campo de la electroquímica, los fluidos supercríticos, la mecanoquímica y los líquidos iónicos (Wang et al., 2017).

Dentro del listado de metales capaces de ser electrodepositados están absolutamente todos los conocidos, sin embargo, ciertos metales como el Au, Cu, Ag, Ni, representan una importancia práctica en aplicaciones cotidianas (Mamani y Palomino, 2022).

Los tratamientos mecánicos, junto con el desmontaje y la clasificación manual, funcionan generalmente como pretratamientos de RAEE y las técnicas empleadas para los tratamientos mecánicos de RAEE han sido trasladadas del sector minero (Menad, 2016).

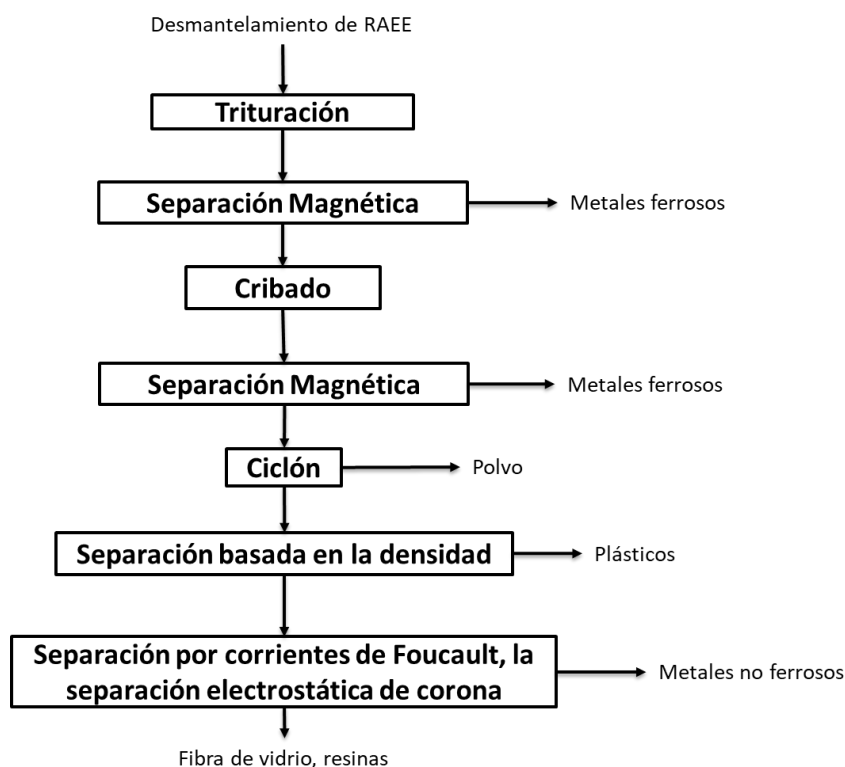
La trituración, el tamizado, la separación magnética, la separación por corrientes de Foucault, la separación electrostática de corona y la separación basada en la densidad se pueden encontrar en una línea de tratamiento mecánico convencional de RAEE (Figura 6).

En primer lugar, se efectúa un proceso de conminución mediante la trituración para obtener una reducción del tamaño de las partículas para lograr su mayor liberación. Las máquinas trituradoras o los molinos de martillos se utilizan comúnmente en los tratamientos de RAEE (Marra et al., 2018a). Después de la reducción de tamaño, las partículas de desecho

se separan aún más mediante técnicas de selección basadas en el tamaño, las propiedades magnéticas, eléctricas o de densidad del material triturado resultante (Yu et al., 2009).

Figura 6

Línea de tratamiento mecánico para preprocesamiento de RAEE



Nota. Pretratamiento de los RAEE antes de entrar a un proceso metalúrgico. Este inicia con la trituración y separación magnética, de plásticos y vidrio (adaptado de Marra et al., 2018a).

El cribado o tamizado se utiliza para clasificar las partículas resultantes de la trituración y se realiza generalmente mediante cribas vibratorias y tamices (Menad, 2016). El proceso de tamizado asegura la separación del material que ingresa al menos en dos fracciones separadas: el material de gran tamaño, es decir, las partículas que son retenidas por la superficie del tamiz, y el material de tamaño inferior, que consiste en las partículas que pasan a través del tamiz (Menad, 2016). Al final de esta etapa, se devuelven fracciones de salida uniformadas en tamaño y enriquecidas en metales (Cui y Forssberg, 2003).

La separación magnética, la separación por corrientes de Foucault y la separación electrostática por corona basan los criterios de selección en las diferentes propiedades electromagnéticas del material (Yu et al., 2009). Los separadores magnéticos, específicamente los separadores de tambor de baja intensidad permiten la separación de metales ferromagnéticos, como chatarra de hierro, de metales no ferrosos y otros materiales no magnéticos (Cui y Forssberg, 2003).

La separación por corrientes de Foucault y la separación electrostática de corona proporcionan la selección de materiales basada en las propiedades de conductividad de los materiales de desecho de alimentación, la primera técnica de separación explota campos magnéticos alternativos para generar corrientes de Foucault en partículas no ferrosas (Menad, 2016).

Estas corrientes inducen a su vez un campo magnético secundario que, al reaccionar con el primero, da como resultado fuerzas repulsivas capaces de separar las partículas conductoras de la corriente de producto (Menad, 2016). Esta última técnica utiliza un campo eléctrico de alto voltaje que proporciona la separación de metales de materiales no conductores como los plásticos (Menad, 2016).

Las técnicas basadas en la densidad básicamente dividen la corriente entrante en una fracción ligera, mixta y pesada (Menad, 2016). La mesa neumática o mesa de aire son los equipos comúnmente utilizados (Menad, 2016), técnicas que aseguran la separación de los metales de los no metales (Cui y Forssberg, 2003).

Dado que los tratamientos mecánicos determinan la concentración efectiva de los materiales que ingresan a los procesos de recuperación del refinado posterior, juegan un papel fundamental en la cadena de reciclaje de los RAEE (Chancerel et al., 2009). En este sentido, la cantidad de material de salida obtenido y su calidad son parámetros importantes del proceso.

Durante el preprocesamiento pueden ocurrir pérdidas de material ya que el 100% de recuperación es una situación ideal.

Meskers y Hagelüken en 2009 indican que estas pérdidas pueden estar relacionadas con varios factores:

- El tipo y combinación de las técnicas de selección
- La termodinámica del proceso realizado
- Una clasificación incorrecta que determina la presencia de metales de interés en flujos de salida que no están directamente involucrados en el proceso de recuperación.

Además, las características físicas del material de desecho, como el tamaño y la forma de las partículas, pueden afectar fuertemente la extracción de metales, así como la selectividad del proceso (Sun et al., 2015). Por ejemplo, Joshi et al. (2017) destaca que las muestras de tamaño de partícula (0.5-2mm) es suficiente para lograr una liberación completa de las partículas metálicas.

Querol (2020) menciona que la selectividad del proceso se ve afectada por el tamaño de las partículas, ya que las técnicas de separación se caracterizan por rangos de tamaño de partículas viables. Además, el proceso de separación está influenciado por la forma de las partículas y el diseño del producto (Bachér y Kaartinen, 2017).

Los tratamientos mecánicos se caracterizan por costos operativos y de capital relativamente bajos (Tuncuk et al., 2012). Sin embargo, el principal inconveniente lo representan las pérdidas de metales valiosos, así como una importante generación de polvo (Kaya, 2016).

Los procesos mecánicos están bien diseñados para recuperar metales de masa relevante, como el hierro y el cobre, con rendimientos de hasta el 80 %, mientras que fallan en la recuperación de metales preciosos que a menudo se pierden en las corrientes de polvo (Bachér et al., 2015).

Estas pérdidas se atribuyen principalmente a los procesos de trituración, debido a que actúan dispersando metales preciosos en corrientes extrañas a la recuperación de metales y pérdidas de metales críticos (Bachér et al., 2015).

Habib et al., en 2015 reportaron pérdidas completas de REE contenidos en imanes de NdFeB (Imanes de Neodimio) de unidades de disco duro (HDD) en una planta de tratamiento de RAEE basada en trituración.

Por otro lado, Überschaar et al., en 2017 encontraron grandes porciones de cobalto y REE en las fracciones ferrosas y en la fracción ligera trituradora esponjosa, de las cuales la recuperación no es factible, de una planta de preprocesamiento de RAEE. Del mismo modo, Marra et al., (2018b) mostraron que después de los tratamientos mecánicos, los REE casi se concentraron en la fracción de polvo que se originó en la limpieza del aire del proceso.

La investigación científica e industrial se encuentra dirigida actualmente hacia la optimización de estos procesos para asegurar la recuperación de metales preciosos, así como REE cuyo destino aún no se ha abordado (Marra et al., 2018a).

1.5.1. Pirometalurgia

La pirometalurgia es una técnica que se basa en la extracción y recuperación de metales aprovechando el calor y las altas temperaturas para permitir la recuperación de metales (Kaya, 2016). Esta tecnología se ha aplicado con eficacia en las últimas décadas para la recuperación de metales no ferrosos y metales preciosos de los RAEE (Cui y Zhang, 2008), y como todo proceso evidencia ventajas y desventajas abordadas en la Tabla 1.

Los procesos pirometalúrgicos incluyen la incineración, fundición, drossing, sinterización, fusión y reacciones en fase gaseosa a altas temperaturas (Marra et al., 2018a).

La fundición es la ruta predominante utilizada para el reciclaje de RAEE (Zhang y Xu, 2016), dado que el cobre y el plomo son los componentes principales de los dispositivos electrónicos, las fundiciones de cobre y plomo se utilizan principalmente para el tratamiento pirometalúrgico de RAEE (Khaliq et al., 2014).

Tabla 1

Ventajas y desventajas de los procesos pirometalúrgicos

Ventajas	Desventajas
-----------------	--------------------

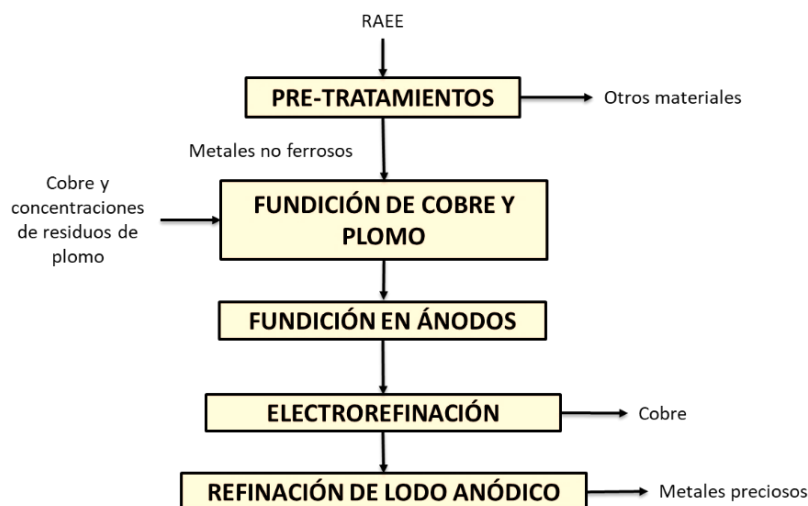
Alta velocidad de reacción	Baja capacidad para tratar metales pobres
Producción alta en pequeños reactores	Baja selectividad y pobre eficacia de las reacciones de separación química
Apto para el tratamiento de metales complejos	Elevado consumo de energía
Muy versátil para compuestos de variada composición	Alta contaminación en el suelo y en la atmosfera, también genera residuos

Nota. La pirometalurgia al igual que otros procesos tiene ventajas y desventajas al momento de su ejecución (adaptado de Querol, 2020), una de las principales desventajas es su alta contaminación.

Durante los tratamientos pirometalúrgicos, los RAEE se alimentan y queman en incineradores, altos hornos o hornos de arco de plasma especialmente diseñados para eliminar los plásticos contenidos en los componentes electrónicos, mientras que los metales se concentran en un baño fundido (Marra et al., 2018a). Estos últimos se moldean como ánodos que se refinan mediante procesos electrometalúrgicos para obtener metales de alta pureza y los residuos de lodos derivados de esta fase de refinamiento son ricos en metales preciosos y luego son procesados para su valorización, también se genera una fase de escoria que contiene los materiales extraños (Ebin y Isik, 2016). En la Figura 7 se muestra un diagrama de flujo esquemático del reciclaje de RAEE mediante tratamientos pirometalúrgicos.

Figura 7

Proceso pirometalúrgico para el reciclaje de RAEE



Nota. Proceso general de la técnica pirometalúrgica, se evidencia la necesidad de una etapa de pretratamiento para mejorar el proceso (adaptado de Ebin y Isik, 2016).

A lo largo de los años, la pirometalurgia ha confirmado la recuperación eficaz de metales de los RAEE, aunque esta tecnología ofrece la ventaja de tratar cualquier tipo de residuo eléctrico y electrónico (Ghosh et al., 2015), se caracteriza por algunos inconvenientes.

El principal problema ambiental en los procesos pirometalúrgicos es la generación de emisiones gaseosas peligrosas, el proceso requiere un suministro de alta energía, lo que lo hace sostenible solo para materiales de alta calidad (Zhang y Xu, 2016). Desde este punto de vista, se necesitan tratamientos mecánicos como tratamiento previo para procesar componentes enriquecidos con cierto metal (Zhang y Xu, 2016).

El aluminio y el hierro no pueden recuperarse directamente mediante este proceso, ya que se oxidan y recogen en la fase de escoria, así también, los productos de los procesos pirometalúrgicos deben refinarse aún más mediante técnicas hidrometalúrgicas y/o electroquímicas para obtener el metal puro (Tunsu et al., 2015).

1.5.2. Hidrometalurgia

Debido a los diversos límites de las aplicaciones pirometalúrgicas, la hidrometalurgia ha recibido un interés creciente como ruta alternativa para la recuperación de metales de los RAEE (Marra et al., 2018a). En la Tabla 2 se muestran algunas ventajas y desventajas del uso de esta técnica.

Las cargas ambientales relacionadas con los procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos han planteado la necesidad de desarrollar técnicas ecológicas para la recuperación de metales a partir de materiales secundarios, es por esta razón, que se ha prestado gran atención en los últimos años a una tecnología de bajo costo y menor impacto denominada biometalurgia (Tuncuk et al., 2012).

La hidrometalurgia es más predecible y controlable que la pirometalurgia; además, se caracteriza por un bajo consumo de energía y altas tasas de recuperación y no se generan emisiones de gases, pero se producen grandes cantidades de efluentes líquidos como

resultado del proceso de extracción que involucra reactivos tóxicos, corrosivos e inflamables (Tuncuk et al., 2012).

Tabla 2

Ventajas y desventajas de los procesos hidrometalúrgicos

Ventajas	Desventajas
Capacidad para tratar materiales pobres	Baja velocidad de reacción
Alta selectividad	Producciones pobres
Elevada pureza del producto resultante	Propenso a las variaciones en la composición del reactivo
Control sencillo y optimizable	Alto consumo de reactivos generalmente caros
Baja o casi nula las emisiones atmosféricas	Inconvenientes en la generación de residuos y contaminación del agua

Nota. La hidrometalurgia al igual que otros procesos tiene ventajas y desventajas al momento de su ejecución (adaptado de Querol, 2020), una de sus mayores desventajas es el uso de reactivos costosos.

Esta técnica generalmente incluye un paso de lixiviación, con el objetivo de extraer los metales de interés transfiriéndolos a la solución líquida, y un paso posterior dirigido a la separación de los metales en la solución de lixiviación utilizando técnicas como la extracción por solventes, la precipitación y el intercambio iónico (Tunsu y Retegan, 2016). Antes de la etapa de lixiviación, comúnmente se requiere, como se explicó anteriormente, un pretratamiento mecánico de los RAEE para permitir la liberación de metales y su exposición a la acción lixivante, ya que estos elementos generalmente se encuentran en los RAEE encapsulados o cubiertos con plásticos o cerámica (Sun et al., 2015).

Después de la separación de los metales lixiviados, se puede llevar a cabo un proceso de refinación adicional mediante electrorrefinación, cristalización o reducción química, para obtener el metal puro recuperado (Cui y Zhang, 2008).

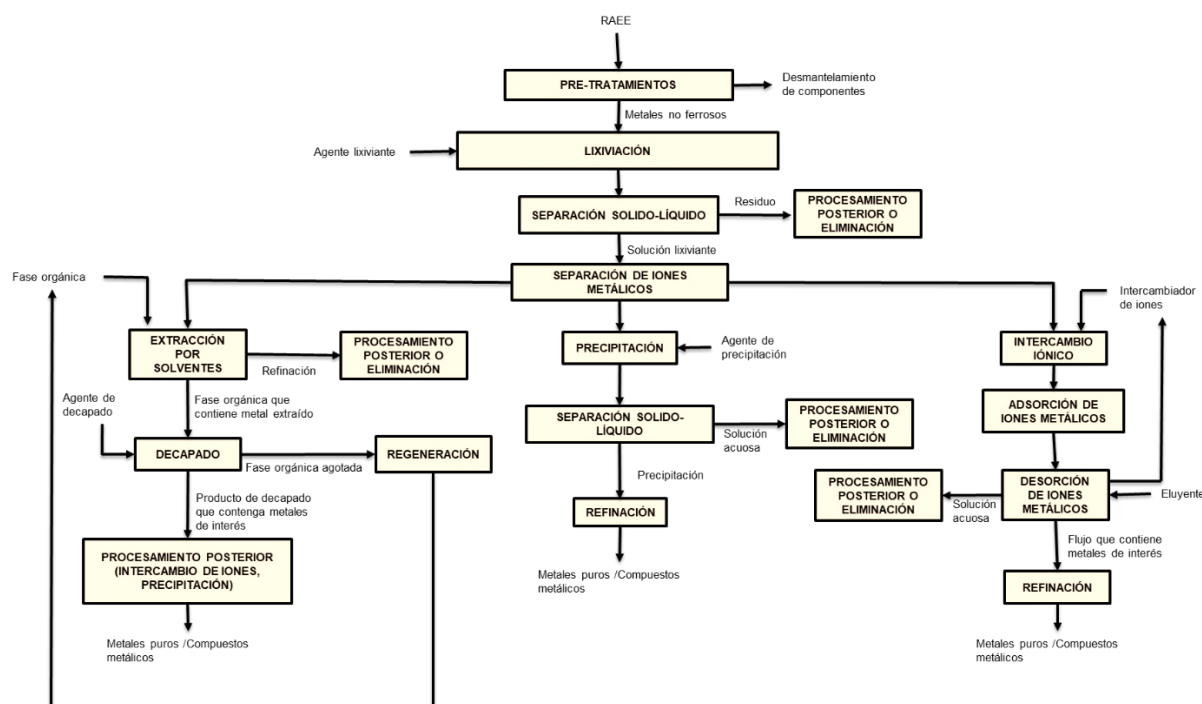
La Figura 8 muestra un diagrama de flujo general de los procesos hidrometalúrgicos para la recuperación de metales de los RAEE.

La etapa de lixiviación asume un papel clave en el proceso hidrometalúrgico ya que determina el transporte de metales desde la matriz sólida hacia la fase acuosa, afectando el rendimiento de todo el tratamiento (Zhang et al., 2012). Este paso se puede realizar utilizando soluciones ácidas o alcalinas.

Los ácidos minerales, como el ácido clorhídrico (HCl), el ácido sulfúrico (H₂SO₄) y el ácido nítrico (HNO₃), se han investigado ampliamente para la extracción de metales básicos, especialmente cobre, a partir de PCB (Tuncuk et al., 2012). Un oxidante fuerte, que incluye: peróxido de hidrógeno H₂O₂, oxígeno gaseoso O₂, Óxido de hierro Fe³⁺ y dicloro Cl₂, generalmente se usa en combinación con estos ácidos para mejorar la extracción de metales (Tuncuk et al., 2012).

Figura 8

Proceso hidrometalúrgico para el reciclaje de RAEE



Nota. El proceso de hidrometalurgia comienza con un pretratamiento, para luego pasar por una lixiviación de los metales encontrados en los RAEE, después esta solución lixivante es tratada

mediante técnicas como la extracción por solventes, la precipitación o el intercambio iónico, según se elija, y finalmente se refina, obteniendo el metal de interés en estado puro (Tunsu y Retegan, 2016 adaptado en Marra et al., 2018a).

Aunque la efectividad del ácido nítrico y clorhídrico en la lixiviación de metales está bien documentada, estos agentes de lixiviación no son adecuados para aplicaciones industriales debido a su naturaleza corrosiva, en comparación, el ácido sulfúrico es menos corrosivo y tóxico, por tanto, más aplicable a escala industrial (Tuncuk et al., 2012).

Además, el ácido sulfúrico es un reactivo económico y mostró una buena eficiencia en la disolución del metal base en presencia de peróxido de hidrógeno para la extracción de cobre en el estudio sobre el procesamiento hidrometalúrgico de residuos de placas de circuitos impresos realizado por Birloaga et al., 2014. También utilizó ácidos orgánicos (ácido cítrico y oxálico) y soluciones alcalinas (hidróxido de amonio y sodio) para la extracción de metales básicos como oro y plata (Birloaga et al., 2014).

Se han considerado soluciones ácidas y alcalinas para la lixiviación de elementos de tierras raras de materiales primarios y secundarios (Jha et al., 2016). En este sentido, el ácido clorhídrico, nítrico y sulfúrico son los ácidos minerales más utilizados en la lixiviación REE (Tunsu et al., 2015). En la Tabla 3 y Tabla 4 se aborda una recopilación de varios estudios bibliográficos sobre la extracción por lixiviación de metales base y REE (Elementos de tierras raras) de RAEE.

Tabla 3

Recopilación de lixiviación de metales base y tierras raras de RAEE

Agente de lixiviación	Metal extraído (eficiencia)	Condiciones de operación (T, S/L concentración química, tasa de agitación, tiempo de lixiviación)	Referencias
Ácido nítrico	Cu (88.5-99.9%)	70°C, 6% w/v, 2-3 M HNO ₃ , 2 h	Bas et al. (2014)

Ácido sulfúrico	Cu (76.12%-90%)	30°C, 10% w/v, 2 M H ₂ SO ₄ -20 ml 30% H ₂ O ₂ , 200 rpm, 3 h	Birloaga et al. (2013)
Agua regia HCl	Cu (18.55 %) Ni (0.19%) Zn (0.19%)	Temperatura ambiente, 5% p/p, 144 ml, 500rpm, 48 h	Jiménez et al. (2014)

Tabla 4

Recopilación de lixiviación de metales preciosos de RAEE

Agente de lixiviación	Metal extraído (eficiencia)	Condiciones de operación (T, S/L concentración química, tasa de agitación, tiempo de lixiviación)	Referencias
Cianuro	Au (60-70%)	pH 12.5, 25°C, 5% w/v, potassium cyanide at 6-8%, 2-4 h	Petter et al. (2014)
Tiourea	Au (69%)	pH 1.4, Temperatura ambiente, 10% w/v, 20 g/L CS(NH ₂) ₂ , 600 rpm, 3.5 h	Birloaga et al. (2013)
Tiourea	Au (3.2 mg/g)	45°C, 0.3% w/v, 0.5 M CS(NH ₂) ₂ , 150 rpm, 2 h	Gurung et al. (2013)
Tiourea	Ag (6.8 mg/g)	60°C, 2% w/v, 0.5 M CS(NH ₂) ₂ , 150 rpm, 2 h	Gurung et al. (2013)
(Tiosulfato de sodio)	Ag (3%) Au (15%)	pH 9, 25°C, 5% w/v, 0.1 M Na ₂ S ₂ O ₃ , 4 h	Petter et al. (2014)
Agua regia HCl	Au (19 g/ton) Ag (77g/ton)	Temperatura ambiente, 5% p/p, 144 ml, 500rpm, 48 h	Jiménez et al. (2014)
Tiourea 30%	Ag (96.06%)		

Au (60.9%) pH 1.5, 0.2 M H₂O₂, 300 rpm, 18° Jiménez y Parra
C y presión de 535 mm Hg. (2018)

Capítulo dos

Metodología

El desarrollo de esta investigación se hace necesaria, debido al aumento de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, que ha conllevado implicaciones en el medio ambiente debido al consumismo de la tecnología, y a la extracción incontrolada de materias primas. Debido a esto surgen la minería urbana y economía circular, lo cual permitirá mejorar la eficiencia en el uso de recursos mediante el tratamiento y reciclado de los RAEE, al mismo tiempo contribuye a minimizar la contaminación y la extracción de minerales (Pascuas Rengifo et al., 2018).

Como indica la Figura 9, esta investigación se basó en 2 etapas: una revisión sistemática de documentos que identifiquen la relación entre los RAEE y los procesos hidrometalúrgicos, y la otra comprende una etapa experimental, dónde se extrae y recupera un metal de interés a partir de los RAEE aplicando una metodología o proceso hidrometalúrgico.

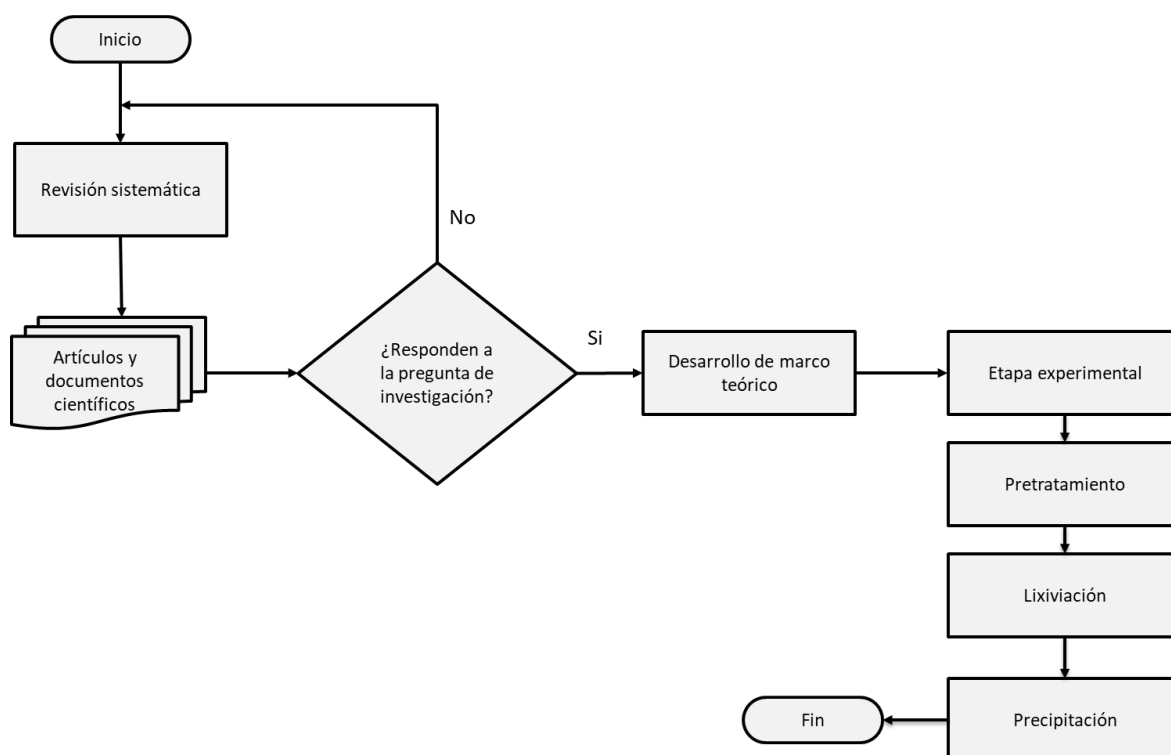
En la primera etapa se realizó una revisión sistemática, cabe destacar que las revisiones sistemáticas sirven, para facilitar y resumir los contenidos de múltiples artículos. Debido a la compleja estructura para su elaboración, corresponde al nivel más alto de evidencia, esto permite tomar decisiones basadas en dicha evidencia (Moreno et al., 2018). Para realizar una revisión sistemática inicialmente se formuló una pregunta clara y específica, con el objetivo de identificar aquellas investigaciones más relevantes, que ayuden a responder dicha pregunta. En este caso la pregunta consistió en ¿Cuál es la relación de la hidrometalurgia y los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos? Este tipo de investigación permitirá generar y aportar conocimiento sobre información científica actualizada, donde las grandes cantidades de diversa información de investigaciones sean sintetizadas en aquello más relevante para los investigadores del área (Gamboa, 2017). Al finalizar esta etapa se obtuvo una síntesis y análisis de distintos métodos usados para la recuperación de metales a través de los procesos hidrometalúrgicos, sirviendo como guía para la elaboración de la metodología experimental.

La etapa experimental se desarrolló en el laboratorio de Beneficios de Minerales. Para realizar la extracción de metales a partir de los RAEE, se realizan diversos procesos para la recuperación del elemento de interés. En la Figura 10 se muestra el flujograma de proceso de recuperación de metales a partir de los RAEE. Primero, se seleccionan una cierta cantidad de material conformado por tarjetas de circuitos eléctricos y electrónicos impresos encontrados en los RAEE (celulares, discos duro, computadores, pantallas).

Después, se busca reducir el tamaño mediante la trituración y molienda en caso de ser necesario. Para este trabajo se realizó una reducción manual debido a las propiedades maleables del material, ya que no se cuenta con el equipo adecuado.

Figura 9

Flujograma de proceso empleado para el desarrollo de este trabajo



Nota. La metodología empleada en este trabajo investigativo parte desde la investigación teórica hacia la parte experimental, teniendo como fin lograr una investigación teórica-práctica, con el propósito de definir si las técnicas que se usan son viables.

Posteriormente se recomienda hacer un análisis de distribución de tamaño de partículas (Jiménez y Parra, 2018), donde Aristizábal-Alzate et al. (2021) sugiere tener un tamaño de partículas de 0.01 m, sin embargo, se recomienda partículas de tamaño mayores, para evitar la pérdida de material.

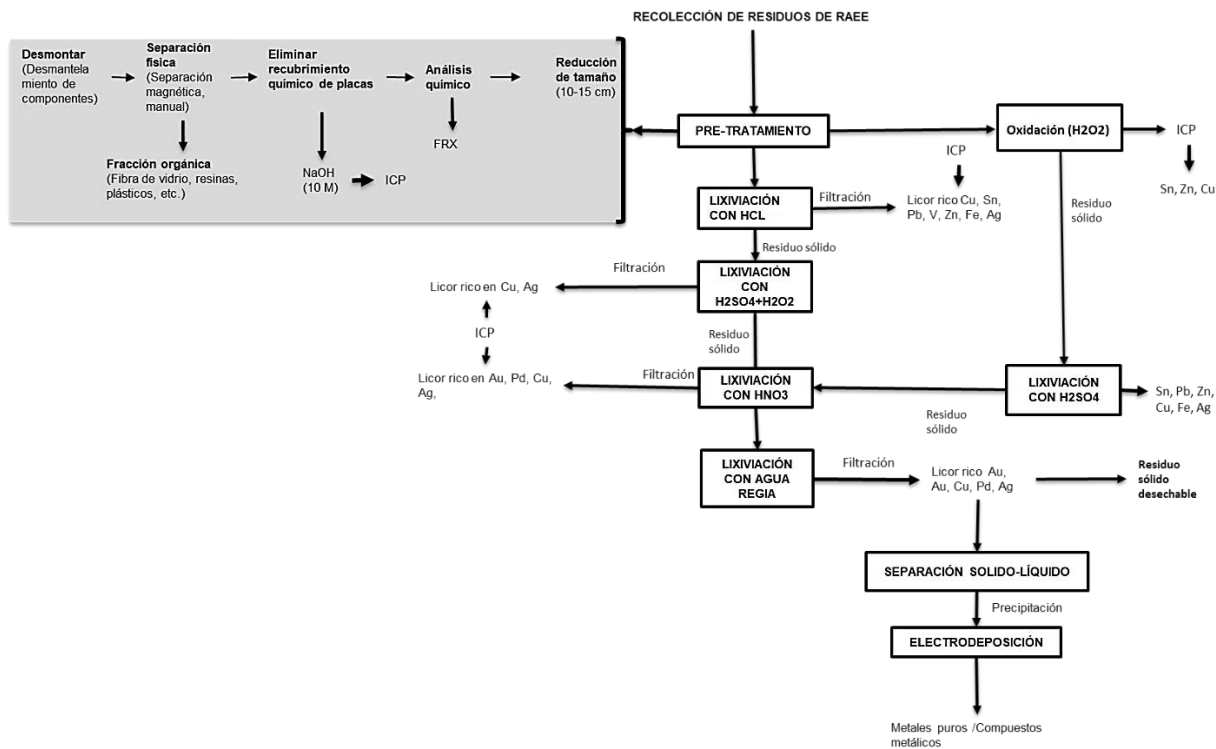
Cabe mencionar que es necesario un tratamiento adicional para la eliminación de la capa de plástico, ya que esta protección de metales cubiertos afecta al cobre principalmente y no permite una adecuada lixiviación. Ante esto se propone usar reactivos químicos para eliminar las capas protectoras (Crespo, 2018), mediante una disolución de NaOH (hidróxido sódico) a 10M (Adhapure et al., 2014).

Posteriormente, la etapa de lixiviación, que es básicamente la disolución del metal deseado, y su eficiencia dependerá de factores como el pH, la temperatura, el tiempo, agitación, entre otros (Querol, 2020). Dicho proceso se realiza usando 3 agentes diferentes: HNO_3 , agua regia y HCl (Jiménez et al., 2014). Sin embargo, existen muchos agentes lixiviantes y el uso de cada uno dependerá del elemento a extraer.

Finalmente, la concentración del metal de interés en la solución de lixiviación se filtra, obteniendo un licor, y en cada prueba el residuo final se lava con agua destilada para analizar el metal interés, el cual se determina mediante una espectrometría de emisión óptica (ICP – OES). Posterior a esto, se analizan y comparan los resultados obtenidos para cada una de las soluciones ácidas, obteniendo un método adecuado para la obtención de iones metálicos a partir de los RAEE.

Figura 10

Flujograma de proceso de recuperación de metales contenidos en los RAEE



Nota. Metodología usada para el desarrollo experimental de este trabajo. Se subdividió en dos métodos; el primero inició con el uso de HCl y el segundo mediante oxidación con H_2O_2 Con el fin de comparar y optar por el más adecuado para la recuperación de iones metálicos.

2.1 Pretratamiento

Para la elaboración del trabajo, se usaron tarjetas y procesadores impresos encontrados en la chatarra electrónica, que en este caso consistió en CPU, celulares, Tv y equipos de sonido, obtenidos mediante la visita a familias del Cantón El Pangui. Siendo estos residuos desechos que no se encontraban dispuestos o almacenados correctamente, estos iban a ser quemados o tirados sin un tratamiento adecuado, lo que conllevaría un potencial problema de contaminación químico y biológico.

De acuerdo con su procedencia, estos variarían en su tamaño, contenido y cantidad de material usable para la recuperación de sus metales. Para facilitar la manipulación es necesario preparar las piezas para el posterior tratamiento. Este es un paso muy importante,

ya que muchas veces esto influye en la eficiencia del proceso de recuperación del metal de interés. En la Figura 11 se representa el pretratamiento de los RAEE, y a continuación se describe en que consiste este preprocesado.

2.1.1 Preparación

Después de la recolección de los RAEE, en primera instancia, se desmontan y desarmar manualmente (con la ayuda de un cautín de ser necesario) los condensadores, las partes metálicas y plásticas de mayor tamaño como aceros magnéticos, tarjetas controladoras, módulos de memoria, entre otros componentes. Todas estas partes representaron un porcentaje del peso total de las tarjetas. Se seleccionaron las tarjetas PCB y se colocaron en un pyrex donde se sumergen en hidróxido de sodio a 10M para dejarlos reposar por 24 horas. Al siguiente día se enjuagó con agua destilada o desionizada. Se repitió de 4 a 6 veces, hasta que se obtenga un pH neutro.

2.1.2 Reducción de tamaño

Una vez desmontadas y seleccionadas las piezas de valor se redujeron el tamaño para una mejor manipulación del material. Se realizó una reducción manual con la ayuda de tijeras, o de contar con el equipo adecuado, con una trituradora y molienda de ser necesario. Sería práctico usar partículas de menores tamaño, ya que muchas veces en las partículas muy gruesas existe un encapsulamiento de componentes o piezas donde se encuentran los metales de interés (Silvas et al., 2015). La muestra pulverizada de tamaño de partícula (0.5-2mm) es recomendada o empleada en la literatura (Joshi et al., 2017). Sin embargo, para este trabajo se usaron tamaños mayores (5-10 cm aproximadamente), teniendo en cuenta que al usar partículas de menor tamaño existe una mayor probabilidad de perder material.

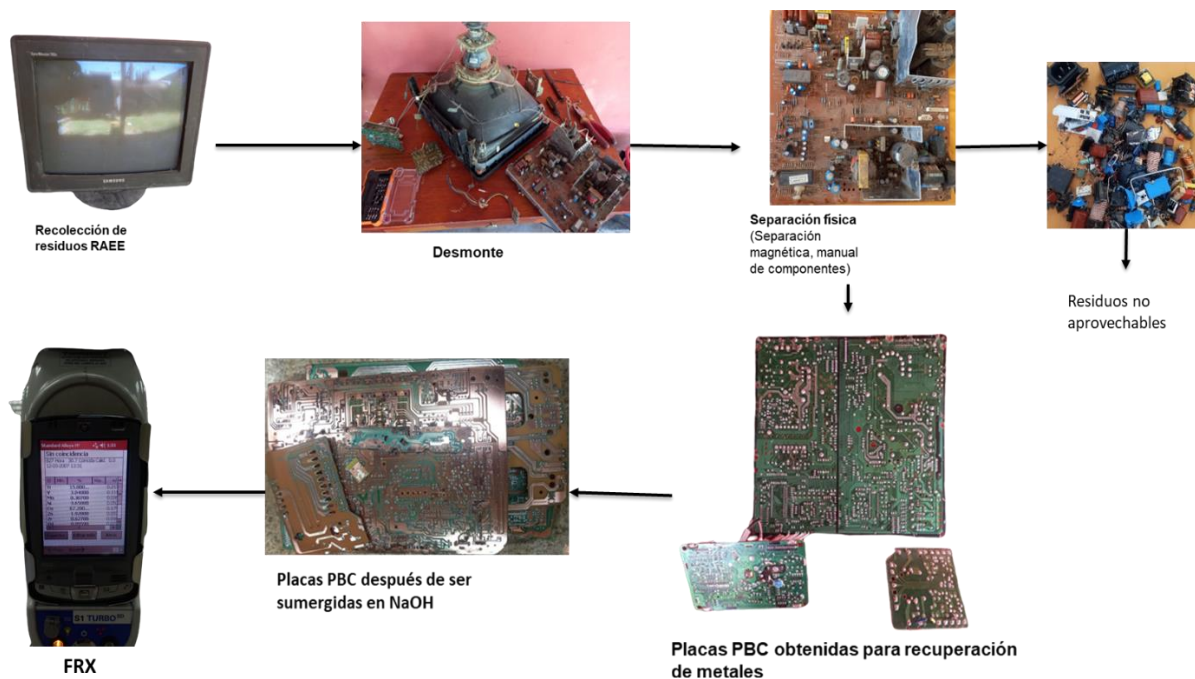
2.1.3 Análisis de composición química

Antes de iniciar con la recuperación, es necesario realizar un análisis químico de la composición de las piezas o partículas resultantes de la conminución de los RAEE. Con el fin de determinar qué elementos se encuentran en mayor concentración y analizar cuál de estos sería rentable para su extracción, tal como se muestra en la Figura 12 se realizó un

análisis *in situ* de las placas con la ayuda del equipo de fluorescencia de rayos X (FRX) Bruker. Cabe destacar que, para muestras de gran tamaño, se realizó un mallado donde se determinan los puntos a analizar. Esto ayudó a tener una mayor área analizada y como resultado un análisis más preciso.

Figura 11

Pretratamiento de los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos



Nota. Proceso realizado a los RAEE, antes de pasar a la etapa de lixiviación. El proceso empieza con la recolección de RAEE, y posteriormente se desmontan y separan los componentes, después las placas PCB son tratadas con una solución de NaOH, y finalmente analizados mediante FRX.

Figura 12

Equipo de FRX analizando una placa PCB



Nota. Se realizo un mallado a las placas PCB con el fin de abarcar una mayor área de análisis.

2.2 Proceso de lixiviación de los RAEE

Después del tratamiento previo y posterior al lavado de las placas de circuito impreso, se cortaron en tamaños de 5 a 10 cm aproximadamente y se usaron para la lixiviación. Dichas piezas se sometieron a lixiviación por 2 métodos mostrados en la Tabla 5. Las soluciones tratadas se analizaron usando ICP-OES. Los reactivos utilizados para el primer método fueron H_2O_2 a 20 Vol (2 M), H_2SO_4 (2.5M), HNO_3 (2M) y Agua regia. Para el segundo método se usó HCl (2.5 M), H_2SO_4 (2.5 M) + H_2O_2 a 20 Vol. (2.5M), HNO_3 (2M) y Agua regia. Estos se resumen en la Tabla 6.

Tabla 5

Parámetros operacionales usados para lixiviar las PCB

Método	Agente lixiviante	Temperatura	Concentración química	Tasa de agitación	Tiempo de lixiviación
M1	H ₂ O ₂	30 °C	2 M	400 rpm	1 horas
	H ₂ SO ₄	30 °C	2.5 M	400 rpm	3 horas
	HNO ₃	85 °C	2 M	400 rpm	2 horas
	Agua regia	60 °C	3 HCl: 1HNO ₃	Reposo	1 hora
	HCl	80 °C	2.5 M	400 rpm	2 horas
M2	H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂	80 °C	2 M (H ₂ O ₂) + 2.5M (H ₂ SO ₄)	400 rpm	3 horas
	HNO ₃	70 °C	2 M	400 rpm	2 horas
	Agua regia	60 °C	3 HCl: 1HNO ₃	Reposo	1 hora

Nota. Primer método con una relación S/L 1:20 (M1) y segundo método con una relación S/L 1:10 (M2). Estos parámetros fueron sugeridos y utilizados en este trabajo, basándose en el análisis de investigaciones afines.

2.2.1 Método 1. Lixiviación con previa oxidación

El primer método se ensayó con una relación sólido/líquido: 1/20, y con un peso de 15.03 gramos de placas PCB, provenientes de celulares (Figura 13)

Figura 13

Pesado de la muestra



2.2.1.1 Primera fase: peróxido de hidrógeno (H_2O_2). Para esta lixiviación, se usó peróxido de hidrógeno de 20 Vol o 6%. Se procedió a preparar 2 M de H_2O_2 , con una relación S/L de 1/20.

Mediante el uso de un agitador magnético, se colocó el vaso de precipitación con la muestra y se operó a 400 rpm, se calentó, y con la ayuda de un termómetro se midió la temperatura hasta alcanzar los 30 °C, y se agitó por una hora.

Transcurrido ese tiempo se dejó reposar por 72 horas, y luego, con un papel filtro y embudo, se filtró la muestra, obteniéndose un licor levemente transparente como la Figura 14, y la parte sólida, la cual se usó para la siguiente etapa, y el licor se analizó mediante ICP-OES.

Figura 14

Equipo agitador magnético usado para la lixiviación



2.2.1.2 Segunda fase: ácido sulfúrico (H_2SO_4). Posteriormente, se preparó una solución de ácido sulfúrico a 2.5 M, con una relación de 1/20. La parte sólida obtenida del primer ensayo después de filtrarse se sumergió en esta nueva solución preparada, e igual al proceso anterior, se agitó a 400 rpm.

Se controló una temperatura de 30 °C durante un periodo de 3 horas.

Finalizada esta operación se filtró y se obtuvo un licor el cual se llevó al análisis por ICP-OES.

Se conservó la parte sólida para usarla con el siguiente agente lixivante.

2.2.1.3 Tercera fase: ácido nítrico (HNO_3). La última lixiviación de este método, se la realizó con ácido nítrico, preparado a una concentración de 2 M, con una relación S/L de 1:20. La parte sólida de la lixiviación anterior, se sumerge en la solución preparada de HNO_3 . Se estableció una temperatura de 80 °C, con una tasa de agitación de 400 rpm durante 2 horas. Pasado este tiempo se realizó la separación del residuo sólido sin lixiviar y el licor resultante, el mismo que fue analizado por ICP-OES.

2.2.1.4 Cuarta fase: agua regia. Como paso final del primer método se realizó una digestión con agua regia, esta fue preparada en una relación 3:1, donde una parte es de ácido nítrico y 3 de ácido clorhídrico, con una relación S/L 1:20. Al igual que el proceso anterior, se sumergió la parte sólida resultante de la filtración anterior y se deja reposar durante 1 hora a temperatura de 60 °C. Como en la Figura 15 se obtiene un licor verdoso, este se filtra y separa de la parte sólida y se analiza mediante ICP-OES. La parte sólida es el residuo final donde ya no se encuentran metales o elementos de interés.

Figura 15

Ejemplo de licor obtenido con agua regia



2.2.2 Método 2. Lixiviación con agente oxidante

El segundo método se realizó con una Relación S/L 1/10. Para esto se pesaron 22 g de placas PCB.

2.2.2.1 Primera fase: ácido clorhídrico (HCl) Esta lixiviación se realizó con ácido clorhídrico, este fue preparado a una concentración química de 2.5 M, con una relación 1/10. En un vaso de precipitación se colocó la muestra y la solución preparada, y con el uso del agitador magnético, se estableció una agitación de 400 revoluciones por minuto, durante 2 horas, se controló la temperatura a 80 °C. Finalmente, con la ayuda de un embudo y papel filtro, se separó la parte sólida y líquida obteniéndose un licor que fue llevado al análisis ICP-OES.

2.2.2.2 Segunda fase: ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno (H₂SO₄+H₂O₂). Se realizó la lixiviación de los metales en presencia de un agente oxidante, para lo cual se realizó una preparación de H₂SO₄ a 2.5 M de concentración y de H₂O₂ a una concentración de 2M. Estos dos reactivos significaron un volumen formado de manera porcentual en 85% H₂SO₄ y 15% H₂O₂.

La mezcla de los reactivos fue puesta en contacto con el residuo sólido de la anterior fase, tomando en cuenta una relación sólido/líquido de 1/10, la temperatura establecida para este sistema fue de 80 °C. Con un tiempo de 3 horas de lixiviación con una tasa de agitación de 400 rpm.

Pasado el tiempo de lixiviación se obtiene un licor color verde turquesa, y se dispuso a realizar una filtración del sólido restante y del licor, para llevarlo a analizar finalmente por ICP – OES y establecer el rendimiento de esta fase.

Figura 16

Licor obtenido de coloración verdosa debido a la oxidación del cobre



2.2.2.3 Tercera fase: ácido nítrico. Para este ensayo, el agente usado es el ácido nítrico a 2M, preparado con una relación S/L de 1/10. Se sumergió las placas de la lixiviación anterior, y mediante el agitador magnético, se dieron las siguientes condiciones: tasa de agitación de 400 revoluciones por minuto a una temperatura de 70 °C durante 2 horas. Se filtro y se obtuvo un licor que fue llevado al análisis ICP-OES.

2.2.2.4 Cuarta fase: agua regia. Finalmente, la muestra sólida resultante de la lixiviación anterior fue sometida a digestión con agua regia con una relación 3:1 a una temperatura de 60 °C durante 1 hora sin agitación. Transcurrido el tiempo se filtró y se envasó el licor obtenido para realizar el análisis ICP respectivo, y la parte sólida pasó a ser un residuo final del proceso.

Capítulo tres

Resultados y discusión

3.1 Caracterización química de los materiales

Tabla 6

Resultado de la composición de metales procedentes de diferentes residuos de PCB recolectados en este trabajo

%	CELULAR	CPU	Equipo de sonido	Estéreo de automóvil	Impresora	TV
Promedio de Cr	0.18	0.22	0.32	0.22	0.30	0.38
Promedio de Ti	5.14	3.93	0.04	2.62	6.74	0.00
Promedio de V	0.89	0.55	0.00	0.19	0.07	0.00
Promedio de Mn	0.18	0.04	0.01	0.01	0.01	0.00
Promedio de Fe	1.84	0.66	0.80	0.63	0.53	1.11
Promedio de Co	0.11	0.06	0.05	0.09	0.11	0.00
Promedio de Cu	77.42	84.30	76.16	89.85	62.24	75.92
Promedio de Ni	3.60	0.02	0.00	0.12	11.07	0.00
Promedio de Zn	6.31	2.29	1.76	2.18	1.81	0.49
Promedio de As	0.00	0.14	0.50	0.00	0.00	0.65
Promedio de Zr	0.38	0.06	0.04	0.05	0.04	0.00
Promedio de Mo	0.54	0.21	0.82	0.04	0.91	1.12
Promedio de Nb	0.04	0.01	0.01	0.01	0.01	0.00
Promedio de Pd	0.03	0.01	0.07	0.00	0.12	0.00
Promedio de Sn	0.15	0.13	1.83	0.54	1.77	0.21
Promedio de Ag	0.14	0.42	0.12	0.08	0.20	0.11
Promedio de Au	0.36	0.00	0.00	0.00	0.02	0.00
Promedio de Pb	1.84	6.80	16.91	3.29	13.46	19.26
Total	99.18	99.84	99.44	99.93	99.41	99.24

Nota. Composición estimada mediante análisis de fluorescencia de rayos x

En la Tabla 6 se muestra la composición de metales en los diferentes tipos de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, en este caso celulares, CPU, equipo de sonido,

impresora y TV. Se puede observar una alta concentración de metales preciosos en los celulares, similar con lo que afirma Sahan et al., 2019, que los PCB de los teléfonos móviles contienen mayores cantidades de metales valiosos que los de otros dispositivos eléctricos y electrónicos, sin embargo, también se aprecia mayor cantidad de plata en los CPU, y paladio en las tarjetas de las impresoras, sin embargo, podría tratarse de aleaciones o encapsulamiento de estos metales preciosos.

3.2 Lixiviación de metales de los RAEE

Para esto se utilizaron ciertos agentes lixiviantes y oxidantes, tales como: peróxido de hidrógeno, ácido clorhídrico, ácido sulfúrico, ácido sulfúrico + peróxido de hidrógeno, ácido nítrico y agua regia. En la Tabla 7 y Tabla 8, se muestran los agentes lixiviantes usados para el primer y segundo método, y las concentraciones obtenidas mediante el análisis de Espectroscopía de Emisión Atómica con Plasma de Acoplamiento Inductivo o ICP-OES.

Tabla 7

Resultados del ICP - OES, de los licores obtenidos para cada agente lixiviante (M1)

	Sn (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Au (mg/L)	Pd (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ag (mg/L)
H₂O₂	1.09	0.00	3.0	0	0	705.8	0	0
H₂SO₄	523.4	0.33	65.21	0	0	8084.6	115.7	33.0
HNO₃	0	0	0	0	0	7990.7	0	1020.8
Agua Regia	0	0	0	6.5	1.01	16891.9	0	160.7

Nota. Las concentraciones de metales difieren según el agente lixiviante usado. Se uso una relación S/L 1:20.

Con el análisis de ICP-OES, se determinó la concentración de metales base encontrados en la secuencia de los distintos agentes lixiviantes, en metales como el estaño,

se ha determinado concentraciones de 523.4 mg/L con ácido sulfúrico, aunque también se encontraron trazas de este metal en el peróxido de hidrogeno. Se obtuvieron pequeñas concentraciones de plomo con ácido sulfúrico. Con el zinc, el peróxido de hidrogeno obtuvo una baja concentración, en este caso se dio una concentración de 3 mg/L, mientras que con el ácido sulfúrico se alcanzó los 65.21 mg/L, este mismo agente fue el único que logró disolver el hierro alcanzando una concentración de 115.7 mg/L.

Tabla 8

Resultados del ICP - OES, de los licores obtenidos para cada agente lixivante (M2)

	Sn (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Au (mg/L)	V (mg/L)	Pd (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ag (mg/L)
HCl	1331.27	160.06	9.1	0	0.192	0	789.6	36.9	122.1
H₂SO₄+ H₂O₂	0	0	0	0	0	0	11047.7	0	444.3
HNO₃	0	0	0	14.2	0	2.21	118055.0	0	299.4
Agua Re- gia	0	0	0	2.0	0	0.00	4312.6	0	159.6

Nota. Esta tabla muestra las distintas concentraciones de metales en cada agente lixivante usado.

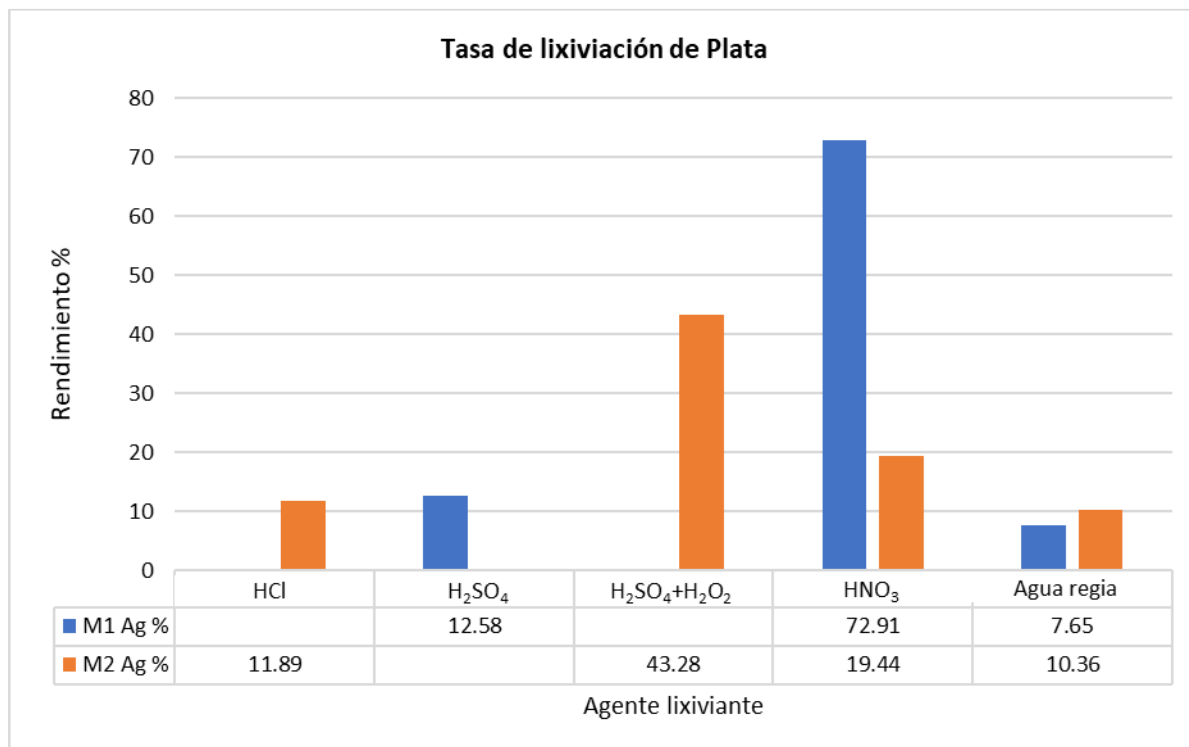
Se uso una relación S/L de 1/10.

En la Tabla 8 se muestran los siguientes resultados para el método 2. En este método el ácido clorhídrico lixivio todo el estaño, plomo, zinc, vanadio y hierro, con una concentración de 1331.27 mg/L, 160.06 mg/L, 9.1 mg/L, 0.192 mg/L y 36.9 mg/L respectivamente. Se determinó que el ácido clorhídrico es una buena alternativa para la limpieza de las placas PCB de metales base, como estaño, plomo, zinc y hierro.

Los metales de interés de este estudio son el cobre y metales preciosos como el oro, la plata y el paladio. Se ha determinado la eficiencia de lixiviación de acuerdo con cada agente lixivante. En la Figura 17 se compara la eficiencia de lixiviación del cobre con cada agente lixivante con los dos métodos.

Figura 17

Eficiencia de la extracción de cobre



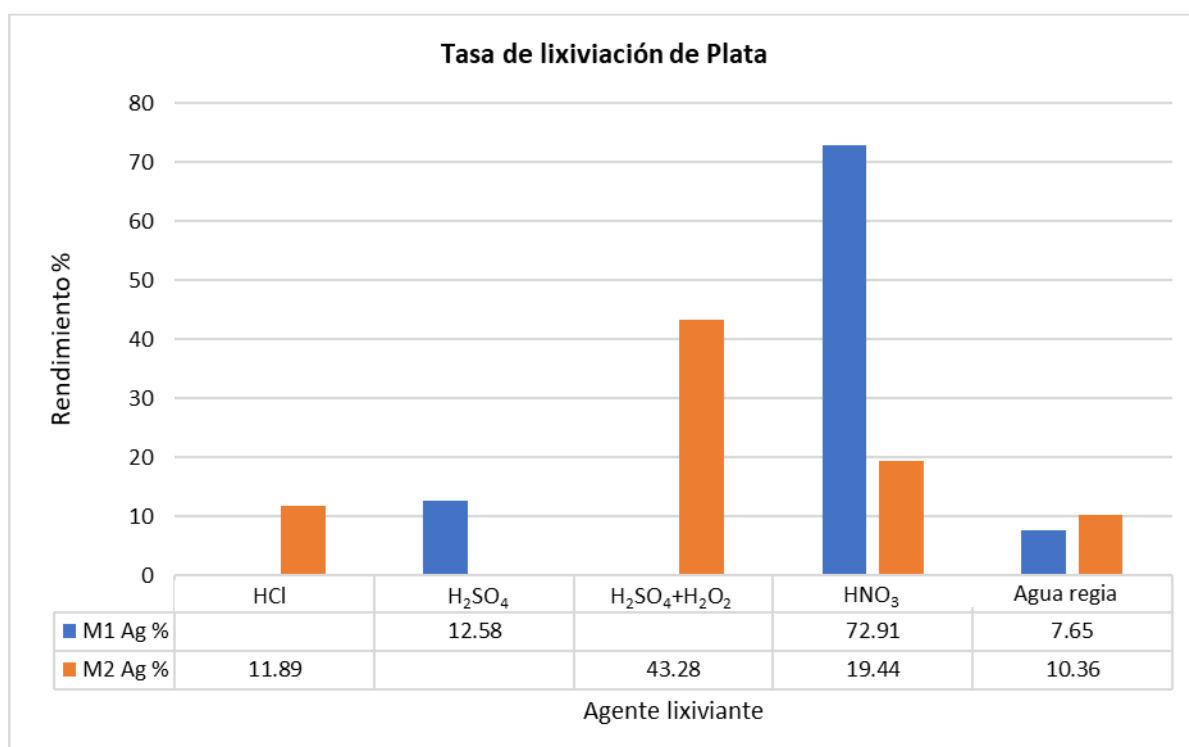
En la Figura 17 el cobre se encontró en todos los licores, sin embargo, para el primer método se logró un mejor rendimiento con el agua regia (43.63%), seguido de 20.88 % con ácido sulfúrico y 20.64 % para el ácido nítrico, y solo 1.82% para el peróxido de hidrogeno. Esto significa que los agentes como H₂SO₄ y HNO₃ son buenos lixiviantes, pero requieren de un mayor tiempo para lograr una mayor eficiencia o extracción de Cu.

Para el segundo método a diferencia del primero, se obtuvo una mayor eficiencia en extracción de cobre, con ácido nítrico 69.31 %, y un escalón abajo con el compuesto H₂SO₄+H₂HO₂ con 6.48% de Cu, se deduce, que este último ayudaría al cobre a liberarse de otros metales, y como consecuencia lograría alcanzar altos rendimientos con el siguiente lixiviante de la secuencia, que en este caso fue el HNO₃, a diferencia del primer método usando HNO₃.

Distinto de Huang et al. (2022), quien en su trabajo encontró una alta eficiencia de lixiviación del cobre, cuando se utilizó un lixiviante compuesto de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, por lo que la lixiviación oxidativa debería ser un proceso factible para la recuperación de cobre a partir de PCB de desecho, sin embargo, en este trabajo no se obtuvieron altos rendimientos para este compuesto, lo que se supone los parámetros que usaron, tales como: el tiempo de reposo de 24 h y una mayor concentración de peróxido de hidrogeno, fueron la diferencia en la eficiencia. Por otra parte, se ha encontrado una mayor eficiencia con el ácido nítrico al igual que, el trabajo de Jiménez y Parra (2018), quienes encontraron mayor extracción de Cu con HNO_3 , que usando HCl O H_2SO_4 , no obstante, cabe mencionar que para lograr altos rendimientos se debe al tiempo de lixiviación, porque se usó seis horas en agitación, mientras que en este trabajo fue de 2 horas.

Figura 18

Eficiencia de la extracción de plata



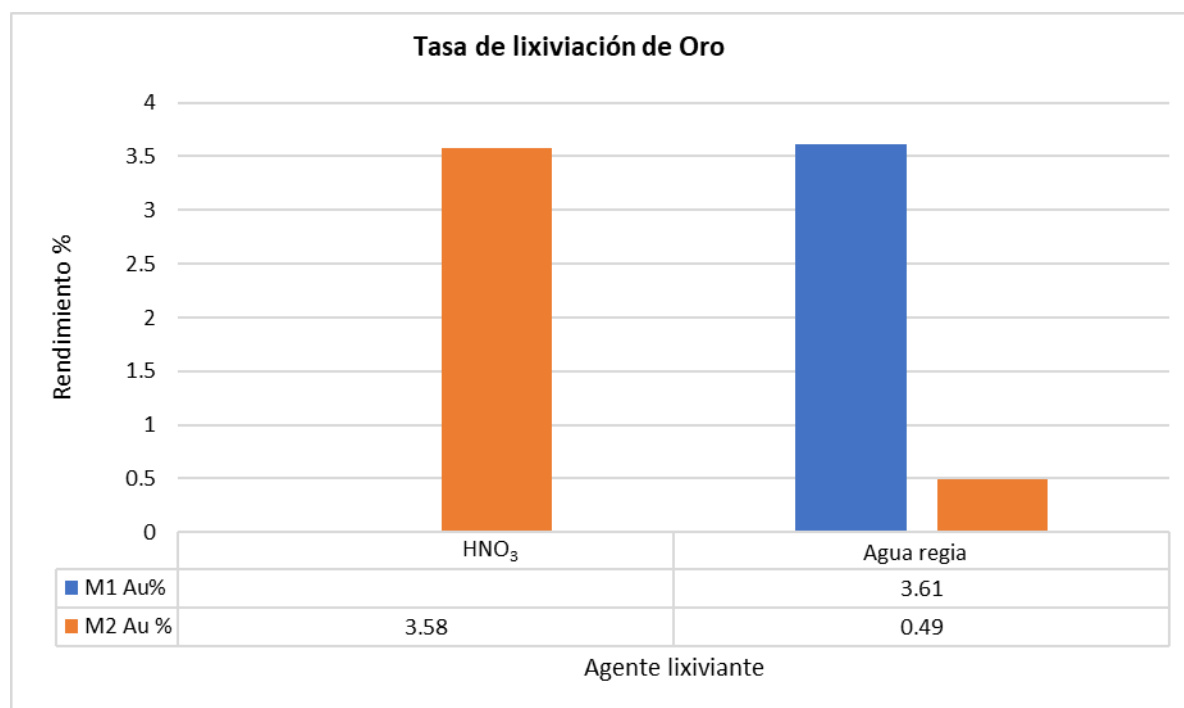
En la Figura 18 se puede observar que las eficiencias de lixiviación de plata, con el método 1 fue mayor con ácido nítrico 72.91 %, seguido del ácido sulfúrico con 12.57 %, sin

embargo, también se encontró en agua regia con 7.65 %. Para el segundo método, fue más eficiente el uso de ácido sulfúrico en combinación con el peróxido de hidrógeno 43.28 %, a diferencia del primero se dio una menor eficiencia 19.44 %. Además, también se dio lixiviación con HCl con eficiencia de 11.89 % y agua regia con 10.36 %.

Analizando estos datos, se destaca al ácido nítrico como un buen lixiviante de Ag, usando previamente un oxidante como peróxido de hidrogeno, esto se puede notar en la combinación de ácido sulfúrico con el peróxido de hidrogeno. En tal sentido sería apropiado afirmar, que si se usase el ácido nítrico en combinación con peróxido de hidrogeno, se obtendrían altas eficiencias en extracción de plata.

Figura 19

Eficiencia de la extracción de oro



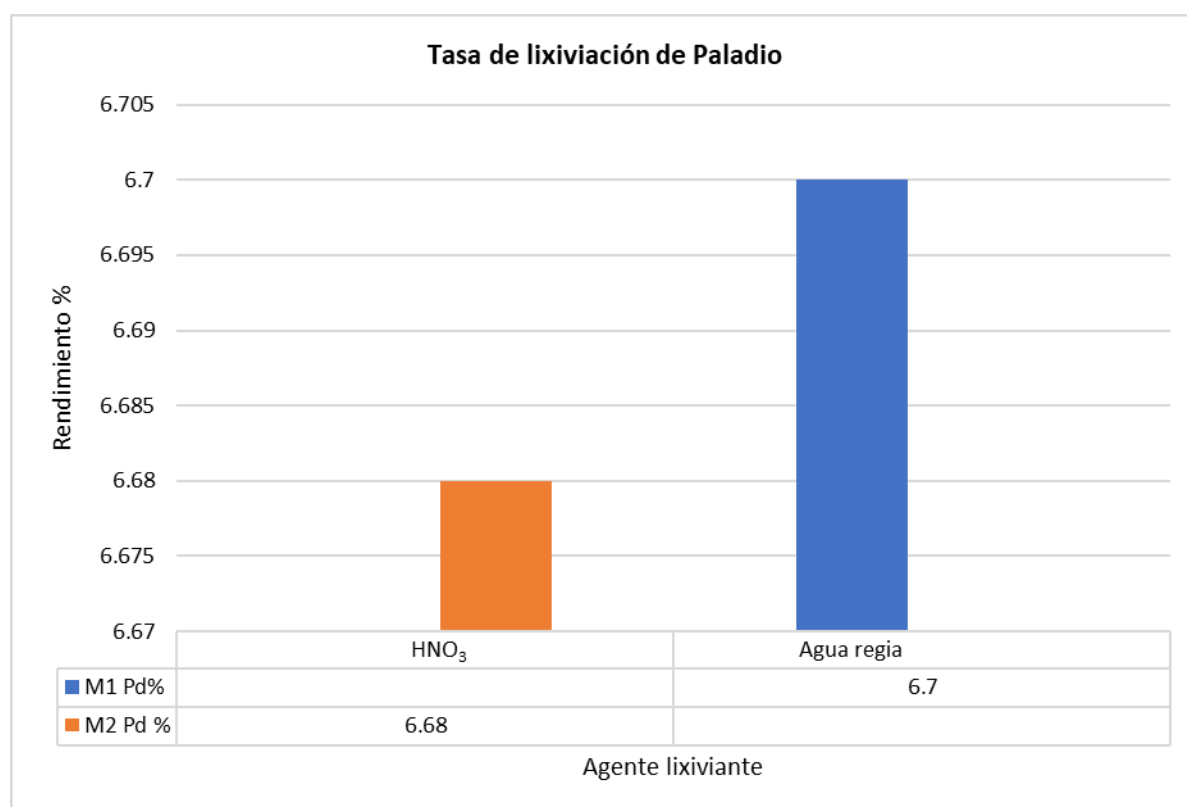
En la Figura 19 se observan para el primer método, una eficiencia de extracción de oro únicamente con agua regia con 3.61 %, a diferencia el segundo método donde se logró con ácido nítrico una eficiencia de 3.58 % y agua regia con 0.49 %. Se puede deducir que en el segundo método se logra extraer con HNO₃ debido a que previamente se usó un oxidante

con ácido sulfúrico, lo que permitió de alguna forma la liberación de este metal, para ser lixiviado por el siguiente agente de la secuencia, lo cual no paso en el primer método.

El primer método concuerda con Jiménez et al. (2014), el cual propone que el agua regia es el agente óptimo para la lixiviación del oro, sin embargo, para el segundo método se discrepa esta afirmación, debido a que mediante este método se obtuvo mejor extracción de Au con HNO_3 , este podría aumentar su efectividad en combinación con otros elementos que faciliten su eficiencia oxidativa.

Figura 20

Eficiencia de la extracción de paladio



En la Figura 20 se obtuvieron para el método 1 con agua regia 6.7% de eficiencia en extracción de paladio, similar al trabajo de Park y Fray (2009), quienes lograron extraer paladio con agua regia sin embargo no obtuvieron altos rendimientos. Con el método 2 usando HNO_3 se obtuvo 6.7 % de rendimiento, sin embargo, con el ácido nítrico del primer método no se dio lixiviación de este metal.

Bourgeois et al., (2020), en su trabajo, al igual que en este, usó una relación S/L de 1/10, este podría ser el parámetro clave para que se dé la disolución del paladio con HNO₃.

El ácido clorhídrico es una buena alternativa para la limpieza de las placas PCB de metales base, como estaño, plomo, zinc y hierro, este podría ser un factor importante en la eficiencia de extracción de metales como el oro, plata y paladio.

Tabla 9

Rendimiento total del proceso mediante el primer método

	Cobre %	Plata %	Oro %	Paladio %
H ₂ O ₂	1.82	0	0	
H ₂ SO ₄	20.88	12.57	0	
HNO ₃	20.64	72.91	0	
Agua Regia	43.63	7.65	3.61	6.7
Rendimiento total %	86.97	93.13	3.61	6.7

Nota. Se muestra el rendimiento parcial y total obtenido para cada elemento de interés.

En la Tabla 9 se muestra el rendimiento total obtenido para cada metal de interés en este estudio, dando como resultado buen rendimiento para el cobre y la plata, con 86.97 % y 93.13 % respectivamente, sin embargo, para metales de alto valor como el oro y paladio, se obtuvieron bajos rendimientos siendo de 3.61 % para el oro y 30 % para el paladio

Tabla 10

Rendimiento total del proceso mediante el segundo método

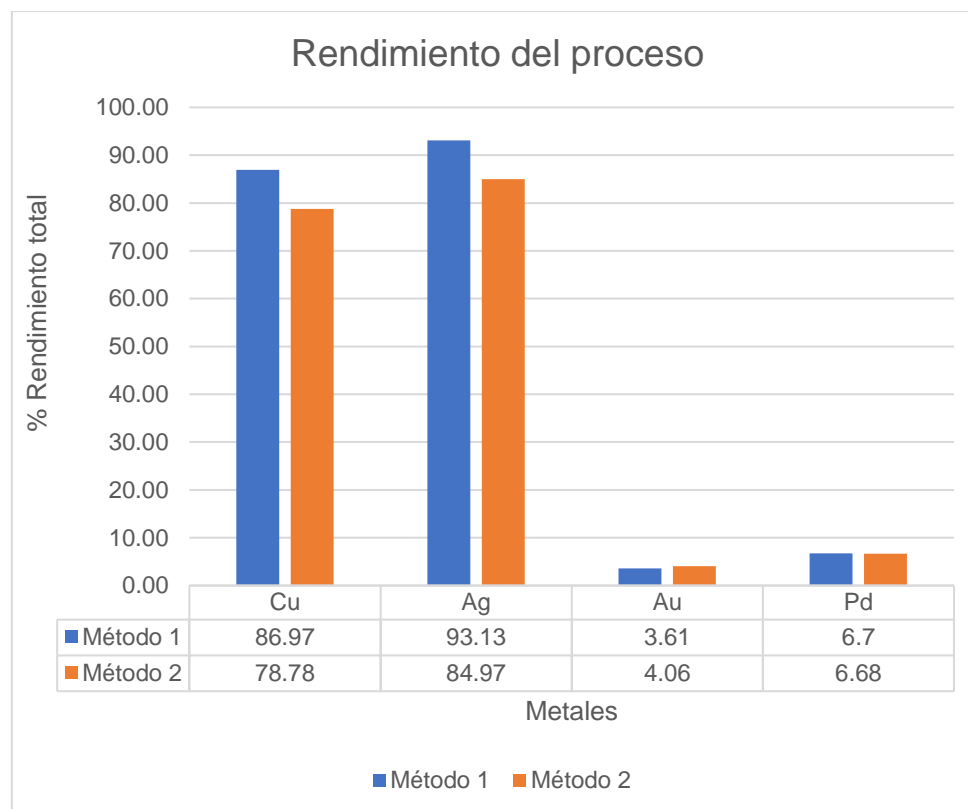
	Cobre %	Plata %	Oro %	Paladio %
HCl	0.46	11.89	0	
H ₂ SO ₄ +H ₂ O ₂	6.48	43.28	0	
HNO ₃	69.31	19.44	3.58	6.68
Agua Regia	2.53	10.36	0.49	
Rendimiento total %	78.78	84.97	4.06	6.68

En la Tabla 10 se representa el rendimiento total obtenido mediante el segundo método. Se obtuvo un rendimiento total del 78.78 % para el cobre, mientras que para la plata

fue mayor, llegando al 84.97%. Al igual que el proceso anterior se han obtenido bajo rendimientos tanto para el oro y el paladio, con 4.06% y 6.7% respectivamente.

Figura 21

Comparación del rendimiento total de cada método



En la Figura 21 se compara el rendimiento total de cada proceso, en este se destaca un mayor rendimiento para el primer método, las condiciones óptimas de disolución se determinaron y fijaron en la relación metales/lixivante de 1/20 (g/ml) y el tiempo de disolución entre todos los agentes lixivante de 7 h, considerando una alta solubilidad del cobre y plata, y una baja disolución de oro y paladio. Es decir, se obtuvo un mayor rendimiento usando el peróxido de hidrogeno como oxidante previo por separado, que cuando se utilizó un lixivante compuesto de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, esto es debido a que los metales se encuentran en un estado de oxidación elevado o el más alto que pueden alcanzar y pueden ser extraídos fácilmente, por lo que la lixiviación oxidativa previa debería ser un proceso viable para la recuperación de metales especialmente el cobre, comparado con el trabajo de Huang

et. al (2022), este encontró un mayor rendimiento en la extracción de metales utilizando peróxido de hidrogeno en combinación con ácido sulfúrico.

Además, los bajos rendimientos para el oro y paladio pueden atribuirse a que estos se encuentran en un complejo estado o aleación y encapsulamiento, o podría deberse a una baja selectividad de los lixiviantes, Huang et. al (2022) sugiere el uso de tiosulfato que, aunque al igual que el agua regia se obtiene altos rendimientos, este se comporta mejor especialmente en la extracción de oro.

3.3 Precipitación de metales

Después de obtenido el licor o la disolución acuosa rica en metales producto de la lixiviación. Se pretende extraer estos metales especialmente el oro, ya que este es un metal de alto valor económico. En este trabajo se propone un método de extracción de oro basado en una recuperación del cobre, es decir se pretende extraer primeramente el cobre y así obtener una solución de alta pureza, y con ello obtener una mejor obtención de oro, similar al trabajo de Jiménez y Parra (2018).

Para la extracción del cobre, se puede establecer 2 métodos:

El primero se basa en la utilización de una fase orgánica con un reactivo de extracción ACORGA® M5774, usando los parámetros recomendados por Sánchez y Gamiño (2017), tales como: pH 2, agitación magnética de 1150 rpm por 10 minutos, y el reactivo al 30 % (v/v). Por consiguiente, se realiza una electroobtención mediante dos ánodos de aleación de plomo y calcio y un cátodo de acero inoxidable, este último es en donde se depositará los iones metálicos de cobre, aplicando energía en donde el cátodo va conectado al polo negativo y el ánodo al positivo. Posteriormente se obtiene la placa de cátodo con el metal (Cu) y se realiza un análisis FRX para determinar la pureza de la placa de cobre.

El segundo método se basa en una extracción directa mediante electroobtención evadiendo la fase de extracción orgánica, en donde se usaría la disolución acuosa ácida de sulfato de cobre obtenida de la lixiviación anterior, se desea que esta solución se enriquezca en ácido y se empobrezca de metal disuelto, ya que estos iones de cobre se depositarán en el cátodo de acero inoxidable.

Una vez extraído los iones de cobre de la solución acuosa, se obtiene una solución rica en oro y plata, esta podría pasar a otra etapa de electroobtención, utilizando como ánodo acero inoxidable perforado y como cátodo virutilla de hierro. Como resultado de este proceso se obtiene enriquecimiento de iones de oro y plata en el cátodo. Finalmente se podría realizar un análisis de FRX para determinar la pureza de la muestra extraída. Cabe mencionar que, por lo general se precipitan iones de otros metales, en tal caso sería recomendable utilizar una retorta para eliminar las impurezas y obtener una mayor pureza.

Conclusiones

Se realizó, un pretratamiento de placas PBC de los RAEE, basado en el uso de NaOH a 10 M, mismo es adecuado para limpiar la cubierta de epoxy de las placas PCB. Además, se evidenció que su efectividad incrementó al dejar por más tiempo en contacto con las placas PCB, considerándolo parte fundamental para la etapa de pretratamiento, porque ayuda a dar una mayor exposición de metales contenidos en las PBC, sin embargo, no se dio una buena trituración de la muestra debido a la falta de equipos para el tratamiento de estos materiales, ya que son muy diferentes a muestras minerales de roca.

Se realizó dos pruebas hidrometalúrgicas para la extracción de metales a partir de RAEE, utilizando agentes como: H_2O_2 , HCl, H_2SO_4 , $H_2SO_4 + H_2O_2$, HNO_3 y agua regia. Con una relación S/L 1/20 y 1/10.

Se probaron diferentes variables, teniendo mayor éxito en lixiviación de cobre con ácido nítrico a una relación 1/10, a 70°C, 2M, a 400 rpm, por 2 horas, obteniendo 69.31 % de rendimiento parcial, así mismo es adecuado para lixiviar la plata con las mismas condiciones pero con una relación 1/20 y a 70°C, alcanzando 72.31 %, por otra parte el oro y paladio reflejaron mejor lixiviación con agua regia, sin embargo los parámetros no fueron adecuados para obtener altos rendimientos, pues lo máximo que se logró fueron 3.61 % y 6.7% respectivamente. En el segundo método es importante destacar el uso de ácido clorhídrico con una relación 1/10 a 80 °C, 2.5 M, 400 rpm, durante dos horas de agitación, esto logra lixiviar todos los metales bases de bajo interés como estaño, plomo, zinc y hierro, lo que permitiría un mejor rendimiento posterior en la extracción de metales valiosos.

En esta investigación se determinó las condiciones óptimas de disolución mediante una relación metales/lixivante de 1/20 (g/ml), fundamentándose una alta solubilidad del cobre llegando con rendimientos totales de 86.97 %, y 93 % para la plata, y una baja disolución de oro y paladio. Se demuestra que el recurso sistemático a la trituración manual y al uso de los agentes de este trabajo es inadecuado para la recuperación del oro y paladio, puesto que se infiere que condujeron a mezclas más complejas, lo que proporcionó dificultades de

lixiviación, y obteniéndose bajos rendimientos y como consecuencia imposibilitando su extracción.

Se estableció un método de precipitación de metales disueltos en el lixiviado, este consiste en una extracción de cobre en una primera etapa, mediante el uso de solventes orgánicos (ACORGA® M5774) y electro obtención usando como ánodo plomo y como cátodo acero inoxidable, y en la segunda etapa, se procederá a la extracción de oro y plata mediante electro obtención usando acero inoxidable como ánodo y virutilla de hierro como cátodo.

Recomendaciones

El análisis por medio de FRX es vital para determinar que metales encontramos y así decidir el método y uso de agentes lixiviantes. Sin embargo, cabe mencionar que este análisis sirve de manera cualitativa, y para mejorarlo sería óptimo analizar la muestra en forma de polvo.

Teniendo en cuenta que los metales en los RAEE se encuentran revestidos por cubiertas, mezclados o aleados y puros, se elegirá el método y tipo de metal de interés. Se recomienda probar varios parámetros operacionales, para obtener un método adecuado, tomando en cuenta el metal de interés, debido al cambio en su comportamiento físico y químico.

Para la extracción de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, se recomienda el uso de equipos adecuados para el tratamiento de éstos tanto en la fase de trituración como de pulverización y separación, ya sea magnética y de plásticos que pueden contener este material, ya que el uso de equipos de minería convencionales para muestras rocosas no es aconsejables en el tratamiento de estos residuos para la extracción de metales.

Referencias

- Adhapure, N. N., Dhakephalkar, P. K., Dhakephalkar, A. P., Tembhurkar, V. R., Rajgure, A. V. y Deshmukh, A. M. (2014). Use of large pieces of printed circuit boards for bioleaching to avoid “precipitate contamination problem” and to simplify overall metal recovery. *MethodsX*, 1, 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2014.08.011>
- Anaya-Durand, A., y Pedroza-Flores, H. (2008). Escalamiento, el arte de la ingeniería química: Plantas piloto, el paso entre el huevo y la gallina. *Tecnología, Ciencia, Educación*, 23 (1), 31-39. <https://www.redalyc.org/articulo.oa?id=48223105>
- Aristizábal-Alzate, C. E., González-Manosalva, J. L., y Vargas, A. F. (2021). Revalorización de residuos de equipos eléctricos y electrónicos en Colombia: una alternativa para la obtención de metales preciosos y metales para la industria. *TecnoLógicas*, 24(51), 17-40. <https://doi.org/10.22430/22565337.1740>
- Bachér, J., y Kaartinen, T. (2017). Liberation of Printed Circuit Assembly (PCA) and dust generation in relation to mobile phone design in a size reduction process. *Waste management*, 60, 609-617. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.09.037>
- Bachér, J., Mrotzek, A., y Wahlström, M. (2015). Mechanical pre-treatment of mobile phones and its effect on the Printed Circuit Assemblies (PCAs). *Waste management*, 45, 235-245. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.009>
- Bas, A. D., Deveci, H., y Yazici, E. Y. (2014). Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching. *Separation and Purification Technology*, 130, 151-159. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.008>
- Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Van Gerven, T., Yang, Y., Walton, A., y Buchert, M. (2013). Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51, 1–22. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2012.12.037>
- Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M., y Vegliò, F. (2013). Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste management*, 33(4), 935-941. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.003>

- Birloaga, I., Coman, V., Kopacek, B., y Vegliò, F. (2014). An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals. *Waste Management*, 34(12), 2581-2586.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.08.028>
- Caicedo Londoño, H. (2020). *Diagnóstico del manejo ambiental de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) desde el año 2015 a 2019 en el Servicio Nacional de Aprendizaje (SENA) regional Antioquia* [Tesis de pregrado, Facultad Latinoamericana de Ciencias Sociales, FLACSO Ecuador]. Repositorio Dspce.
<https://repositorio.flacsoandes.edu.ec/xmlui/handle/10469/16793?show=full>
- Canal Marques, A., Cabrera, J.-M., y Malfatti, C. de F. (2013). Printed circuit boards: a review on the perspective of sustainability. *Journal of Environmental Management*, 131, 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.10.003>
- Chancerel, P., Meskers, C. E., Hagelüken, C., y Rotter, V. S. (2009). Assessment of precious metal flows during preprocessing of waste electrical and electronic equipment. *Journal of industrial ecology*, 13(5), 791-810.
<https://doi.org/10.1111/j.1530-9290.2009.00171.x>
- Crespo Rodríguez, A. (2018). *Biorecuperación sostenible (bioleaching) de cobre a partir de placas base de teléfonos móviles en desuso*, [Tesis de pregrado, Universidad del País Vasco]. ehuBiblioteca.
<https://addi.ehu.es/bitstream/handle/10810/29234/TFGFINALAitorCrespo2018.pdf?sequence=1&isAllowed=y>
- Cucchiella, F., D'Adamo, I., Lenny Koh, S. C., y Rosa, P. (2015). Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 51, 263–272. <https://doi.org/10.1016/j.rser.2015.06.010>
- Cui, J. y Forssberg, E. (2003). Reciclaje mecánico de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos: una revisión. *Revista de materiales peligrosos*, 99 (3), 243-263.
[https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00061-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00061-X)

- Cui, J., y Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. *Journal of Hazardous Materials*, 158 (2–3), 228–256.
<https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>
- Cossu, R. (2013). The Urban Mining concepts. *Waste management (New York, N.Y.)*, 33, 497–498. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.010>
- Cossu, R. y Williams, I. D. (2015). Urban mining: Concepts, terminology, challenges. *Waste management (New York, N.Y.)*, 45, 1–3.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.09.040>
- Ebin, B., y Isik, M. I. (2016). Pyrometallurgical processes for the recovery of metals from WEEE. In *WEEE recycling* (pp. 107-137). Elsevier. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803363-0.00005-5>
- Forti, V., Balde, C. P., Kuehr, R., y Bel, G. (2020). The Global E-waste Monitor 2020: Quantities, flows and the circular economy potential.
https://collections.unu.edu/eserv/UNU:7737/GEM_2020_def_july1.pdf
- Gamboa Gámez, V. (2017). *Revisión sistemática sobre el Apego Adulto: un acercamiento hacia la neurobiología y su importancia en el establecimiento de la alianza terapéutica*, [Tesis de postgrado, Universidad de Costa Rica] SIBDI-UCR.
<http://repositorio.sibdi.ucr.ac.cr:8080/jspui/handle/123456789/10129>
- Gobierno del Ecuador (2019). Reglamento al Código Orgánico del Ambiente, Decreto N.º 752. Registrado bajo el N.º 507. República del Ecuador, junio de 2019.
http://www.emaseo.gob.ec/documentos/lotaip_2019/a/base_legal/Reglamento_al_codigo_organico_de_ambiente.pdf
- Ghosh, B., Ghosh, M. K., Parhi, P., Mukherjee, P. S., y Mishra, B. K. (2015). Waste printed circuit boards recycling: an extensive assessment of current status. *Journal of cleaner production*, 94, 5-19. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.024>
- Gurung, M., Adhikari, B. B., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., y Alam, S. (2013). Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching

- followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. *Hydrometallurgy*, 133, 84-93. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.12.003>
- Habib, K., Parajuly, K., y Wenzel, H. (2015). Tracking the Flow of Resources in Electronic Waste - The Case of End-of-Life Computer Hard Disk Drives. *Environmental science & technology*, 49(20), 12441–12449. <https://doi.org/10.1021/acs.est.5b02264>
- Hsu, E., Barmak, K., West, A. C., y Park, A.-H. A. (2019). Advancements in the treatment and processing of electronic waste with sustainability: a review of metal extraction and recovery technologies. *Green Chemistry: An International Journal and Green Chemistry Resource: GC*, 21(5), 919–936. <https://doi.org/10.1039/c8gc03688h>
- Huang, Y.-F., Chou, S.-L., y Lo, S.-L. (2022). Gold recovery from waste printed circuit boards of mobile phones by using microwave pyrolysis and hydrometallurgical methods. *Sustainable Environment Research*, 32(1). <https://doi.org/10.1186/s42834-022-00118-x>
- Jha, MK, Kumari, A., Panda, R., Kumar, JR, Yoo, K. y Lee, JY (2016). Revisión sobre recuperación hidrometalúrgica de metales de tierras raras. *hidrometalurgia*, 165, 2-26. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2016.01.035>
- Jiménez, G., Torres, R. y Parra, M. (2014). Metodología ácida para la cuantificación de metales desde residuos electrónicos PCB QTKRH–36. *Revista Colombiana De Materiales*, (5),151-156. <https://revistas.udea.edu.co/index.php/materiales/article/view/19206>
- Jiménez, G. y Parra, M. (2018). Lixiviación de cobre contenido en tarjetas de computador PCB para la extracción de metales preciosos. *Ingeniería Investigación y Desarrollo*, 18(2), 15–21. <https://doi.org/10.19053/1900771X.v18.n2.2018.11873>
- Joshi, V., Shah, N., Wakte, P., Dhakephalkar, P., Dhakephalkar, A., Khobragade, R., Naphade, B., Shaikh, S., Deshmukh, A., y Adhapure, N. (2017). Comparative bioleaching of metals from pulverized and non-pulverized PCBs of cell phone charger: advantages of non-pulverized PCBs. *Environmental science and pollution*

- research international*, 24(36), 28277–28286. <https://doi.org/10.1007/s11356-017-0780-x>
- Kaya, M. (2016). Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste management*, 57, 64-90.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.004>
- Khaliq, A., Rhamdhani, M., Brooks, G., y Masood, S. (2014). Metal extraction processes for electronic waste and existing industrial routes: *A review and Australian perspective. Resources*, 3(1), 152–179. <https://doi.org/10.3390/resources3010152>
- Mamani, J. y Palomino, G. (2022). Electrodeposición del Níquel en materiales metálicos en desuso. *Technological Innovations Journal*, 1(1), 54-64
- Marra, A., Cesaro, A., y Belgiorno, V. (2018a). The recovery of metals from WEEE: State of the art and future perspectives. *Global Nest Journal*, 20(4), 679-694.
<https://doi.org/10.30955/gnj.002626>
- Marra, A., Cesaro, A., y Belgiorno, V. (2018b). Separation efficiency of valuable and critical metals in WEEE mechanical treatments. *Journal of Cleaner Production*, 186, 490-498. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2018.03.112>
- Menad, N. E. (2016). Physical separation processes in waste electrical and electronic equipment recycling. In *WEEE Recycling* (pp. 53-74). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803363-0.00003-1>
- Meskers, C., y Hagelüken, C. (2009). The impact of different pre-processing routes on the metal recovery from PCs. In European Metallurgical Conference. URL:
https://www.researchgate.net/profile/Christian-Hagelueken/publication/268420229_The_impact_of_different_pre-processing_routes_on_the_metal_recovery_from_PCs/links/54b9368c0cf253b50e28f96/The-impact-of-different-pre-processing-routes-on-the-metal-recovery-from-PCs.pdf (Actualizado el 01.10. 2012).
- Ministerio del Ambiente del Ecuador (2021). Acuerdo n.º 191, la ministra del Ambiente, Lorena Tapia Núñez. Gobierno del Ecuador. Consultado el 4 de mayo de 2021.

https://www.ambiente.gob.ec/wp-content/uploads/downloads/2014/05/AM-191-Intructivo-para-reciclaje-para-celulares_final.pdf

Moreno, B., Muñoz, M., Cuellar, J., Domancic, S., y Villanueva, J. (2018). Revisiones Sistemáticas: definición y nociones básicas. *Revista Clínica de Periodoncia, Implantología y Rehabilitación Oral*, 11(3), 184–186. <http://dx.doi.org/10.4067/S0719-01072018000300184>

Pascuas Rengifo, Y., Correa Cruz, L., y Marlés Betancourt, C. (2018). Residuos electrónicos: análisis de las implicaciones socioambientales y alternativas frente al metabolismo urbano. *Ciencia, docencia y tecnología*, 29 (56), 242–252. <https://doi.org/10.33255/2956/307>

Priya, A., y Hait, S. (2017). Comparative assessment of metallurgical recovery of metals from electronic waste with special emphasis on bioleaching. *Environmental Science and Pollution Research International*, 24(8), 6989–7008. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-8313-6>

Querol, A. B. (2020). *Recuperación de Metales a partir de RAEE. Medellín (Colombia)*. [Tesis de pregrado, E.T.S.I. de Minas y Energía (UPM)] Editorial Académica Española. Archivo digital UPM. https://oa.upm.es/63541/1/TFG_ALVARO_BRU_QUEROL.pdf

Sánchez, G., y Gamiño, A. (2017). Estudio para la electrodeposición de cobre a partir de residuos electronicos. *Revista de Divulgación Científica*, 3(2), 2402–2406. <https://www.jovenesenlaciencia.ugto.mx/index.php/jovenesenlaciencia/article/download/1994/1489/6644>

Savvilotidou, V., Hahladakis, J. N., y Gidarakos, E. (2015). Leaching capacity of metals-metalloids and recovery of valuable materials from waste LCDs. *Waste Management (New York, N.Y.)*, 45, 314–324. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.05.025>

Silvas, F. P., Correa, M. M. J., Caldas, M. P., de Morales, V. T., Espinosa, D. C., y Tenorio, J. A. (2015). Printed circuit board recycling: physical processing and copper

- extraction by selective leaching. *Waste management*, 46, 503-510.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.030>
- Sun, Z. H. I., Xiao, Y., Sietsma, J., Agterhuis, H., Visser, G., y Yang, Y. (2015). Characterization of metals in the electronic waste of complex mixtures of end-of-life ICT products for development of cleaner recovery technology. *Waste management*, 35, 227-235. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.09.021>
- Tapia Jácome, M. (2013). *Diseño e implementación de sistemas para la recuperación de oro en solución por cementación y electrólisis, a escala de laboratorio*, [Tesis de pregrado, Facultad de Ingeniería Química y Agroindustria (FIQA)]. Repositorio Digital – EPN. <http://bibdigital.epn.edu.ec/handle/15000/6403>
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E. Y., y Deveci, H. (2012). Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals engineering*, 25(1), 28-37. <https://doi.org/10.1016/j.mineng.2011.09.019>
- Tunsu, C., y Retegan, T. (2016). Hydrometallurgical processes for the recovery of metals from WEEE. In *WEEE Recycling* (pp. 139-175). Elsevier.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-803363-0.00006-7>
- Tunsu, C., Petranikova, M., Gergorić, M., Ekberg, C., y Retegan, T. (2015). Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives for urban mining using hydrometallurgical unit operations. *Hydrometallurgy*, 156, 239-258.
<https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2015.06.007>
- Wagner, M., Baldé, C. P., Luda, V., Nnorom, I. C., Kuehr, R., y Iattoni, G. (2022). Monitoreo regional de los residuos electrónicos para América Latina: resultados de los trece países participantes en el proyecto UNIDO-GEF 5554, Bonn (Alemania). Unido.
- Wang, M., Tan, Q., Chiang, J. F., y Li, J. (2017). Recovery of rare and precious metals from urban mines—A review. *Frontiers of environmental science & engineering*, 11(5).
<https://doi.org/10.1007/s11783-017-0963-1>

- Wang, R., y Xu, Z. (2014). Recycling of non-metallic fractions from waste electrical and electronic equipment (WEEE): a review. *Waste management (New York, N.Y.)*, 34(8), 1455–1469. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.03.004>
- Yu, J., Williams, E., y Ju, M. (2009, May). Review and prospects of recycling methods for waste printed circuit boards. In *2009 IEEE International Symposium on Sustainable Systems and Technology* (pp. 1-5). IEEE.
<https://doi.org/10.1109/ISSST.2009.5156727>
- Zhang, L., y Xu, Z. (2016). A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. *Journal of Cleaner Production*, 127, 19-36. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2016.04.004>
- Zhang, Y., Liu, S., Xie, H., Zeng, X., y Li, J. (2012). Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 560-568. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.077>

Apéndice

Apéndice A Cálculo del rendimiento por el primer método

Tabla A1

Concentración de metales encontrados en los licores del método 1

	Sn (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Au (mg/L)	Pd (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ag (mg/L)
H₂O₂	1.09	0.00	3.0	0	0	705.8	0	0
H₂SO₄	523.4	0.33	65.21	0	0	8084.6	115.7	33.0
HNO₃	0	0	0	0	0	7990.7	0	1020.8
Agua Regia	0	0	0	6.5	1.01	16891.9	0	160.7

Cálculo del rendimiento del proceso del método 1 para el cobre

E = S

E = Solución lixiviada + Relave

Entrada:

E = Masa de material (Kg) * Ley de cabeza de elementos (mg/Kg)

E = 0.015 Kg * 774200 mg/Kg

E = 11613 mg de Cu

Solución lixivante (SL)

H₂O₂

SL=705.8 mg/L*0.3 L

SL= 211.74 mg de Cu

Rendimiento parcial

$\eta = (SL/E)$

$\eta = (211.74 / 11613) \text{ mg} * 100$

$\eta = 1.82\%$

H₂SO₄

SL=8084.6 mg/L*0.3 L

SL= 2425.38 mg de Cu

$\eta=(SL/E)$

$\eta= (2425.38/11613) \text{ mg} \cdot 100$

$\eta= (2425.38/11613) \text{ mg} \cdot 100$

$\eta= 20.88\%$

HNO₃

SL=7990.7 mg/L*0.3 L

SL= 2397.21 mg de Cu

$\eta=(SL/E)$

$\eta= (2397.21/11613) \text{ mg} \cdot 100$

$\eta=20.64\%$

Agua regia

SL=16891.9 mg/L*0.3 L

SL= 5067.57 mg de Cu

$\eta=(SL/E)$

$\eta= (5067.57/11613) \text{ mg} \cdot 100$

$\eta=43.63\%$

η total= 86.97%

E=S

E=SL+R

(11613=10101.9) mg de Cu

Relave=E- Σ SL

Relave=11613-10101.87

Relave=1511.13 mg de Cu en el sólido

Ley Relave= Masa de Ag en sólido/Masa del sólido restante después del lixiviado

Ley Relave= Masa de Ag en sólido/Masa del sólido restante después del lixiviado

Ley Relave= 1511.13 mg Cu/8920 mg Cu

Ley Relave= 0.1694ppm ó 1.69 E-5 %

Cálculo del rendimiento del proceso del método 1 para la plata

E=S

E= Solución lixivante + Relave

Entrada

E=Masa de entrada (Kg) * Ley cabeza (mg/Kg)

E= (0.015Kg de Ag*1400 (mg/Kg de Ag))

E=21 mg de Ag

Solución lixivante (SL)

H₂SO₄

SL=33 mg/L*0.08 L

SL= 2.64 mg de Ag

Rendimiento parcial

$\eta=(SL/E)$

$\eta= (2.64 /21) \text{ mg}^*100$

$\eta=12.57\%$

HNO₃

SL=1020.8 mg/L*0.015 L

SL= 15.31 mg de Ag

Rendimiento parcial

$\eta= (SL/E)$

$\eta= (2.64 /21) \text{ mg}^*100$

$\eta=72.91\%$

Agua regia

SL=160.7 mg/L*0.01 L

SL= 1.61 mg de Ag

Rendimiento parcial

$\eta=(SL/E)$

$\eta= (1.61/21) \text{ mg}^*100$

$\eta=7.65\%$

Rendimiento total

$\eta \text{ total}= 93.13 \%$

E=S

(21=19.56) mg de Ag

Relave= $E-\Sigma SL$

Relave=21-19.56

Relave= 1.44 mg de Ag en el sólido

Ley Relave=Masa de Ag en sólido/Masa del sólido restante después del lixiviado

Ley Relave=1.44 mg Ag/8920 mg

Ley Relave= 0.000161 ppm ó 0.0001436 %

Cálculo del rendimiento del proceso del método 1 para el oro

E=S

E=Solución lixivante + Relave

Entrada

E=Masa de entrada (Kg) * Ley cabeza (mg/Kg)

E= (0.015Kg de Au*3600 (mg/Kg de Au))

E=54 mg de Au

Solución lixivante (SL)

Agua Regia

SL=6.5 mg/L*0. 3L

SL=1.95 mg de Au

Rendimiento total

$\eta=(SL/E)$

$\eta= (1.95 /54) \text{ mg} * 100$

η total=3.61 %

E=S

(54 = 1.95) mg de Au

Relave= $E-\Sigma SL$

Relave=54-1.95

Relave= 52.05 mg de Au en el sólido

Ley Relave=Masa de Au en sólido/Masa del sólido restante después del lixiviado

Ley Relave=52.05 mg Au/8920 mg

Ley Relave= 0.0058 ppm ó 5.84E-07 %

Cálculo del rendimiento del proceso del método 1 para el paladio

$$E=S$$

E=Solución lixivante + Relave

Entrada

$$E=\text{Masa de entrada (Kg)} * \text{Ley cabeza (mg/Kg)}$$

$$E= (0.015\text{Kg de Pd} * 300(\text{mg/Kg de Pd}))$$

$$E=4.5 \text{ mg de Pd}$$

$$E=4.5 \text{ mg de Pd}$$

Solución lixivante (SL)

Agua regia

$$SL=1.01 \text{ mg/L} * 0. 3\text{L}$$

$$SL= 0.30 \text{ mg de Pd}$$

Rendimiento total

$$\eta=(SL/E)$$

$$\eta= (1.35 /4.5) \text{ mg} * 100$$

$$\eta=6.7\%$$

$$\eta \text{ total}= 6.7 \%$$

$$E=S$$

$$(4.5=1.35) \text{ mg de Pd}$$

$$\text{Relave}=E-\Sigma SL$$

$$\text{Relave}=4.5-1.35$$

$$\text{Relave}=3.15 \text{ mg de Pd en el sólido}$$

Ley Relave=Masa de Pd en sólido/Masa del sólido restante después del lixiviado

$$\text{Ley Relave}=3.15 \text{ mg Pd}/8920 \text{ mg}$$

$$\text{Ley Relave}= 0.000353 \text{ ppm ó } 3.53\text{E-}08 \%$$

Apéndice B. Cálculo del rendimiento por el segundo método

Tabla B 1

Concentración de metales encontrados en los licores del método 2

	Sn (mg/L)	Pb (mg/L)	Zn (mg/L)	Au (mg/L)	V (mg/L)	Pd (mg/L)	Cu (mg/L)	Fe (mg/L)	Ag (mg/L)
HCl	1331.27	160.06	9.1	0	0.192	0	789.6	36.9	122.1
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	0	0	0	0	0	0	11047.7	0	444.3
HNO ₃	0	0	0	14.2	0	2.21	118055.0	0	299.4
Agua Regia	0	0	0	2.0	0	0.00	4312.6	0	159.6

Cálculo del rendimiento del proceso del método 2 para el cobre

E=S

E=Solución lixivante + Relave

Entrada

E=Masa de entrada (Kg) * Ley cabeza (mg/Kg)

E= (0.022Kg de Cu*774200 (mg/Kg de Cu))

E=17032.4 mg de Cu

Solución lixivante (SL)

HCl

SL=789.6 mg/L*0.1 L

SL=78.96 mg de Cu

$\eta = (SL/E)$

$\eta = (78.96 / 17032.4) \text{ mg} * 100$

$\eta = 0.46\%$

H₂SO₄ + H₂O₂

SL=11047.7 mg/L*0.1 L

SL=1104.77 mg de Cu

$\eta = (SL/E)$

$\eta = (1104.77 / 17032.4) \text{ mg} * 100$

$\eta = 6.48\%$

HNO₃

$$SL=118055 \text{ mg/L} \cdot 0.1 \text{ L}$$

$$SL= 11805.50 \text{ mg de Cu}$$

$$\eta = (SL/E)$$

$$\eta = (11805.50/17032.4) \text{ mg} \cdot 100$$

$$\eta = 69.31\%$$

Agua regia

$$SL=4312.6 \text{ mg/L} \cdot 0.1 \text{ L}$$

$$SL= 431.26 \text{ mg de Cu}$$

$$\eta = (SL/E)$$

$$\eta = (431.26/17032.4) \text{ mg} \cdot 100$$

$$\eta = 2.53\%$$

$$\eta \text{ total} = 78.78\%$$

$$E=S$$

$$(17032.4 - 13420.49) \text{ mg de Cu}$$

$$\text{Relave} = E - \Sigma SL$$

$$\text{Relave} = 17032.4 - 13420.49$$

$$\text{Relave} = 3611.91 \text{ mg de Cu en el sólido}$$

$$\text{Ley Relave} = \text{Masa de Cu en sólido} / \text{Masa del sólido restante después del lixiviado}$$

$$\text{Ley Relave} = 3611.91 \text{ mg Cu} / 15270 \text{ mg}$$

$$\text{Ley Relave} = 0.2365 \text{ ppm ó } 2.365 \cdot 10^{-5} \% \text{ de Cu}$$

Cálculo del rendimiento del proceso del método 2 para la plata

$$E = S$$

$$E = \text{Solución lixivante} + \text{Relave}$$

Entrada

$$E = \text{Masa de entrada (Kg)} \cdot \text{Ley cabeza (mg/Kg)}$$

$$E = (0.022 \text{ Kg de Ag} \cdot 1400 \text{ (mg/Kg de Ag)})$$

$$E = 30.8 \text{ mg de Ag}$$

Solución lixivante (SL)

HCl

$$SL=122.1 \text{ mg/L} \cdot 0.03 \text{ L}$$

$$SL= 3.66 \text{ mg de Ag}$$

$$\eta = (SL/E)$$

$$\eta = (3.66 / 30.8) \text{ mg} \cdot 100$$

$$\eta = 11.89\%$$

H₂SO₄ + H₂O₂

$$SL=444.3 \text{ mg/L} \cdot 0.03 \text{ L}$$

$$SL= 13.32 \text{ mg de Ag}$$

$$\eta = (SL/E)$$

$$\eta = (13.32/30.8) \text{ mg} \cdot 100$$

$$\eta = 43.28\%$$

HNO₃

$$SL=299.4 \text{ mg/L} \cdot 0.02 \text{ L}$$

$$SL= 5.98 \text{ mg de Ag}$$

$$\eta = (SL/E)$$

$$\eta = (5.98/30.8) \text{ mg} \cdot 100$$

$$\eta = 19.44\%$$

Agua regia

$$\eta \text{ total} = 84.97 \%$$

$$SL=159.6 \text{ mg/L} \cdot 0.02 \text{ L}$$

$$SL= 3.19 \text{ mg de Ag}$$

$$\eta = (SL/E)$$

$$\eta = (3.19/30.8) \text{ mg} \cdot 100$$

$$\eta = 10.36\%$$

$$\eta \text{ total} = 84.97 \%$$

$$E=S$$

$$(30.8=26.17) \text{ mg de Ag}$$

$$\text{Relave} = E - \Sigma SL$$

$$\text{Relave} = 30.8 - 26.17$$

Ley Relave = Masa de Ag en sólido / Masa del sólido restante después del lixiviado

Relave= 4.63 mg de Ag en el sólido

Ley Relave=4.63 mg Ag/15270 mg

Ley Relave= 0.00030 ppm ó 3.03E-8

Cálculo del rendimiento del proceso del método 2 para el oro

E=S

E=Solución lixivante + Relave

Entrada

E= Masa de entrada (Kg) * Ley cabeza (mg/Kg)

E= (0.022Kg de Au*3600 (mg/Kg de Au))

E= 79.2 mg de Au

Solución lixivante (SL)

HNO₃

$\eta=(SL/E)$

SL=14.2 mg/L*0. 2L

SL=2.83 mg de Au

$\eta=(2.83 /79.2)mg*100$

$\eta=3.58\%$

Agua Regia

$\eta= (SL/E)$

SL=2 mg/L*0. 2L

SL=0.39 mg de Au

$\eta= (0.39 /79.2) mg*100$

$\eta=0.49\%$

η total= 4.06 %

E=S

Relave=E- Σ SL

(79.2=3.22) mg de Au

Relave= 75.97 mg de Au en el sólido

Relave=79.2-3.22

Ley Relave=75.97 mg Au/15270 mg

Ley Relave=Masa de Au en sólido/Masa del sólido restante después del lixiviado

Ley Relave= 0.0049 ppm ó 4.97E-07 %

Cálculo del rendimiento del proceso del método 2 para el paladio

E=S

E=Solución lixivante + Relave

Entrada

E= Masa de entrada (Kg) * Ley cabeza (mg/Kg)

E= (0.022Kg de Pd*300(mg/Kg de Pd))

E= 6.6 mg de Pd

Solución lixivante (SL)

HNO₃

SL= 0.44 mg de Pd

SL= 2.21 mg/L*0. 2L

η = (SL/E)

η = (0.44 /6.6) mg*100

η total= 6.7 %

E=S

(6.6=0.44) mg de Pd

Relave=E- Σ SL

Relave=6.6-0.44

Relave=6.16 mg de Pd en el sólido

Ley Relave=Masa de Pd en sólido/Masa del sólido restante después del lixiviado

Ley Relave=6.16 mg Pd/15270 mg

Ley Relave= 0.000403 ppm ó 4.03E-08 %