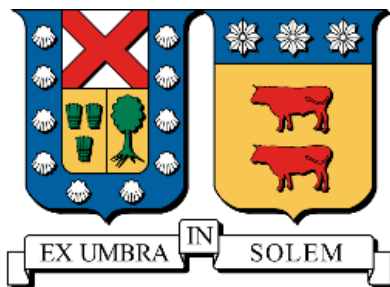


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS, METALURGIA Y MATERIALES
VALPARAÍSO – CHILE



Recuperación de sal de plata y oro metálico a partir de *e-waste* mediante un proceso metalúrgico sostenible.

María Isabel Espinosa Araya

Profesora Guía: Dra. Yahaira Barrueto

Profesora Co-Guía: Dra. Pía Hernández

13 de junio de 2025



CONSTANCIA DE VALIDACIÓN Y CONFIDENCIALIDAD DE MONOGRAFÍA A REPOSITORIO ACADÉMICO

1.- IDENTIFICACIÓN DEL TRABAJO ACADÉMICO

Tipo de monografía (marcar una opción): ☒ Memoria o trabajo de título; ☐ Tesis de Postgrado;

Título del trabajo: Recuperación de sal de plata y oro metálico a partir de e-waste mediante una vía metalúrgica sostenible.

Nombre del candidato(a): Maria Isabel Espinosa Araya

Carrera / Grado: Ingeniería Civil Metalúrgica

Campus: Casa Central Valparaíso ; Departamento: Departamento de Ingeniería Metalúrgica y de Materiales

2.- VALIDACIÓN DEL PROFESOR GUÍA/DIRECTOR DE TESIS

Yo, Yahaira Barrueto Jhonson, en mi calidad de profesor(a) guía/director(a) del trabajo académico mencionado anteriormente **DEJO CONSTANCIA** que:

- He revisado esta versión del documento y corresponde a la versión final aprobada del trabajo.
- El trabajo cumple con los requisitos académicos y de formato establecidos por la institución

3.- EVALUACIÓN DE CONFIDENCIALIDAD POR PROPIEDAD INDUSTRIAL

☒ El trabajo **NO** contiene información que amerite confidencialidad y puede ser publicado de inmediato en repositorio con acceso abierto.

☐ El trabajo **CONTIENE** información con potenciales implicancias de propiedad industrial o intelectual y requiere un periodo de confidencialidad (embargo) por:

☐ 6 meses; ☐ 12 meses; ☐ 2 años; ☐ 3 años; ☐ 5 años; ☐ 10 años

Fundamentación de la necesidad de confidencialidad (obligatorio si se solicita embargo):

4.- FIRMAS

Profesor(a) guía o director(a) de memoria o tesis:

Fecha: 17/06/2025

; Firma:

J. Barrueto J.

Estudiante o Candidato(a):

Fecha: 16/06/2025

; Firma:

Espinoza

Este formulario debe ser insertado como página 2 de la memoria o tesis, completado y firmado por estudiante y profesor(a) antes de la entrega en portal PRISMA de Biblioteca USM.



Agradecimientos

Primero que todo, agradezco a la Virgen por haberme permitido estudiar esta maravillosa carrera en una universidad que me ayudó a fortalecerme tanto intelectualmente y como persona.

También, con mucho cariño extendiendo mi gratitud a mis profesores, quienes con paciencia y generosidad compartieron sus conocimientos conmigo y me guiaron durante mi formación profesional; en especial a Juan Patricio Ibáñez, Jesús Casas, Manuel Cabrera y Francisca Justel, a quienes siempre vi con mucha admiración y respeto.

Agradezco a mi profesora guía, Yahaira Barrueto, por su excelente disposición y apoyo durante la elaboración de mi memoria y también con mi querido equipo Promo DIMM, quienes también fueron una parte fundamental de este camino, brindándome risas, camaradería y calma al saber que hay más personas dispuestas a difundir la maravillosa disciplina que es la metalurgia.

Por último, quiero agradecer a mi familia y amigos por su apoyo incondicional durante este largo y arduo viaje. También agradezco a mis amigos, quienes me acompañaron a lo largo de esta travesía y con quienes compartí reflexiones de vida.

Sé que esto es un hasta pronto y que nos volveremos a encontrar en el pequeño y gran mundo minero.

Resumen

Esta investigación evalúa la recuperación de oro y plata a partir de residuos electrónicos, específicamente, a partir de *WPCBs*, a través de una vía de procesamiento hidrometalúrgico sostenible mediante el uso de tiourea (TU) y sulfato férrico como agentes lixiviantes; y ácido clorhídrico y sulfato férrico como agentes precipitantes.

Durante la lixiviación, se estudiaron los efectos de distintos factores operacionales como pH (1, 1.5 y 2), temperatura (25 y 35 °C) y razón de Fe^{+3}/TU (1:3, 1:2 y 2:1) en la eficiencia de disolución de plata y oro. Los resultados presentaron recuperaciones de oro sobre el 90% bajo condiciones específicas (pH 2 y razón 1:3 a 25 °C); y recuperaciones de plata (bajo pH 1 y razón 1:3 a 35 °C) cercanas al 80% después de 240 minutos de lixiviación. Sin embargo, se observó que la cinética de lixiviación del oro es mucho mayor que la de la plata, por lo que se consideran como condiciones óptimas las que permitieron obtener porcentajes de extracción mayores en menor cantidad de tiempo; destacando así trabajar bajo pH 1 y razón 1:3 a 25 °C.

En cuanto a la etapa de concentración, se obtuvo un precipitado de cloruro de plata a partir del uso de HCl 1:1_(ac) durante 20 minutos y se recuperó un 66.8% de este metal de interés total. Por otro lado, se obtuvo un cemento a partir del uso de láminas de aluminio comercial, recuperando un 85.8% del oro total después de 60 minutos aproximadamente. Sin embargo, también se contó con la presencia de elementos contaminantes como el tantalio y cobre. Es por esto que, se sugiere rediseñar una vía de procesamiento que considere una etapa de desmontaje más minuciosa, y una etapa de lixiviación fraccionada para eliminar la mayor cantidad de cobre posible del sistema; con el fin de mejorar la selectividad de los metales preciosos en las etapas posteriores.

Finalmente, mediante la vía de procesamiento planteada se obtuvo una recuperación global de plata de un 58.4%; mientras que la recuperación global de oro fue de un 85.8%.

Palabras clave: hidrometalurgia, residuos electrónicos, *WPCBs*, tiourea, sulfato férrico, oro, plata, pH, temperatura, cinética de lixiviación, precipitación, cementación.

Abstract

This research evaluates the recovery of gold and silver from electronic waste, specifically from WPCBs, through a sustainable hydrometallurgical processing route using thiourea (TU) and ferric sulfate as leaching agents, and hydrochloric acid and ferric sulfate as precipitating agents.

During the leaching process, the effects of different operational factors such as pH (1, 1.5, and 2), temperature (25 and 35 °C), and Fe^{3+} /TU ratio (1:3, 1:2, and 2:1) on the dissolution efficiency of silver and gold were studied. The results showed recoveries above 90% under specific conditions (pH 2 and 1:3 ratio at 25 °C); and silver recoveries (under pH 1 and 1:3 ratio at 35 °C) close to 80% after 240 minutes of leaching. However, it was observed that the leaching kinetics of gold is much faster than that of silver, so the optimal conditions are considered to be those that allowed higher extraction percentages in less time; thus, highlighting working under pH 1 and 1:3 ratio at 25 °C.

Regarding the concentration stage, a silver chloride precipitate was obtained using 1:1 $\text{HCl}_{(aq)}$ for 20 minutes, recovering 66.8% of this metal of total interest. On the other hand, a cement was obtained using commercial aluminum sheets, recovering 85.8% of the total gold after approximately 60 minutes. However, contaminating elements such as tantalum and copper were also present. For this reason, it is suggested to redesign a processing route that considers a more thorough disassembly stage, and a fractional leaching stage to eliminate as much copper as possible from the system; in order to improve the selectivity of precious metals in subsequent stages.

Finally, the proposed processing route resulted in an overall silver recovery of 58.4%, and an overall gold recovery of 72.5%.

Keywords: *hydrometallurgy, electronic waste, WPCBs, thiourea, ferric sulfate, gold, silver, pH, temperature, leaching kinetics, precipitation, cementation.*



TABLA DE CONTENIDO

AGRADECIMIENTOS	2
RESUMEN.....	3
ABSTRACT.....	4
ÍNDICE DE FIGURAS.....	7
ÍNDICE DE TABLAS.....	8
1. INTRODUCCIÓN.....	9
2. ASPECTOS TÉCNICOS	12
2.1. Objetivo General	12
2.1.1. Objetivos Específicos	12
2.2. Hipótesis y Alcance.....	12
3. ESTADO DEL ARTE	13
3.1. E-waste	13
Tarjetas de circuito impreso (<i>Waste Printed Circuit Board – WPCB</i>).....	13
3.2. Tecnologías de procesamiento de WPCBs	16
3.2.1. Pretratamiento	16
3.2.2. Rutas de procesamiento	20
3.2.3. Técnicas de extracción a partir de soluciones concentradas	28
4. METODOLOGÍA	35
5. PROCEDIMIENTO EXPERIMENTAL.....	36
5.1. Pretratamiento del material	36
5.1.1. Trituración.....	36
5.2. Clasificación de Tamaño	36
5.2.1. Homogeneización.....	36
5.2.2. División de la muestra	36
5.2.3. Tamizado	37
5.3. Lixiviación.....	37



5.3.1.	LX I: Remoción de cobre.....	37
5.3.2.	LX II: Recuperación de oro y plata.....	38
5.3.3.	Concentración.....	40
5.3.3.1.	Precipitación de $\text{AgCl}_{(s)}$ con HCl 1:1 _(ac)	40
5.3.3.2.	Cementación de Au^0 con láminas de aluminio	40
6.	RESULTADOS Y ANÁLISIS.....	42
6.1.	Lixiviación.....	42
6.1.1.	Solución lixiviante.....	43
6.1.2.	Efecto de temperatura	45
6.1.3.	Efecto pH.....	51
6.1.4.	Efecto razón Fe^{3+}/TU	55
6.1.5.	Efecto presencia de cobre.....	59
6.2.	Precipitación	60
6.3.	Cementación	64
6.4.	Balance	68
7.	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	70
8.	REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS.....	72
9.	ANEXOS	77

Índice de Figuras

Figura 1 Clasificación de placas de circuito impreso: (a) solo de una capa, (b) doble capa, y (c) multicapa. Extraído de [10].	14
Figura 2 Diagrama simplificado de las vías de procesamiento de los residuos electrónicos. Extraído de [34].	20
Figura 3 Diagrama simplificado de procesamiento de pirita aurífera mediante ruta cianurada. Adaptado de [39].	22
Figura 4 Diagrama de Pourbaix de sistema TU-Ag- H ₂ O ₂ . Extraído de [47].	25
Figura 5 Diagrama de Pourbaix de sistema Au-TU-H ₂ O ₂ . Extraído de [45].	26
Figura 6 Estructura del carbón activado. Extraído de [49].	28
Figura 7 Diagrama simplificado para la recuperación de sal de plata y oro metálico a partir de e-waste. Elaboración propia.	35
Figura 8 Distribución granulométrica de muestra original triturada de WPCBs. Elaboración propia.	42
Figura 9 Composición precipitado obtenido a partir de descomposición de solución lixiviante II. Elaboración propia.	44
Figura 10 Efecto de temperatura durante lixiviación del oro a pH 1. Elaboración propia.	45
Figura 11 Efecto de temperatura durante lixiviación de la plata a pH 1. Elaboración propia.	46
Figura 12 Efecto de temperatura durante lixiviación de cobre a pH 1. Elaboración propia.	46
Figura 13 Efecto de temperatura durante lixiviación de oro a pH 1,5. Elaboración propia.	47
Figura 14 Efecto de temperatura durante lixiviación de plata a pH 1,5. Elaboración propia.	48
Figura 15 Efecto de temperatura durante lixiviación de cobre a pH 1,5. Elaboración propia.	49
Figura 16 Efecto de temperatura durante lixiviación de oro a pH 2. Elaboración propia.	50
Figura 17 Efecto de temperatura durante lixiviación de plata a pH 2. Elaboración propia.	50
Figura 18 Efecto de temperatura durante lixiviación de cobre a pH 2. Elaboración propia.	51
Figura 19 Efecto de pH durante lixiviación de oro con razón 1:3. Elaboración propia.	52
Figura 20 Diagrama de Pourbaix de la tiourea a 25°C. Ubicación aproximada de sistema bajo pH 1.5 (punto rojo). Extraído de [47].	52
Figura 21 Efecto de pH durante lixiviación de plata con razón 1:3. Elaboración propia.	53
Figura 22 Efecto de pH durante lixiviación de cobre con razón 1:3. Elaboración propia.	54
Figura 23 Efecto de razón Fe ³⁺ /TU durante lixiviación de oro bajo pH 1. Elaboración propia.	56
Figura 24 Efecto de razón Fe ³⁺ /TU durante lixiviación de plata bajo pH 1. Elaboración propia.	57
Figura 25 Efecto de razón Fe ³⁺ /TU durante lixiviación de cobre bajo pH 1. Elaboración propia.	58
Figura 26 Resultado de análisis FRX para precipitado. Elaboración propia.	61
Figura 27 Diagrama Eh-pH sistema Ag-Cl-H ₂ O a 15 °C. Elaboración propia.	62
Figura 28 Diagrama Eh-pH sistema Cu-Cl-H ₂ O a 15 °C. Elaboración propia.	63
Figura 29 Diagrama Eh-pH sistema Ta-Cl-H ₂ O a 15 °C. Elaboración propia.	63
Figura 30 Composición de cemento de reactores que presentaron un porcentaje de extracción de oro sobre el 70%. Elaboración propia.	65
Figura 31 Diagrama Eh-pH de sistema Au-Al-H ₂ O a 50 °C con la región de estabilidad para la formación de oro metálico indicada con rojo. Elaboración propia.	66
Figura 32 Diagrama Eh-pH de sistema Cu-Al-H ₂ O a 50 °C. Elaboración propia.	66
Figura 33 Diagrama Eh-pH de sistema Ag-Al-H ₂ O a 50 °C. Elaboración propia.	67
Figura 34 Diagrama Eh-pH de sistema Ta-Al-H ₂ O a 50 °C. Elaboración propia.	67



Índice de Tablas

Tabla 1 Ranking de las especies que contribuyen más valor al artículo electrónico. Adaptada de [22].	14
Tabla 2 Distribución del contenido metálico en <i>WPCBs</i> de acuerdo con su granulometría: <i>MP-WPCB</i> : placas de circuito impreso de celulares, <i>NC-WPCB</i> : tarjetas de circuito impreso de notebooks o computadores, AM: altamente magnético, LM: levemente magnético. Adaptado de [19].	19
Tabla 3 Condiciones de trabajo para LX II (en triplicado). Elaboración propia.	38
Tabla 4 Masa de reactivos de acuerdo con razón Fe^{3+}/TU . Elaboración propia.	39
Tabla 5 Condiciones de trabajo de cada reactor.	39
Tabla 6 Cuantificación de Cu, Fe, Ag y Au en <i>e-waste</i> a través de AA. Adaptado de informe de resultado de análisis químico por absorción atómica y de copelación para oro.	42
Tabla 7 Resultado análisis por digestión ácida de precipitado de descomposición de solución lixiviante. Adaptado de informe de resultados de absorción atómica y digestión ácida.	44
Tabla 8 Tabla de recuperaciones de oro y plata de acuerdo con diferentes pH y tiempos de lixiviación a 25 °C y razón 1:3. Elaboración propia.	55
Tabla 9 Tabla de recuperaciones de oro y plata de acuerdo con diferentes pH y tiempos de lixiviación a 35 °C y razón 1:3. Elaboración propia.	55
Tabla 10 Tabla de recuperaciones de oro y plata de acuerdo con diferentes razones Fe^{3+}/TU y tiempos de lixiviación a 35 °C y pH 1. Elaboración propia.	59
Tabla 11 Tabla de recuperaciones de oro y plata de acuerdo con diferentes razones Fe^{3+}/TU y tiempos de lixiviación a 25 °C y pH 1. Elaboración propia.	59
Tabla 12 Condiciones operacionales bajo las cuales se generó cada PLS de estudio.	60
Tabla 13 Condiciones operacionales bajo las cuales se generó PLS de reactor 3.	64
Tabla 14. Condiciones de lixiviación que presentaron mayor porcentaje de extracción en un período de tiempo más corto.	68

1. Introducción

En una era donde la tecnología avanza rápidamente, el creciente peligro de la generación de residuos eléctricos y electrónicos (*e-waste*) emerge como un desafío importante que requiere de nuestra acción decisiva para preservar el equilibrio y la salud de nuestro planeta. De acuerdo con el Informe Mundial de Residuos Electrónicos [1], durante el 2022, la población mundial generó 62 millones de toneladas de *e-waste*, cifra que representa un promedio de 7.8 kg per cápita [2]. Además, el mismo estudio indica que la velocidad de generación de residuos equivale a cinco veces a la velocidad de reciclaje de éstos [3]. Asimismo, se proyecta un incremento de residuos eléctricos y electrónicos equivalente a 2.6 millones de toneladas anuales hasta 2030 [3]; es decir, se espera haber producido un total de 82 millones de toneladas de desechos para ese año.

Anualmente se liberan 58 mil kilogramos de mercurio y 45 millones de kilogramos de plásticos que contienen retardantes de llama bromados (BFR) debido a la gestión informal de residuos eléctricos y electrónicos [1]. En vista de la alta toxicidad de estos productos, resulta imprescindible mejorar las técnicas de procesamiento de *e-waste* para evitar la contaminación del ecosistema [4, 5, 6]. Por otro lado, de acuerdo con el reporte *The Global E-Waste Monitor 2024* [1], el reciclaje de *e-waste*, más conocido como minería urbana, ha tenido un impacto positivo desde el año 2022 hasta la actualidad. Gracias a este tipo de reciclaje, se ha evitado la emisión de 52 mil millones de kilogramos de CO₂ equivalente [7]. Además, la minería urbana ha evitado la extracción de 900 mil millones de kilogramos de minerales [1], lo que ha disminuido el impacto de la minería tradicional en los recursos naturales, medio ambiente y poblaciones aledañas a este tipo de instalaciones.

Destacado por su innovación en tecnología minera y equipos energéticos renovables, Chile se queda atrás en cuanto al reciclaje de *e-waste* [1], ocupando el tercer puesto en Sudamérica con la generación de 230 millones de kilogramos de residuos al año, es decir, 11.7 kilogramos per cápita [1]. Solo el 3.2% del *e-waste* producido se recicla en sectores formales, mientras que el resto en el informal, lo que implica una recuperación de metales o compuestos valiosos a partir de procesos de alto impacto ambiental [1]. Es por esto, que durante el año 2016 surgió la necesidad de promulgar de la ley 20.920 (Ley REP) [8], lo que implicó un gran paso para la gestión adecuada de desechos a través de la responsabilización de las empresas productoras, quienes se deben hacer cargo del manejo de sus residuos, lo que incluye la producción, colección, reciclaje y disposición adecuados para prevenir y reducir el impacto ambiental [1]. Esta ley abarca seis categorías: aceites lubricantes, equipos eléctricos y electrónicos, baterías, empaques, y llantas [8]. Sin embargo, la inclusión de metas y categorías de colección de los residuos eléctricos y electrónicos sigue pendiente en esa ley.



Los residuos electrónicos y electrónicos son complejos y contienen una variedad de materiales altamente contaminantes [9]; entre ellos destacan los metales pesados como el mercurio, plomo, cadmio y cromo, los cuales son conocidos por sus efectos negativos para la salud humana con daños al cerebro, sistema nervioso, infertilidad y afecciones a los huesos y riñones [9]. Por ende, es de suma importancia que los procesos de reciclaje de *e-waste* se lleven a cabo bajo condiciones controladas que no permitan la liberación de esta clase de elementos tóxicos al ambiente. Sin embargo, no todo es negativo en cuanto a la composición de estos residuos porque también contienen una considerable cantidad de materiales con alto valor económico; tales como: oro, plata, cobre, paladio, hierro, aluminio y plásticos [9]. Estos materiales pueden ser recuperados a través de diversas vías de extracción metalúrgicas. Se prevé que el valor potencial de la recuperación de estos materiales puede alcanzar hasta 55 mil millones de euros al año [9], en otras palabras, 60 mil millones de dólares anuales.

El procesamiento de residuos electrónicos difiere ligeramente del procesamiento de minerales, ya que el primero implica una etapa de desensamble, seguida de una etapa de reducción de tamaño y separación física para finalmente ser derivada a la etapa de extracción térmica y/o química [10]. Actualmente, existen dos vías convencionales de tratamiento de residuos electrónicos y electrónicos: vía hidrometalúrgica, que involucra procesos de lixiviación y purificación, y vía pirometalúrgica, o procesos de fundición [10].

La vía hidrometalúrgica se basa en la disolución de la materia prima a partir del uso de un agente lixivante ácido o básico, y la posterior extracción selectiva del elemento metálico de interés a partir de la solución de lixiviación [11]. Tradicionalmente, la lixiviación de metales preciosos comienza con una lixiviación cianurada [11], reconocida por su alta eficiencia de extracción de metales preciosos debido a su alta rapidez y selectividad durante la reacción; sin embargo, el reactivo principal de este proceso, el cianuro, es altamente reactivo y tóxico para el ser humano y medio ambiente [12].

Debido a la inconformidad con las vías convencionales de procesamiento de extracción de metales preciosos a partir de *e-waste*, se han desarrollado diversas tecnologías de bajo impacto ambiental y menos tóxicas. Entre esas tecnologías destaca la lixiviación con tiourea y la precipitación de sales y metales [13]. La tiourea ($\text{SC}(\text{NH}_2)_2$) tiene el potencial para superar el uso de cianuro durante la lixiviación de metales preciosos, ya que es de bajo impacto ambiental, es menos tóxica y es menos reactiva con iones y especies inhibidoras que pueden afectar la eficiencia del proceso de disolución de los metales presentes en los e-waste [14, 15].



Con el objetivo de obtener sal de plata y oro metálico a partir de *e-waste* mediante una vía hidrometalúrgica sostenible se analizará la factibilidad de desarrollar un proceso afin que comience con una lixiviación con tiourea y férrico seguida por una precipitación de cloruro de plata con ácido clorhídrico y una cementación de oro metálico con láminas de aluminio. Se espera ofrecer beneficios significativos para la industria tales como el uso de reactivos menos tóxicos durante una vía de procesamiento segura para el medio ambiente y salud pública.



2. Aspectos Técnicos

2.1. Objetivo General

Proponer un proceso conceptual que permita la recuperación de sal de plata y oro metálico a partir de placas de circuito impreso mediante una vía hidrometalúrgica.

2.1.1. Objetivos Específicos

- ✓ Analizar las condiciones de disolución de oro y plata con tiourea y férrico basado en el análisis de tiempo de lixiviación, razón de concentración de reactivos, efecto de pH y variaciones de temperatura.
- ✓ Aplicar un proceso para precipitar cloruro de plata y oro metálico selectivamente con $\text{HCl}_{(\text{ac})}$ y láminas de aluminio.

2.2. Hipótesis y Alcance

¿Es posible recuperar sales de plata y oro metálico a partir de *e-waste* mediante una vía hidrometalúrgica sostenible y eficiente? Para responder la pregunta de hipótesis Se estudiará el proceso de lixiviación de e-waste con baja concentración de cobre con tiourea, obteniendo un PLS rico en oro y plata. Finalmente, se precipitará la sal de plata desde el PLS con $\text{HCl}_{(\text{ac})}$ y el oro con aluminio.

Durante la lixiviación se analizará pH, potencial redox, temperatura y razón Fe^{3+}/TU ; mientras que, durante la etapa de precipitación se evaluará pH, temperatura y conductividad.

3. Estado del Arte

El camino para diseñar una vía de procesamiento eficiente de *e-waste* comienza con la comprensión de la naturaleza de la materia prima a trabajar (en este caso, las placas de circuito impreso) y de la fenomenología detrás de los procesos actuales de extracción de metales, para así poder identificar oportunidades de innovación con enfoque en sostenibilidad y salud humana.

3.1. E-waste

El término *e-waste* se emplea para referirse a todos los desechos generados a partir de equipos eléctricos y electrónicos cuando han llegado al final de su vida útil [16]; dentro de los más comunes se encuentran los celulares, impresoras, computadores, televisores, electrodomésticos, baterías, entre otros. Durante el año 2019, la generación de estos desechos aumentó a 53.6 millones de toneladas métricas, de las cuales, alrededor de 9.3 millones de toneladas fueron recicladas en el sector formal; es decir, por una empresa reconocida por el mercado nacional e internacional con la capacidad de brindar condiciones de trabajo seguras para los trabajadores y medio ambiente [17]. Si bien, los residuos eléctricos y electrónicos son diferentes, todos tienen algo en común, los *WPCBs* o tarjetas de circuito impreso.

Tarjetas de circuito impreso (*Waste Printed Circuit Board – WPCB*)

Una placa de circuito impreso es una estructura mecánica hecha por láminas que sirve para conectar diversos componentes a través de una “ruta eléctrica” (ver Anexo 1) [18]. La composición de los *WPCBs* es compleja debido a que está formada por capas de distinta composición y suele variar dependiendo del tipo de placa, las que pueden ser clasificadas dependiendo de su rigidez (flexible, flexible-rígida o rígida) o del número de capas por el que está formada (única, doble o multicapa) (ver Figura 1) [17]. Los televisores y electrodomésticos suelen estar fabricados con tarjetas de circuito impreso de una sola capa; mientras que los computadores, luces LED e instrumentos de mayor complejidad requieren el uso de tarjetas de doble capa [17].

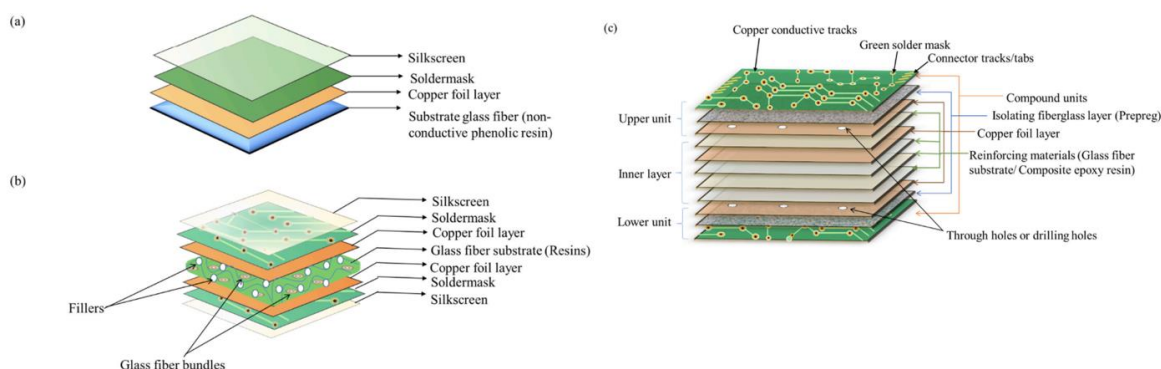


Figura 1 Clasificación de placas de circuito impreso: (a) solo de una capa, (b) doble capa, y (c) multicapa. Extraído de [10].

Usualmente, los *WPCBs* están compuestos por 4 capas típicas: recubrimiento protector de resina epoxi (usualmente halogenadas o bromadas), capa de soldadura (para proteger las demás capas), capa de cobre (para mejorar la conducción eléctrica), y una capa de sustrato de fibra de vidrio (compuesta por resina fenólica con conductiva) [19]. Además, las tarjetas de circuito impreso están compuestas por un 72% de materiales no metálicos, como cerámica, resina, fibras de vidrio, polímeros, entre otros; mientras que el 28% restante de estas placas se debe a la presencia de metales, como el oro, plata, cobre, hierro y paladio; los que aportan valor económico a estos residuos [17]. Sin embargo, también se encuentran, en menores concentraciones, otros metales que implican un riesgo para la salud humana y para el medio ambiente debido a su toxicidad o dificultad para ser reprocesados; dentro de ellos destacan el plomo, antimonio, cromo y cadmio [17, 20].

Cabe destacar que la concentración de los metales en un *WPCB* es mucho mayor que en un mineral. Esto se debe a que los metales en las tarjetas de circuito impreso se encuentran en estado puro; mientras que, en los depósitos naturales, los metales se encuentran ligados con otros elementos, disminuyendo la eficiencia de separación y extracción de los metales [21]. Por esta razón, el reciclaje de los residuos eléctricos y electrónicos representan una gran oportunidad para generar beneficios económicos.

Tabla 1 Ranking de las especies que contribuyen más valor al artículo electrónico. Adaptada de [22].

Material	% Rendimiento
Oro	50.4
Cobre	13.9
Paladio	9.5
Polímeros	9.2



Plata	3.6
Aluminio	2.5
Estaño	2.0
Bario	1.8
Platino	1.7
Cobalto	1.6

Un estudio llevado a cabo en Italia por el Departamento de Ingeniería Industrial, de la Información y Economía de *University of Aquila Via G. Gronchi* concluyó que la revalorización de los residuos electrónicos representa un ingreso potencial de 21100 US\$/ton, donde el cual, el oro contribuye al 72% de esos ingresos potenciales (aproximadamente 15200 US\$/ton) [22]. La investigación se llevó a cabo analizando diferentes volúmenes 14 tipos de residuos electrónicos (computadores, celulares, monitores CRT, pantallas LED, etc) (ver Anexo 2). Cada uno fue caracterizado químicamente para obtener su composición promedio y se pudo identificar las especies que agregan mayor valor económico a esta clase de residuos (ver Tabla 1).

A pesar de que las potenciales ganancias de la minería urbana resulten atractivas, se debe tener en cuenta los riesgos de trabajar con los elementos tóxicos que están presentes en los *WPCBs*, que, aunque sean en bajas concentraciones, su mala gestión implica un riesgo para la salud y para el medio ambiente. Los más comunes son cuatro:

- Plomo: se encuentra en las soldaduras. La exposición o ingestión de este metal puede causar infertilidad, puede dañar al feto, puede intoxicar la leche materna, puede dañar los órganos y es un contaminante muy tóxico para los sistemas acuáticos; sus efectos nocivos son duraderos [23].
- Cromo: exponerse continuamente a este elemento, puede aumentar la concentración de Cr en la sangre, dañando el ADN [24].
- Cadmio: es mortal en caso de inhalación, puede provocar cáncer, puede provocar daños en los órganos tras exposición prolongada o repetitiva. Al igual que el plomo, presenta toxicidad alta y duradera para los sistemas acuáticos [25].
- Antimonio: suele estar presente como antimonita y es más tóxico que el Pb. Generalmente se encuentra en los polímeros y presenta toxicidad específica en determinados órganos, irritación de las vías respiratorias y se encuentra en estudio por sospecha de que produce cáncer [26].



- Retardante de llama bromados: el mayor riesgo que presentan es bajo el contexto medio ambiental ya que, estos pueden reaccionar con el oxígeno atmosférico en presencia de cobre, lo cual termina en la formación de dioxinas y compuestos bromados que agotan la capa de ozono [24].

La composición de las placas de circuito impreso resulta relevante debido a los efectos negativos que se pudiesen presentar durante el procesamiento de las placas. Por ejemplo, uno de los primeros problemas a enfrentar es la eliminación del recubrimiento de resina porque inhibe el contacto entre el agente lixiviante y los metales del *WPCB*. Esto se irá explorando a lo largo del presente proyecto.

3.2. Tecnologías de procesamiento de WPCBs

Aun cuando la minería urbana parezca una oferta atractiva para las organizaciones medio ambientales, las tecnologías de procesamiento tienden a velar por la eficiencia de extracción de metales más que por la sostenibilidad de éste; es por esto, que se decide ahondar en éstas para encontrar nuevas posibilidades de optimización.

Las vías de procesamiento convencionales suelen comenzar con una etapa de pretratamiento, seguida de una ruta de procesamiento y finaliza con una etapa de recuperación.

3.2.1. Pretratamiento

Existe una amplia gama de tecnologías de pretratamiento de las placas de circuito impreso que cumplen con un objetivo en común: preparar la tarjeta físicamente para disponer con mayor facilidad los metales de interés ante las metodologías de procesamiento. Aunque se presenta una gran variedad, se pueden agrupar en las siguientes categorías: desmontaje, eliminación de recubrimiento, reducción de tamaño y concentración.

3.2.1.1. Desmontaje

Dentro del marco de la Minería Urbana, el objetivo de la etapa de desmontaje es remover todos los componentes superficiales de la placa de circuito impreso (ver Anexo 3) y clasificarlos de acuerdo con su valor y toxicidad para su posterior procesamiento [19, 27]. Usualmente, se aplican dos tipos de desmontaje: selectivo y automático.

El desmontaje selectivo se basa en el principio de “*look and pick*” (“mira y escoge”), lo que implica la separación específica de los componentes con la ayuda de una herramienta (destornillador, alicate, pinzas, entre otros) y, a veces, con aporte de calor para eliminar las soldaduras de la placa [27].

Por otro lado, el desmontaje automático se rige bajo el principio “*evacuate and sort*” (“evacuar y clasificar”) y presenta una mayor eficiencia de separación que el selectivo y una menor exposición a

riesgos de daños durante la remoción manual de componentes superficiales. Este tipo de desmontaje implica el uso de temperatura para calentar las placas a 230 °C aproximadamente para desoldar y así facilitar el desprendimiento de los componentes [27]. El lado negativo de este tipo de desmontaje es que facilita el escape de compuestos volátiles y puede dañar las placas [19, 27].

Los métodos mencionados permiten la separación de los componentes a baja escala; por lo que ha surgido la necesidad de diseñar un equipo que pueda dismantelar placas de circuito impreso con mayores volúmenes. Por lo que, en China, se creó un sistema automático de desmontaje que emplea tubos de calefacción eléctrica para desoldar los componentes y purificar los gases volátiles durante el proceso de fundición de las soldaduras [28].

3.2.1.2. Eliminación recubrimiento de resina

Como se puede observar en la Figura 1, la composición de los *WPCBs* se asemeja a un sándwich debido a que está formado por láminas y recubierto por una capa superior e inferior de resina epóxica, la cual cumple la función de proteger la tarjeta de las influencias del medio ambiente como la humedad, polvo, crecimiento bacteriano, entre otros [29]. Sin embargo, independiente de la tecnología de procesamiento aplicada, este polímero suele representar un problema durante el procesamiento de las placas debido a que dificulta el contacto entre los metales y soluciones (para el caso de una vía de procesamiento hidrometalúrgica) o retarda el calentamiento de las placas porque funciona como un aislante (en caso de una vía de procesamiento pirometalúrgica) [19, 24].

Con el fin de hallar una solución óptima, se llevó a cabo una investigación por el Departamento de Ingeniería Ambiental de *Government College of Technology*, que analizó la eficiencia de diversos reactivos químicos para la eliminación de la capa del recubrimiento de los *WPCBs* para facilitar la extracción de metales [24, 30]. El estudio consistió en poner en contacto durante 12 horas a las placas de 1.5 x 1 cm² con diversos reactivos químicos para analizar la eficiencia de cada uno de los agentes (NaOH, acetona, *tween-80*, etanol, carbinol, alcohol bencílico y ácidos: clorhídrico, nítrico y sulfúrico). Transcurrido el tiempo, se observó que el NaOH, ácido sulfúrico y ácido nítrico permitieron la remoción de la capa polimérica; sin embargo, los ácidos formaron una solución rica en metales debido a su afinidad química con estos; mientras que el NaOH 5 N sólo rompió o debilitó los enlaces de amina (responsables de la adherencia entre la resina y el resto de la placa), facilitando el desprendimiento del polímero como si se tratase de una “piel” [30].

Posteriormente, el estudio de *Government College of Technology* analiza diversas concentraciones de NaOH para definir un valor y tiempo óptimo para el retiro de la capa de resina; recomendando el uso de NaOH 5 N durante 8 horas [30].

Por otro lado, en el Departamento de Ingeniería Química de *Coimbatore Institute of Technology* se llevó a cabo otro estudio para evaluar el uso de NaOH con placas de circuito impreso de un tamaño de $3 \times 3 \text{ cm}^2$ [31]. El tratamiento consistió en autoclave a 121°C , una presión de 1.1 kg/cm^2 y variando las concentraciones de NaOH (0.25 N, 0.5 N, 0.75 N, 1 N, 2 N, 3 N y 4 N). Al terminar cada experimento en triplicado, se concluye que bajo las mismas condiciones de experimentación y concentraciones entre 0.25 y 1 N se logra desprender la capa polimérica con facilidad [31]. Sin embargo, a diferencia del estudio anterior, en éste se realizó un análisis de absorción atómica de la solución remanente, delatando la presencia de metales como cobre, cadmio, plomo, hierro y zinc [31].

3.2.1.3. Reducción de Tamaño

Para mejorar la eficiencia de extracción de los metales a partir de *e-waste*, al igual que con los minerales, se debe reducir el tamaño de éstos para liberar las especies metálicas de interés del material sin un alto valor económico y/o tóxico para así, facilitar su posterior concentración [32]. Los procesos de conminución de *WPCBs* consisten en dos etapas: Trituración y Molienda.

Los equipos de trituración de *e-waste* suelen trabajar bajo un rango de operación dependiendo de las condiciones del equipo; generalmente se debe trabajar con un F_{80} entre 2-5 mm [19]. Por ende, las placas de circuito impreso deben ser expuestas a una etapa de trituración, la que, a través de cortes logra reducir placas de circuito impreso de áreas en el orden de cm^2 a mm^2 . La trituración se puede llevar a cabo con tijeras hojalateras al igual que con trituradoras de doble eje.

A diferencia de una etapa de molienda convencional, la molienda de residuos eléctricos y electrónicos consiste en aumentar la reducción del tamaño de las placas desde el orden de los mm hasta los μm [33]. Durante esta etapa se pueden emplear una gran variedad de equipos, tales como: molienda criogénica (utiliza bolas en condición criogénica para reducir el tamaño de partículas hasta la escala nanométrica), molino de martillos (utiliza martillos giratorios a alta velocidad para triturar aún más el material por impacto y fricción), molienda con molino de pines (suele utilizarse como segunda molienda después del molino de martillos, reduciendo más el tamaño a través del uso de dientes trituradores), molienda con molino de cuchillas y martillos (combina ambos métodos de molienda), entre otros [33].

Un estudio, realizó la extracción de cobre en medio citrato a partir de *e-waste*. Luego de finalizar la etapa de reducción de tamaño de *WPCBs* de computadores y celulares, se realizó una distribución granulométrica del material con el fin de identificar la existencia de una tendencia de acumulación de metales en algún rango en específico (ver Tabla 2) [19].

Tabla 2 Distribución del contenido metálico en WPCBs de acuerdo con su granulometría: MP-WPCB: placas de circuito impreso de celulares, NC-WPCB: tarjetas de circuito impreso de notebooks o computadores, AM: altamente magnético, LM: levemente magnético. Adaptado de [19].

Tipo de WPCB	Muestra	% peso	Cu (% peso)	Fe (% peso)	Ni (% peso)	Zn (% peso)	Pb (% peso)	Ag (% peso)	Au (ppm)
MP-WPCV	Polvo	84,48	34,12	2,28	1,84	0,57	0,01	0,86	460
	AM	9,07	2,30	70,30	4,90	-	-	-	-
	LM	6,45	57,15	0,34	16,85	24,08	-	-	-
NC-WPCB	+2mm AM	8,18	0,34	66,73	7,19	0,04	-	-	-
	+2mm LM	1,68	66,75	0,24	0,51	28,1	-	-	-
	-2mm	49,21	39,75	3,05	0,40	1,11	0,06	0,13	30
	+425µm	40,93	12,44	7,85	1,15	-	0,08	1,45	426
	-425 µm								

De acuerdo con los resultados, los metales preciosos suelen acumularse en las fracciones de tamaño más finas -425 µm, representando una ley de plata del 0.08% y una ley de oro del 0.0426%; leyes que en comparación a los minerales resulta mucho mayor [19]. Sin embargo, se destaca y recomienda trabajar en el rango de tamaño de -2 mm+425 µm, porque al reducir la granulometría en exceso, se suelen presentar problemas de mojabilidad de la muestra durante la lixiviación, impidiendo la formación de un sistema sólido-líquido homogéneo [19].

3.2.1.4. Concentración

Dependiendo del D_{80} (operacional) de la muestra se requerirán técnicas de *sorting* para concentrar el contenido metálico del material. Dentro de las metodologías más comunes se encuentra la separación magnética y por densidad [27].

La separación magnética consiste en la separación de los materiales con propiedades ferromagnéticas del resto a través del uso de técnicas de magnetismo. A escala industrial, se suele emplear el uso de un tambor magnético de baja intensidad que es solo efectivo con material que no ha pasado por la etapa de pulverización (ver Anexo 4) [27]. Esta clase de equipos se suelen emplear después de la fase de trituración y antes que la de pulverización, ya que así evita la extracción de partículas que pudieron haberse cargado electrostáticamente debido a su reducido tamaño, entorpeciendo así la separación magnética [27].

Posterior a la separación magnética se debe realizar una separación por densidad, la que aprovecha la gravedad específica de los metales para separarlos del material polimérico que tenderá a flotar [27]. El material molido, es dispuesto dentro de un contenedor que contiene una mezcla de diversos líquidos como el tetrabromometano y la acetona, los cuales se utilizan para dividir la muestra en dos fracciones: las más pesadas (metálicas) que tenderán a hundirse y las más livianas (fracción de material no metálico) que tenderá a flotar. Sin embargo, este proceso es descrito como lento y algunos

metales pueden ser arrastrados debido a la forma de sus partículas y granulometría, por lo que suele presentar una eficiencia de separación del 95% [27].

3.2.2. Rutas de procesamiento

El camino del procesamiento de las placas de circuito impreso suele comenzar con una vía única, la cual comprende una fase de desmantelamiento, reducción de tamaño y concentración al momento de llegar a la etapa de procesamiento se debe elegir entre dos rutas, la vía hidrometalúrgica y la vía pirometalúrgica. La Figura 2 muestra las distintas vías de procesamiento del *e-waste* para la recuperación de metales como el cobre, plata y oro.

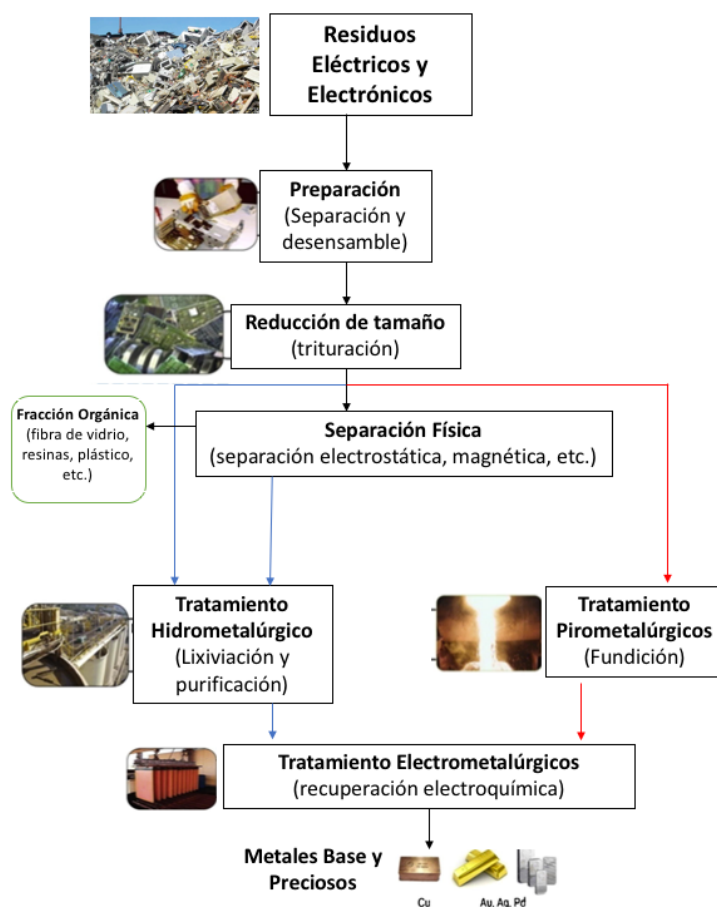


Figura 2 Diagrama simplificado de las vías de procesamiento de los residuos electrónicos. Extraído de [34].

3.2.2.1. Vía Pirometalúrgica

La pirometalurgia es una de las prácticas más comunes para el procesamiento de las placas de circuito impreso provenientes de los residuos eléctricos y electrónicos [35]. Esta vía implica la extracción de metales no ferrosos a temperaturas elevadas por medio del uso de hornos y convertidores,



produciendo así las transformaciones físicas y químicas que permiten recuperar el metal de interés [36].

Dentro de los principales productos de la pirometalurgia de los *WPCBs* se encuentran: metales y compuestos metálicos, escoria, hollín, gases con polvos a altas temperaturas, humo y gases tóxicos [35]; debido a la naturaleza contaminante de algunos subproductos de este proceso, se requieren etapas de postratamiento para cumplir con las normas de emisión de cada país [36]. Además, para obtener los productos metálicos con un 99.99% de pureza se requiere una etapa de refinación electrolítica y/o copelación [19].

La etapa de fundición es una de las más importantes de esta vía. Esta consiste en exponer el material a temperaturas entre 1200-1500 °C dentro de horno, al cual se le agregan fundentes específicos como bórax, sílice o carbonato de sodio para disminuir el punto de fusión del *e-waste* [36]. Durante este proceso se forman dos fases distintas: fase de escoria, que contiene todos los óxidos y componentes no metálicos, y fase metálica, la cual contiene el metal de interés [35]. Cabe destacar que se requiere un buen control de este proceso para evitar la oxidación excesiva del material y tener pérdidas por escoria.

Una vez obtenido el producto fundido, éste debe pasar por la etapa de refinación, la que consiste en una serie de procesos diseñados para separar, purificar y concentrar los metales preciosos [35, 36]. Primero se realiza una oxidación selectiva de los metales base como el cobre para que éste no interfiera durante el proceso de copelación, el cual se realiza para recuperar los metales preciosos del sistema. Finalmente, se realiza una refinación electrolítica para obtener los niveles de pureza de un 99.99% para los metales preciosos [19, 35].

Existen otras alternativas más avanzadas que han sido estudiadas como pirólisis y tratamiento con plasma. La primera, tiene una temperatura de operación entre 350-900°C y no utiliza oxígeno, evitando así la volatilidad de compuestos tóxicos y recuperar metales preciosos en forma de aceites de pirólisis [19, 35]. La segunda alternativa emplea temperaturas mucho más elevadas que la primera a través del uso de arcos de plasma, lo que resulta en una separación más eficiente, pero con mayores costos de operación [19, 35].

Cabe destacar que para cualquier tecnología pirometalúrgica se debe considerar su impacto medio ambiental, ya que se emiten muchas sustancias tóxicas como partículas finas (PM10 y PM2.5), furanos, hidrocarburos policíclicos aromáticos, etc; compuestos reconocidos por su estabilidad química, predisposición a bioacumularse a lo largo de la cadena alimenticia y su capacidad de transportarse a larga distancia [27, 33].

3.2.2.2. Vía Hidrometalúrgica

La vía hidrometalúrgica comprende una serie de procesos distintos que difieren principalmente en el tipo de lixiviación empleado; entre ellos destacan la lixiviación cianurada, que es reconocida por su alta eficiencia de extracción y bajo costo operacional pero su uso implica un alto impacto ambiental, y la lixiviación con tiourea, que tiene bajo impacto ambiental y su buena eficiencia de extracción [37, 38].

3.2.2.2.1. Lixiviación cianurada

La lixiviación cianurada consiste en la extracción de metales preciosos mediante el uso de una solución alcalina como agente lixivante llamado cianuro. Este elemento tiene la capacidad de formar complejos estables con el oro y la plata [38]. La Figura 3 muestra un diagrama simplificado del procesamiento cianurado para la obtención de oro a partir de pirita aurífera.

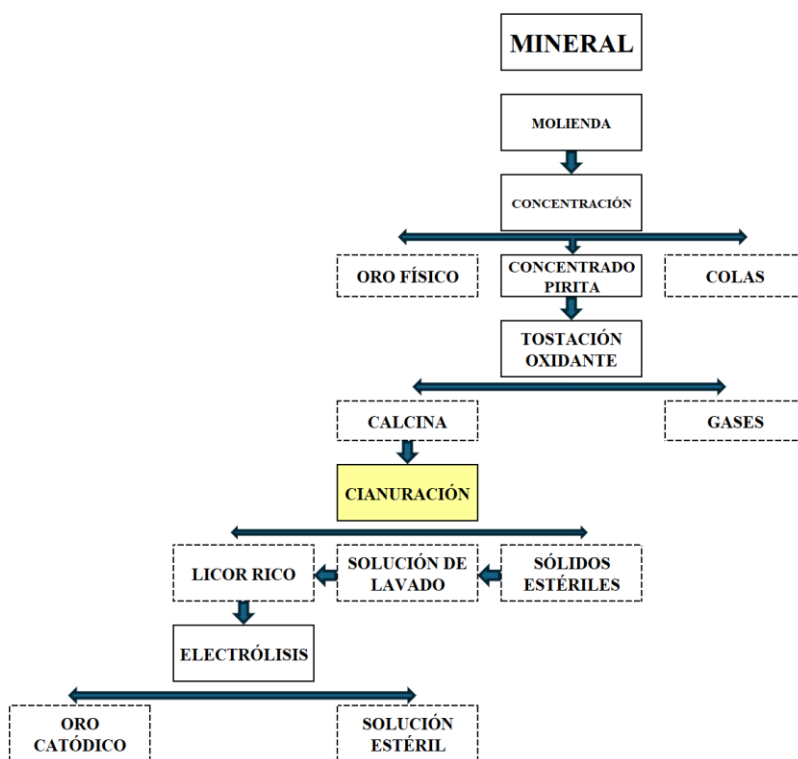
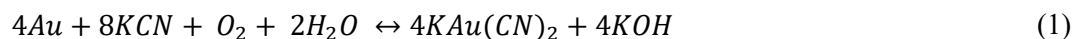


Figura 3 Diagrama simplificado de procesamiento de pirita aurífera mediante ruta cianurada. Adaptado de [39].

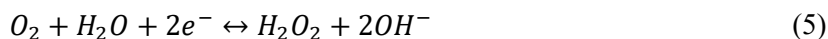
La reacción que describe la disolución de oro y plata en una solución cianurada es conocida como ecuación de Elsner [40]. Ambas reacciones globales son descritas como:



Por un lado, la reacción del oro ocurre en dos etapas: reacción anódica y reacción catódica. La primera consiste en la oxidación del oro (0) a oro (I) gracias al oxígeno, formando como producto el complejo $Au(CN)_2^-$ (ver Ecuaciones 3 y 4) [38], [40].



La segunda reacción, ocurre en la superficie metálica y cumple la función de reducir el oxígeno a iones hidroxilos, aumentando así la basicidad del sistema (ver Ecuaciones 5 y 6) [38, 40].



Cabe destacar que las reacciones de la plata son análogas a las del oro y sus diagramas de estabilidad acuosa son similares (ver Anexo 5), por lo que tiene un comportamiento semejante en soluciones cianuradas y la disolución de ambos metales se ve maximizada al trabajar en un sistema con pH sobre 9.4 [38], [40].

Dentro de los factores críticos a considerar cuando se habla de la lixiviación cianurada se encuentran el oxígeno en la interfase sólido-líquido (S-L), pH, temperatura, composición metálica del sistema y concentración de cianuro.

La presencia del oxígeno juega un papel crucial en la lixiviación cianurada debido a que actúa como un agente despolarizante, es decir, remueve las cargas eléctricas de la superficie metálica, lo que permite la continuidad de la reacción [40]; es por esto que se debe tener precaución cuando hay presencia de elementos reductores de oxígeno porque estos suelen disminuir la eficiencia de la lixiviación o la detienen [38].

Para que la extracción de oro y plata sea eficiente se debe trabajar en un rango de pH entre 9.5 y 11.5; así también se minimizan las pérdidas de cianuro y la formación de ácido cianhídrico (HCN), el cual es un componente tóxico y volátil [38]. Además, aunque resulte beneficiosos para la cinética del proceso trabajar a temperaturas d alrededor de 85 °C, este tipo de lixiviación suele llevarse a cabo a temperaturas entre 15.5 y 21 °C para evitar consumo de cianuro en exceso y minimizar costos

operacionales. Se opta por aprovechar las características exotérmicas de las reacciones que involucra la lixiviación cianurada [39, 40].

La presencia de otros minerales u elementos también pueden interferir en el proceso. El cobre y hierro son elementos que tienen preferencia de acomplejamiento con el cianuro, por lo que resulta imperante eliminar del sistema a estos elementos antes de la etapa de cianuración para aumentar las probabilidades de acomplejamiento de cianuro-oro y cianuro-plata [38, 39].

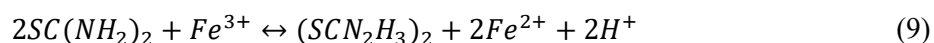
Por otro lado, estudios recientes indican que el uso de soluciones cianuradas más concentradas no implica una mejora significativa en la eficiencia de extracción, por lo que, para evitar pérdidas de cianuro se recomienda trabajar con la concentración estequiométrica de cianuro. Cabe destacar que la extracción de plata requiere soluciones cianuradas más concentradas que las de oro [40].

Finalmente, debido a la toxicidad intrínseca del cianuro [41], se requieren etapas adicionales para tratar las soluciones residuales del proceso que contienen cianuro además de una que, a través de la acidificación, permita recuperar o destruir el cianuro [38].

3.2.2.2.2. Lixiviación con tiourea

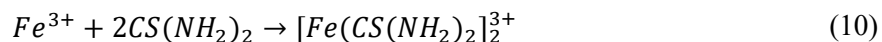
La tiourea (TU - $(\text{NH}_2)_2\text{CS}$), es un compuesto orgánico que se utiliza como agente lixivante para la extracción de metales preciosos en lugar del cianuro debido a su menor toxicidad e impacto ambiental [12, 14]. Este compuesto resulta atractivo para la industria porque tiene la capacidad de formar complejos estables con oro y plata en soluciones ácidas alcanzando recuperaciones muy altas, llegando a un 99% para el oro; sin embargo, la lixiviación con tiourea presenta algunos desafíos como la necesidad de emplear un oxidante (como el Fe^{3+} y Cu^{2+}) y su inclinación a formar complejos con otros metales como el cobre, aumentando así su consumo [39, 42].

Por medio de la lixiviación con tiourea se busca la formación de complejos catiónicos como $\text{Au}(\text{SC}[\text{NH}_2]_2)^{2+}$ y $\text{Ag}(\text{SC}[\text{NH}_2]_2)^{3+}$ mediante las reacciones:

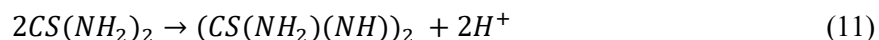


Para oxidar el oro y la plata en *WPCBs* se suele utilizar Fe^{3+} ya que, de acuerdo con estudios, aumenta la eficiencia de extracción hasta 4 veces más que con el uso de otros oxidantes siempre y cuando se

mantenga la estabilidad del férrico (bajo un pH menor a 4.5) [42]. Sin embargo, es importante destacar que el uso en exceso de éste puede disminuir la eficiencia de la reacción debido a la formación de una capa pasivante de sobre la superficie metálica (ver Ecuación 10) [43, 44, 45].



Por otro lado, debido a la inestabilidad intrínseca de la tiourea, existe una serie de limitaciones que se deben tener en consideración al trabajar con este compuesto químico; por ende, resulta imperante destacar que la tiourea se descompone fácilmente a formamida disulfuro y cianamida cuando se trabaja a pH superior a 4.3, a temperaturas sobre 40 °C o bajo un potencial E_{SHE} menor a 0.5 V, (ver Ecuaciones 11 y 12). Estos compuestos son altamente tóxicos e inducen a un mayor consumo del agente lixiviante y, por consecuencia, también aumenta los costos operacionales (ver Anexo 6) [43, 44, 45].



La eficiencia de la lixiviación con tiourea depende del control del pH, el cual debe oscilar entre 1 y 2; potencial redox, que debe mantenerse entre 0.2 y 0.6 V; tiempo de lixiviación, presencia de otros metales y de las concentraciones del agente oxidante y lixiviante (ver Figuras 4 y 5) [45, 46].

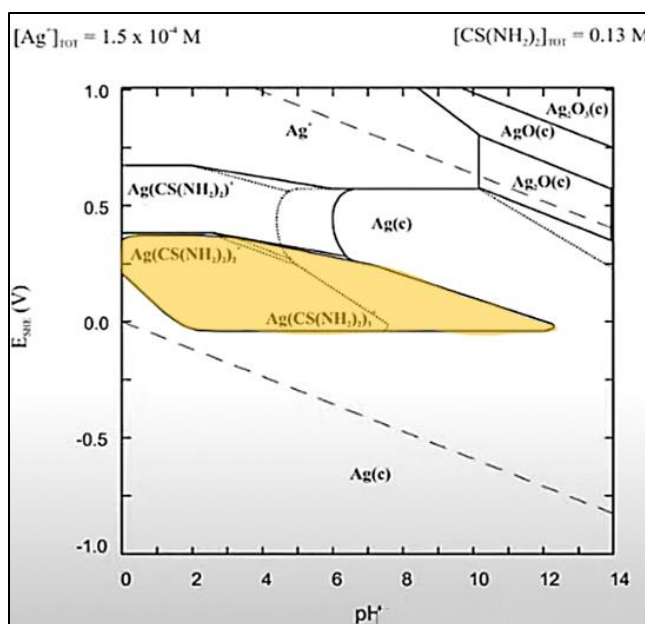


Figura 4 Diagrama de Pourbaix de sistema TU-Ag- H₂O₂. Extraído de [47].

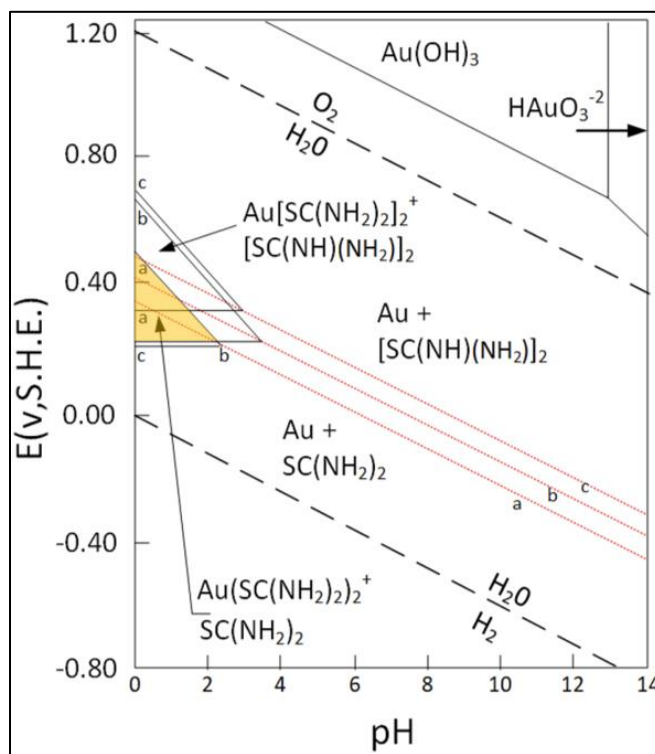


Figura 5 Diagrama de Pourbaix de sistema Au-TU-H₂O₂. Extraído de [45].

Para evitar que la presencia de otros metales disminuya la eficiencia del proceso al acomplejarse de forma preferencial con la tiourea, han surgido estudios que recomiendan realizar lixiviación en dos etapas con el fin de remover los metales bases del sistema y aumentar la concentración de los metales preciosos [45].

De acuerdo con el estudio realizado en la Universidad de Amirkabir, se recomienda llevar a cabo el proceso de extracción de oro y plata a partir de *e-waste* en tres etapas. Las primeras dos consisten en la remoción del 99% del cobre del sistema mediante una lixiviación selectiva con H₂SO₄ 2 M y H₂O₂ al 35% durante 3 horas a temperatura ambiente. La tercera etapa consiste en la lixiviación del ripio con TU, H₂SO₄ concentrado y Fe₂(SO₄)₃ a temperatura ambiente durante tres horas para recuperar los metales preciosos de interés como complejos con tiourea (ver Ecuaciones 7 y 8) [45]. Después de la primera etapa de lixiviación, se extrajo un 85.76% del cobre y un 0.86% de plata. Además, se logró remover los metales base y resinas de los *WPCBs*, los que, según literatura, suelen disminuir la eficiencia de los procesos de lixiviación [45]. Después de la segunda etapa de lixiviación, se recuperó un 13.99% del cobre y un 11.30% de plata. El aumento de la extracción de plata del sistema se atribuye a la ausencia de metales que suelen interferir en los procesos [45]. A partir de ambas lixivitaciones se remueve un 99.75% del cobre total y un 12.16% de la plata total. Finalmente, a partir la tercera lixiviación, gracias a la eliminación de metales que puedan interferir en el proceso en etapas



anteriores, la recuperación de oro y plata aumentó significativamente con valores de un 84.31% para el oro total y un 71.36% para la plata [45]. El estudio concluye que las lixiviaciones consecutivas demuestran ser eficientes para la extracción de oro y plata. Además, se recomienda optimizar el proceso de la tercera etapa de lixiviación identificando la concentración ideal del agente oxidante [45].

En Malasia se llevó a cabo una investigación por académicos de *Universiti Teknologi MARA* con el fin de identificar los parámetros bajo los cuales se garantizaría una extracción sobre el 90% de oro y plata a partir de placas de circuito impreso provenientes de celulares antiguos mediante lixiviación con tiourea. Los parámetros de interés de estudio fueron la temperatura, tiempo, concentración de Fe^{3+} y concentración de tiourea [48]. El estudio del efecto de la temperatura consistió en realizar el proceso de lixiviación a dos temperaturas (25 y 55 °C) durante 4 horas. Este trabajo identificó que, a mayores temperaturas, la inestabilidad de la tiourea se hacía evidente y afectaba negativamente el proceso debido a la descomposición de TU en disulfuro de formamidina [48]. Respecto al tiempo de lixiviación, se concluyó que a mayores tiempos de lixiviación se obtienen valores mayores de recuperación de oro y plata, siendo la extracción de oro constantemente mayor que la de plata. A las 4 horas del proceso se recuperó un 96% de oro y un 90% de plata [48]. Finalmente, en cuanto al efecto de la proporción de reactivos como la tiourea y sulfato férrico, se determinó que las concentraciones ideales son 20 g/L para TU y 8% v/v de Fe^{3+} a 25 °C. A medida que aumenta la concentración de Fe^{3+} aumenta la recuperación de oro y plata; sin embargo, si se excede en la cantidad de TU para lixiviar, precipita azufre elemental, disminuyendo la eficiencia de extracción [48].

Como se puede observar, la lixiviación con tiourea en medio ácido presenta una serie de limitaciones que le impiden ser aplicada en la industria. Es por esto que se ha propuesto la lixiviación con tiourea en medio alcalino.

Trabajar en un medio básico promete disminuir el consumo de tiourea y evitar la corrosión severa de los equipos [42]. En solución alcalina, también se busca la formación de los complejos catiónicos (ver Ecuaciones 7 y 8), pero con agentes oxidantes como $\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_8$ y $\text{K}_3\text{Fe}(\text{CN})_6$ con estabilizadores para la TU como Na_2SO_3 , Na_2SiO_3 y $(\text{NaPO}_3)_6$, los que son responsables de reducir la descomposición del agente lixivante de un 72.5% al 33.8%. Sin embargo, debido a la dependencia de más reactivos para evitar que se degrade la tiourea, se suele descartar como medio de lixiviación de estudio [42, 45].

3.2.3. Técnicas de extracción a partir de soluciones concentradas

Una vez lixiviadas las placas de circuito impreso, se obtiene un PLS (*Pregnant Leaching Solution*) que debe ser derivado a una etapa de purificación con el fin de aumentar la concentración de los elementos de interés para poder recuperarlos en su forma metálica.

Existen diversas tecnologías de recuperación de metales preciosos a partir de licores de lixiviación; entre ellos destacan el uso de carbón activado, resinas de intercambio iónico, precipitación, cementación, entre otras.

3.2.3.1. Carbón activado

A diferencia de otras tecnologías de recuperación, el uso de carbón activado es simplemente un mecanismo de adsorción física que, gracias a las características superficiales del carbón como la porosidad, permite el alojamiento de los complejos cianuro-oro y/o cianuro-plata dentro de la estructura molecular del carbón sin que ocurra un intercambio iónico [49] (ver Figura 6).

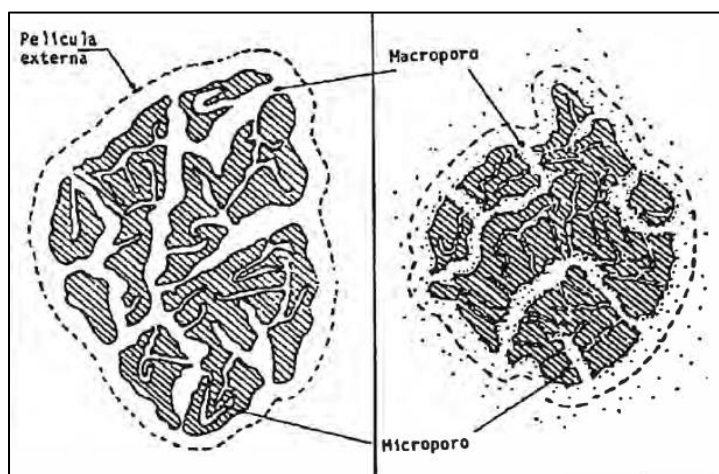


Figura 6 Estructura del carbón activado. Extraído de [49].

Esta tecnología comprende tres técnicas: Carbón en columna (CIC), Carbón en pulpa (CIP) y Carbón en lixiviación (CIL). La primera se aplica a soluciones claras generadas a partir de lixivitaciones por percolación en bateas o pilas; comúnmente se realiza en varias etapas o en contracorriente. La segunda técnica, fue diseñada para trabajar con PLS generado por lixiviación agitada y también se trabaja en varias etapas o en contracorriente. Al contrario de las anteriores, la tercera técnica se puede utilizar durante el proceso de lixiviación y no después; esta técnica debe ser aplicada contracorriente con la pulpa del mineral [49]. El Laboratorio de Ciencias Mineralógicas de Canmet en Ottawa, llevó a cabo un estudio con el fin de evaluar diversas técnicas de recuperación durante la recuperación de oro a partir de licores con tiourea a temperatura ambiente durante 60 minutos [50]. Respecto a la

metodología aplicada para la recuperación de oro con carbón activado, se utilizó cáscara de coco Norit y se analizó el proceso de carga y los factores que afectan el rendimiento de este tipo de carbón. Primero que todo, los investigadores prepararon el carbón a través de un tamizado en húmedo y posterior reactivación térmica a 700 °C durante dos horas. Las pruebas de adsorción se realizaron variando la cantidad de carbón (entre 0.5 – 5.0 g) y del tiempo de contacto entre el sólido y el PLS (a los 15 o 60 minutos) [50]. Los resultados demostraron una relación inversa entre la recuperación de oro y la carga de carbón, es decir, con una concentración de carbón de 5 g/L se logró una extracción del 79% de oro y una carga de carbón de 5.4 kg/ton; mientras que, con una concentración de 50 g/L de carbón, se logró una recuperación mayor del 99% pero con una carga de carbón menor de 0.72 kg/ton [50]. La carga del carbón se vio afectada por la presencia de elementos como hierro y arsénico, ya que estos presentaban una competencia por los sitios de adsorción en el carbón (170 kg/t de hierro y 120 kg/t de arsénico), reduciendo así la capacidad del carbón para adsorber oro. Además, se observó una inesperada adsorción de la tiourea, lo que también disminuyó la capacidad de carga del carbón [50]. Las conclusiones del estudio destacan las limitaciones del uso del carbón activado para la recuperación de oro a partir de licores con tiourea: adsorción no deseada de la tiourea, interferencia de elementos contaminantes metálicos, etc. En el estudio se recomienda explorar métodos alternativos a este [50].

3.2.2.2. Resinas de intercambio iónico

Esta tecnología promete mantener su eficiencia en presencia de materia orgánica (como reactivos de flotación) [49]. Sin embargo, las resinas de intercambio iónico son costosas en comparación a otros métodos de purificación [51]. El empleo de esta técnica consiste en exponer el PLS a un flujo de resina que extrae los iones de oro o plata (dependiendo del tipo de resina empleado) y los reemplaza por los iones de la resina, la cual, al momento de saturarse, debe ser lavada con un regenerador para formar un concentrado que, a través de una etapa posterior, permitirá extraer fácilmente el elemento de interés [51].

En cuanto a la aplicación de esta técnica para la recuperación de oro, Canmet también realizó un estudio para evaluar la eficiencia de 8 tipos de resinas de tipo catiónica fuerte (SAC) con grupos sulfónicos activos. Se pusieron en contacto 15 mL de SAC con 150 mL de PLS durante 60 minutos a temperatura ambiente [50]. Los resultados mostraron que todas las resinas estudiadas (Bio-Rad AG50W-X16 y Bio-Rad AG50W-X8) alcanzaron recuperaciones de oro sobre el 90%; sin embargo, Bio-Rad AG50W-X8 mostró una mayor carga de oro. Ambas resinas enseñaron una mayor selectividad por el oro frente a otros metales; aunque, la presencia de hierro presentó interferencia en el proceso, por lo que se recomienda evitar emplear esta tecnología cuando se presencia alta



concentración de hierro en el sistema [50]. Este estudio demuestra que el uso de resinas resulta más eficiente que el uso de carbón activado para la recuperación de oro a partir de licores con tiourea.

Un estudio llevado a cabo en la Universidad de Arizona, en Estados Unidos, señala que la recuperación de la plata mediante el uso de resinas de intercambio iónico (específicamente IRA-400, IRA-68 e IRA-94) es un proceso más sencillo que la recuperación de oro con resinas [52].

3.2.2.3. Precipitación

Existen diversas formas de recuperar oro o plata en forma de sal o metal a través de la precipitación; sin embargo, la cinética y eficiencia de este proceso, dependerá, principalmente de la concentración del elemento de interés en la solución de lixiviación. Para entender el fenómeno de precipitación, resulta clave comprender que las disoluciones son mezclas de compuestos iónicos (el soluto forma iones) o moleculares (el soluto se dispersa en forma de moléculas) [53].

Cuando el soluto y el solvente se mezclan, cada uno conserva sus propiedades químicas, pero no las físicas, ya que estas cambian varían. Dentro de las características físicas se encuentra la densidad, punto de ebullición, presión de vapor, entre otras. Para que se produzca una reacción de precipitación, debe formarse un producto no soluble que se separa, visible y físicamente, de la disolución [53].

Los principales factores que afectan las reacciones de precipitación son temperatura, concentración de iones en solución, velocidad de adición de reactivo, velocidad de agitación y presencia de agentes complejantes.

Generalmente, al aumentar la temperatura, aumenta la solubilidad de la mayoría de los compuestos iónicos. Esto significa que, a temperaturas más altas, se necesita una mayor concentración de iones para alcanzar la saturación y formar precipitados; sin embargo, es imperante destacar que existen excepciones a esta regla, como la formación de cloruro de plata, que presenta una solubilidad inversa con la temperatura [53].

Por otro lado, la concentración de iones determina si se excederá el producto de solubilidad (K_{ps}), ya que, cuando el producto entre las concentraciones iónicas supera el K_{ps} , se inicia la formación de precipitado [53].

La velocidad a la que se añaden los reactivos también influye significativamente en las características del precipitado formado. Una adición lenta generalmente favorece la formación de cristales más grandes y mejor formados, mientras que una adición rápida tiende a producir precipitados más finos y menos cristalinos [53].

Por su parte, la velocidad de agitación afecta la homogeneidad de la mezcla y el tamaño de las partículas del precipitado. Una agitación rápida fomenta la formación de cristales más pequeños y uniformes al distribuir rápidamente los reactivos y evitar concentraciones locales; sin embargo, si se excede la velocidad de agitación, los cristales se rompen o no alcanzan a formarse de manera adecuada [53].

La presencia de agentes complejantes permite la formación de complejos solubles con los iones metálicos, modificando así su disponibilidad para la precipitación. Además, estos agentes pueden utilizarse estratégicamente para controlar la precipitación selectiva de diferentes iones metálicos, siendo especialmente útiles en procesos de separación y purificación [53, 54].

Entre los ejemplos más comunes de reacción de precipitación se encuentra la reacción de formación de cloruro de plata, cuya reacción es:



Donde la flecha que apunta en ambas direcciones indica que es una reacción que esta puede ocurrir en ambas direcciones, es decir, el sólido puede ser disuelto en agua y formar iones de plata y cloro o a partir de los iones se puede formar cloruro de plata como precipitado, manteniendo este intercambio en estado de equilibrio dinámico; es decir, en un estado en que la velocidad de disolución del sólido es la misma que la de formación de precipitado a partir de los iones [53].

El K_{ps} , o producto de solubilidad, es una constante que indica la solubilidad de un compuesto iónico; mientras mayor sea su valor, más soluble será el compuesto en agua (ver Ecuación 14 y Ecuación 15) [53, 55]. El principio de Le Chatelier, explica esta relación cuando se considera el efecto del ion común, el cual se considera como un mecanismo de precipitación muy importante [55].

El efecto ion común establece que, si uno de los iones aumenta su concentración en el equilibrio, el sistema se desplazará en dirección contraria al cambio para disminuir la concentración del otro ion para contrarrestar el aumento del otro y así mantener el producto de solubilidad) [56].



$$K_{ps} = [C^{n+}]^m \times [A^{m-}]^n \quad (15)$$

El cambio en la solubilidad es otro mecanismo de precipitación importante a considerar. Este consiste en la capacidad de un soluto para disolverse en un solvente bajo condiciones específicas,

determinando si un compuesto permanecerá disuelto o si formará un precipitado a través de la cuantificación de este fenómeno por medio de la aplicación del producto solubilidad (ver Ecuación 15) [53, 55].

Por otro lado, la influencia del pH es otro factor determinante para este fenómeno; específicamente para la precipitación de hidróxidos y sulfuros metálicos. La concentración de iones hidronio (H^+) e iones hidroxilo (OH^-) determinan el equilibrio de solubilidad y permiten precipitar de forma selectiva los compuestos de interés mediante un ajuste de pH [53, 56].

3.2.2.4. Cementación

El proceso de cementación consiste en una técnica que emplea los principios de la electroquímica donde el metal precioso acomplejado con tiourea es recuperado a través del uso de un metal menos noble. Los metales más empleados durante este proceso son el zinc, hierro y aluminio [49].

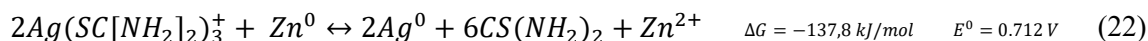
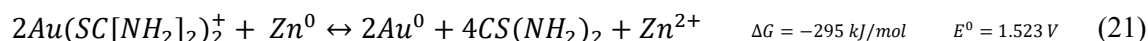
Primero que todo, es importante señalar las semirreacciones electroquímicas. Por un lado, se tienen las reacciones de oxidación de los agentes reductores (reacciones anódicas) [57]:

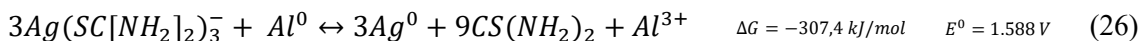
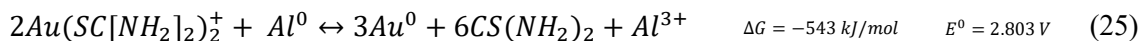
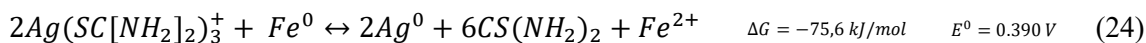
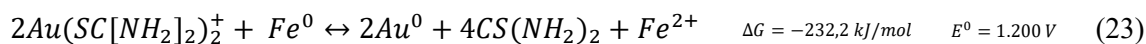


Por otro lado, se tienen reacciones catódicas que corresponden a la reducción los complejos TU-oro y TU-plata [57]:



A partir de las semirreacciones señaladas, es posible escribir las reacciones completas de cementación de cada caso [57]:





Las energías libres de Gibbs indican que las reacciones de cementación son espontáneas a temperatura ambiente [57].

Por otro lado, la velocidad de cementación de oro y plata depende del área superficial de los polvos metálicos, la concentración de oro y plata en solución y la superficie de estos metales. La cinética de cementación se puede expresar mediante la ecuación de transporte de masa [57]:

$$J = \frac{dm}{dt} = \frac{VdCb}{dt} = -kA(Cb - Cs) \quad (27)$$

Donde:

J : velocidad de transporte de masa

A : área superficial expuesta del polvo metálico

Cb : concentración iones metálicos en solución

Cs : concentración de iones metálicos en la superficie del metal

k : constante de velocidad

V : volumen de la solución

La cementación, depende también de la descomposición de la tiourea para liberar la especie de interés. Esto ocurre cuando disminuye la concentración de iones hidrógeno por la disolución del metal (ver Ecuaciones 11 y 12) [57].

Un estudio realizado por la División de Metales del Instituto de Ciencia y tecnología de Corea evaluó el comportamiento de la cementación de oro y plata desde soluciones ácidas con tiourea mediante el uso de polvos de zinc, hierro y aluminio. Se evaluaron variables como la velocidad de agitación,



cantidad de polvo metálico agregado, temperatura y atmósfera con y sin nitrógeno [57]. Los resultados indicaron que con zinc se logra una mayor velocidad de cementación y recuperaciones mayores a 90% pero también se descompone en mayor medida la tiourea, haciéndola irrecuperable en etapas posteriores. Por otro lado, a 35 °C, la cementación con polvos de aluminio resultó ser más eficiente que con zinc y la tiourea se descompuso mucho menos que con zinc; sin embargo, a temperatura ambiente presentó baja capacidad de recuperación debido a la formación de una capa de óxido superficial que impide la depositación del metal de interés. Por último, el uso de una atmósfera con nitrógeno mejoró la recuperación y disminuyó la descomposición de la tiourea [57].

Una investigación reveló un método alternativo para la recuperación de plata a partir del uso de aleaciones de aluminio del tipo AlMg y AlCuMg en soluciones con una concentración de plata menor a 10 g/L y un pH entre 4 y 5. La extracción de plata fue de un 95% a temperatura ambiente; pero presentó una serie de inconvenientes que disminuyeron la pureza del producto final, lo cual podría ser un motivo para no emplear el procedimiento propuesto en la industria [54].

4. Metodología

La línea de procesamiento de *WPCBs* que se seguirá durante esta investigación se clasifica en cuatro etapas: pretratamiento del material, clasificación de tamaño, lixiviación y precipitación. Cada una está compuesta por distintos subprocesos (ver Figura 7).

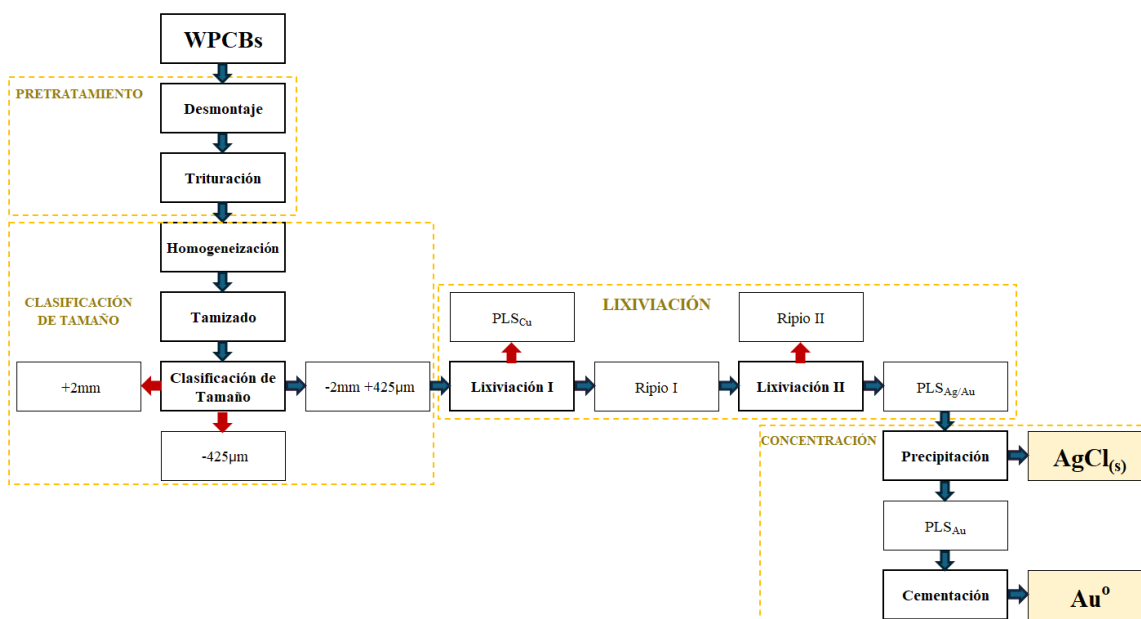


Figura 7 Diagrama simplificado para la recuperación de sal de plata y oro metálico a partir de e-waste. Elaboración propia.

Durante la etapa de pretratamiento se busca acondicionar las *WPCBs* a través de una reducción de tamaño y eliminación de polímeros y hierro del sistema. Luego, se clasificará según su tamaño, y el material que tenga un tamaño entre 2 mm y 425 µm será derivado a la etapa de lixiviación, que se divide en dos partes: la primera, busca remover el cobre del sistema, mientras que la segunda, diluir el oro y la plata del ripio I. Finalmente, el $PLS_{Ag/Au}$ se ingresa a la etapa de precipitación. En esta etapa se agregará HCl 1:1 para precipitar AgCl. Luego, se agregarán láminas de aluminio para precipitar Au^0 .



5. Procedimiento experimental

5.1. Pretratamiento del material

5.1.1. Trituración

1. Con la ayuda de un destornillador y un alicate de punta, separar y guardar los componentes con relieve de las placas de circuito impreso.
2. Introducir las placas “limpias” dentro de una trituradora, obteniendo un tamaño de 2 mm x 2 mm aproximadamente.

5.2. Clasificación de Tamaño

5.2.1. Homogeneización

1. A partir de la técnica Roleo y Cuarteo, homogeneizar el material:
 - 1.1. Colocar el material triturado en el centro de una lona cuadrada.
 - 1.2. Levantar una punta de la lona y desplazar el material hasta el extremo opuesto de esta.
 - 1.3. Levantar la punta de la lona opuesta a la anterior y empujar el material hasta el centro de la lona.
 - 1.4. Levantar una de las puntas no tomadas anteriormente y repetir pasos 1.2, 1.3 y 1.4 hasta que la distribución del material se considere homogénea.

5.2.2. División de la muestra

1. Introducir el material homogeneizado dentro de un Divisor de Muestras rotatorio considerando las limitaciones de fábrica del equipo, es decir, carga máxima y amplitud de oscilación de acuerdo con la granulometría del material a trabajar.
 - 1.1. Con la ayuda de una brocha, abrir el cono de alimentación a los frascos de muestra y remover el material remanente de usos anteriores.
 - 1.2. Limpiar con etanol.
 - 1.3. Montar el equipo con 8 frascos de 500 mL.
 - 1.4. Setear una amplitud de 1.5 mm y tiempo de 99 minutos.
 - 1.5. Colocar el cono sobre el canal de alimentación vibratorio y asegurar la correcta alineación entre estos.
 - 1.6. Encender el equipo.
2. Cuando el material descienda completamente del cono de alimentación, apagar el equipo y tomar frascos de forma aleatoria y vaciarlos en un recipiente hasta obtener la masa adecuada previamente calculada para este proceso.



5.2.3. Tamizado

1. De acuerdo con la granulometría del material, seleccionar 22 tamices:
 - 1.1. A partir del primer tamiz, calcular los siguientes tamaños de malla multiplicando el número de malla del tamiz anterior por $\sqrt{2}$.
 - 1.2. Una vez seleccionados los tamices, pesarlos y registrar la masa de cada uno.
 - 1.3. Montar un tamiz sobre otro y añadir el fondo de la columna.
2. Sobre el Tamizador vibratorio, montar la columna de tamices y setear el equipo con una amplitud de 1.5 y 5 min.
3. Disponer del material en el primer tamiz, poner la tapa de los tamices y asegurar la columna a las varillas de contención.
4. Encender el equipo y dejar trabajando hasta que se apague automáticamente.
5. Cuando el equipo se apague, soltar las manillas y desmontar la columna de tamices,
6. Disponer de un recipiente sobre la báscula y tarar.
7. Colocar el contenido retenido por el primer tamiz en el recipiente tarado y registrar masa.
8. Repetir pasos 6 y 7 hasta masar el material retenido en el fondo del tamiz.
9. Una vez registrados los datos experimentales, separar 10 g de cada muestra de cada tamiz y solicitar un análisis químico por digestión ácida.

5.3. Lixiviación

5.3.1. LX I: Remoción de cobre

Se realizará este procedimiento con 30 muestras de material triturado.

5.3.1.1. Preparación de solución de H_2SO_4 2 M

1. Agregar agua desionizada hasta la mitad de un matraz aforado de 1 L.
2. Añadir 109 mL de H_2SO_4 (concentrado) al matraz y, mientras se agita lentamente, agregar más agua sin aforar.
3. Dejar el matraz aforado dentro de un vaso precipitado de 3 L con agua para que se enfríe.
4. Una vez enfriado el matraz, aforar con agua la solución.

5.3.1.2. Preparación solución lixiviante

1. Montar 3 agitadores mecánicos (ver Anexo 7).
2. En un vaso precipitado de 600 mL, agregar 275 mL de H_2SO_4 2 M y encender agitador mecánico.
3. Setear agitador en 200 rpm.



4. Lentamente, agregar 69 mL de H_2O_2 al 30% al H_2SO_4 2 M en el matraz mientras se agita la solución.
5. Agitar hasta que se homogenice la solución lixivante.

5.3.1.3. Remoción de cobre

1. Agregar 30 ± 1 g del material triturado a uno de los vasos precipitados que contienen solución lixivante.
2. Ajustar velocidad de agitación entre 350 y 400 rpm.
3. Lixiviar la muestra durante 3 horas.
4. Tomar una alícuota de 5 mL de la solución.
5. Filtrar muestra. Enjuagar ripio con agua desionizada y dejar secar.
6. Masar masa de ripio seco final.

5.3.2. LX II: Recuperación de oro y plata

Este procedimiento se realizará considerando las condiciones de trabajo de la Tabla 3 en triplicado por cada reactor. En total serán 30 muestras.

Tabla 3 Condiciones de trabajo para LX II (en triplicado). Elaboración propia.

	Experimento 1		Experimento 2	
	Condición fija: pH 1		Condición fija: razón 1:3	
Temperatura, °C	25	35	25	35
Variables	1:3	1:3	1	1
	2:1	2:1	1,5	1,5
	1:2	1:2	2	2

Donde, 1:3, 1:2 y 2:1 corresponde a distintas razones másicas de Fe^{3+}/TU , y 1, 1.5 y 2, corresponden a los diferentes pH de estudio.

5.3.2.1. Preparación de solución lixivante

1. Montar un matraz aforado de 1 L en un agitador magnético.
2. Agregar agua desionizada hasta la mitad de un matraz aforado de 1 L y encender agitador magnético.
3. De acuerdo con la razón de Fe^{3+}/TU a trabajar, masar la cantidad indicada de $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ y Tiourea en la siguiente tabla:

Tabla 4 Masa de reactivos de acuerdo con razón Fe^{3+}/TU . Elaboración propia.

Razón Fe^{3+}/TU	Masa, g	
	$\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$	TU
1:3	21,5	20
1:2	43	24
2:1	85,92	12

4. En el matraz aforado, agregar la tiourea y esperar a que se diluya por completo.
5. Una vez diluida la tiourea por completo, agregar el sulfato férrico y esperar a que no se observen residuos sólidos en el matraz.
 - 5.1. Para acelerar la dilución del sulfato férrico, ir agregando agua al matraz aforado.
6. Aforar el matraz.

5.3.2.2. Recuperación de oro y plata

1. Montar 3 agitadores mecánicos, pero con matraces de 400 mL (ver anexo 7).
2. Montar medidores de pH previamente calibrados.
3. Agregar 234 mL de solución lixivante a cada matraz.
4. Encender agitador y setear en 200 rpm.
5. Agregar lentamente el ripio seco proveniente de la etapa anterior.
6. Ajustar velocidad de agitación entre 350 y 400 rpm.
7. Lixiviar durante 4 horas y tomar alícuotas de 5 mL en los minutos: 15, 30, 45, 60, 120, 180 y 240.
 - 7.1. Cuando se tome una alícuota, se debe medir el potencial redox con un sensor de ORP.
 - 7.2. Durante el proceso de lixiviación, ajustar pH con $\text{CaCO}_{3(s)}$ en caso de disminuir el pH y con $\text{H}_2\text{SO}_{4(ac)}$ concentrado en caso de aumentar.
8. Reponer cada alícuota con 5 mL de solución lixivante.

Para una mejor comprensión del análisis de resultado, la Tabla 5 presenta los reactores (indicados como RN (donde R es “reactor” y “N” el número del reactor) y sus condiciones de trabajo:

Tabla 5 Condiciones de trabajo de cada reactor.

Reactor	Condición	Reactor	Condición
R2	pH 1, razón 1:3, 25 °C	R8	pH 1, razón 1:2, 35 °C
R3	pH 2, razón 1:3, 25 °C	R9	pH 1, razón 2:1, 25 °C
R5	pH 1.5, razón 1:3, 25 °C	R10	pH 1, razón 2:1, 35 °C
R6	pH 1, razón 1:2, 25 °C	R11	pH 1, razón 2:1, 25 °C

5.3.3. Concentración

Este procedimiento se realizará una vez por cada solución lixivante proveniente de LX II.

5.3.3.1. Precipitación de $\text{AgCl}_{(s)}$ con $\text{HCl } 1:1_{(ac)}$

1. Montar 3 agitadores magnéticos con matraces de 400 mL dentro de vasos de 800 mL (ver anexo 7).
2. Agregar solución proveniente de etapa LX II dentro del matraz de 400 mL.
3. Entre el vaso de 800 mL y 400 mL agregar hielo.
4. Montar medidores de pH previamente calibrados.
5. Montar un termómetro de mercurio en cada reactor.
6. Encender agitador.
7. Agregar el volumen de HCl 1:1 calculado.

7.1. Calcular volumen de HCl 1:1 a partir de las siguientes ecuaciones:

$$i) \text{mol}_{\text{Ag}^+} = \text{mol}_{\text{Cl}^-} = \frac{[\text{Ag}^+] \times \text{Volumen}_{\text{solución LX II}}}{PM(\text{Ag})} \quad (28)$$

$$ii) \text{Volumen}_{\text{HCl } 1:1} = \frac{\text{mol}_{\text{Cl}^-}}{[\text{HCl } 1:1]} \times 1.5 \quad (29)$$

8. Precipitar durante 30 minutos y tomar una alícuota de 5 mL.
9. Una vez terminado el proceso, filtrar precipitado, lavarlo con agua desionizada y dejar secar.
10. Mesar precipitado final.

5.3.3.2. Cementación de Au^0 con láminas de aluminio

1. Montar 3 agitadores magnéticos con matraces de 400 mL (ver anexo 7).
2. Montar medidores de pH previamente calibrados.
3. Montar un termómetro de mercurio en cada reactor.
4. Encender placa calefactora y agitador.
5. Una vez alcanzado los 50 °C en cada reactor, activar las láminas de aluminio.

5.1. En un vidrio reloj, agregar HCl 1:1.

5.2. Calcular masa de aluminio a partir de las siguientes ecuaciones:

(30)



$$i) \text{mol}_{Au^+} = \frac{[Au^+] \times \text{Volumen}_{\text{solución LX II}}}{PM(Au)}$$

$$ii) \text{mol}_{Au^+ \text{ teórico}} = \text{mol}_{Al} \times PM(Al) \quad (31)$$

$$iii) \text{mol}_{Au^+ \text{ real}} = \text{mol}_{Au^+ \text{ teórico}} \times 1.5 \quad (32)$$

- 5.3. Disponer de la masa de aluminio destinada a cementar dentro del vidrio reloj para que entre en contacto con el HCl 1:1.
- 5.4. Una vez que comiencen a aparecer muchas burbujas en la superficie del metal, retirar y agregar al reactor correspondiente.
6. Cementar durante 1 hora y tomar una alícuota de 5 mL.
7. Una vez terminado el proceso, filtrar el barro, lavarlo con agua desionizada y dejar secar.
8. Masar barro final.

6. Resultados y análisis

Se realizó una curva de distribución de tamaño de la muestra con el fin de seleccionar la fracción $-2\text{ mm}+425\text{ }\mu\text{m}$, la cual representó un 34% de la muestra total; es decir, se trabajó con 1.132 kg aproximadamente (ver Figura 8).

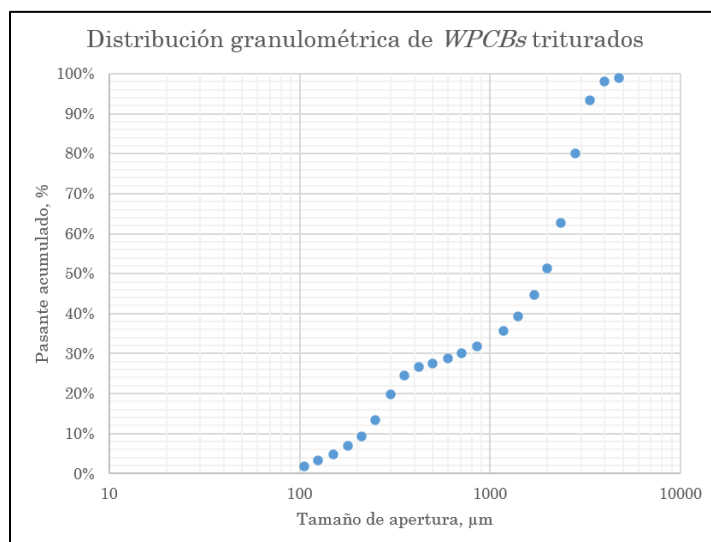


Figura 8 Distribución granulométrica de muestra original triturada de WPCBs. Elaboración propia.

Para caracterizar la composición de la fracción seleccionada de la muestra original, se homogeneizó y pulverizaron 3 g hasta un P_{100} menor a $100\text{ }\mu\text{m}$ para ser enviados a análisis por absorción atómica (AA) y así cuantificar la cantidad de cobre, hierro y plata (ver Tabla 6).

Tabla 6 Cuantificación de Cu, Fe, Ag y Au en *e-waste* a través de AA. Adaptado de informe de resultado de análisis químico por absorción atómica y de copelación para oro.

Composición <i>e-waste</i> , %			
Cu	Fe	Ag	Au
22.34	0.48	0.12	0.056

Por otro lado, para identificar la presencia de elementos tóxicos en la muestra, se realizó un análisis de fluorescencia por rayos X (ver Anexo 8); en la cual se aprecia la presencia de elementos tóxicos como arsénico, plomo, bismuto, cadmio y mercurio.

6.1. Lixiviación

Durante la etapa de lixiviación se utilizó un porcentaje de sólidos del 10%, se controló pH y potencial redox con el fin de mantener el proceso dentro de las regiones indicadas en el diagrama de Pourbaix



(ver Figura 4 y 5 y Anexo 6); es decir, se trabajó bajo tres pH distintos (1, 1.5 y 2) y dentro de un rango de potencial entre 0.2 y 0.5 V.

El pH fue controlado mediante la adición de $\text{CaCO}_{3(s)}$ y H_2SO_4 1:1_(ac). En cuanto al potencial, no fue necesario controlar más que su registro debido a que siempre se mantuvo dentro de la región operacional.

Además, para complementar los datos sobre cinética de extracción de oro y plata a partir de una solución con tiourea y sulfato férrico, se trabajó bajo dos temperaturas distintas, a 25 °C y 35 °C (ver Tabla 3).

6.1.1. Solución lixivante

La solución lixivante presentó un cambio de color durante su preparación. Al agregar el sulfato férrico a la solución con tiourea (incolora), se formó el complejo TU-Fe ($[\text{Fe}(\text{CS}(\text{NH}_2)_2]_2^{3+}$), por ende, la razón de los reactivos Fe^{3+}/TU determinó la intensidad del color de la solución lixivante; siendo la razón 2:1 de color rojo más intenso que las otras razones, y la razón 1:2 la más clara.

A medida que ocurre la lixiviación, la solución tiende a aclararse hasta quedar de un color blanco grisáceo (ver Anexo 9), esto se debe a la formación de los complejos de interés TU-Au ($\text{Au}(\text{SC}[\text{NH}_2]_2)_2^+$) y TU-Ag ($\text{Ag}(\text{SC}[\text{NH}_2]_2)_3^+$).

Por otro lado, a medida que transcurre el tiempo, la solución lixivante se descompone a temperatura ambiente, generando un precipitado de color amarillo grisáceo (ver Anexo 10). Este sólido fue analizado por fluorescencia y, debido a sus características físicas, por digestión ácida para descartar o confirmar la presencia de azufre.

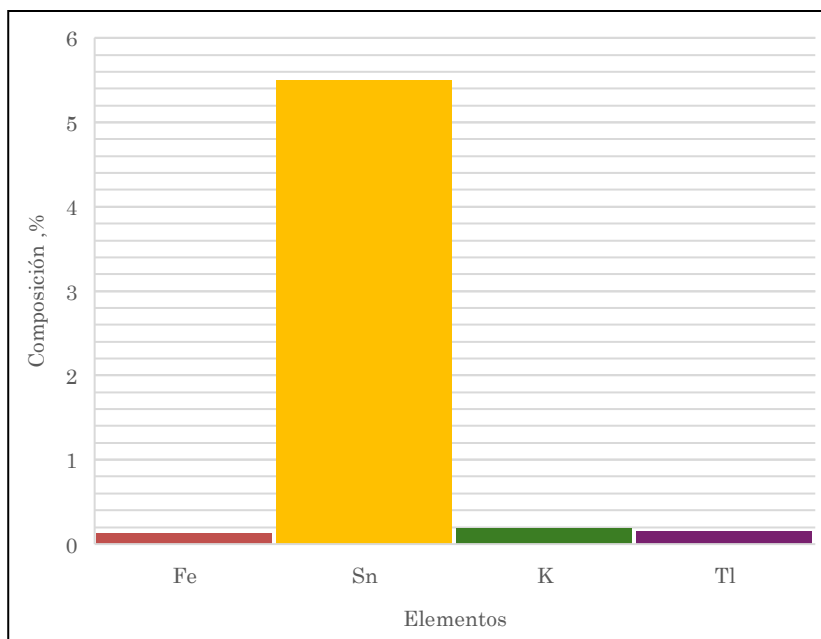


Figura 9 Composición precipitado obtenido a partir de descomposición de solución lixiviante II. Elaboración propia.

El primer análisis realizado, indicó que el sólido tenía una cantidad de estaño superior a la de los demás elementos (ver Figura 9). La presencia superior de este se debe a que suele emplearse como un catalizador durante la elaboración los reactivos químicos [58].

El segundo, indicó que la composición de ese precipitado consiste en un 61.6% de azufre, confirmando la hipótesis planteada (ver Tabla 7). Esto se debe a la descomposición de la tiourea durante el tiempo, generando formamida disulfuro, cianamida y en azufre elemental (ver Ecuación 12).

Tabla 7 Resultado análisis por digestión ácida de precipitado de descomposición de solución lixiviante. Adaptado de informe de resultados de absorción atómica y digestión ácida.

Código	%S
PPS(X-2)	61.6

La precipitación de estaño y azufre elemental se debe a las reacciones de oxidación de la tiourea con Fe^{3+} . La oxidación de tiourea da paso a la formación de formamida disulfuro, que, junto con la formación de especies de azufre reducido (como H_2S o S^{2-}), se genera un ambiente favorable para la reducción del estaño desde sus especies disueltas a estaño elemental [59].

6.1.2. Efecto de temperatura

En las figuras 10, 11 y 12 se muestra el efecto de la temperatura durante la lixiviación de oro, plata y cobre bajo pH 1 y razón Fe^{3+}/TU 1:3.

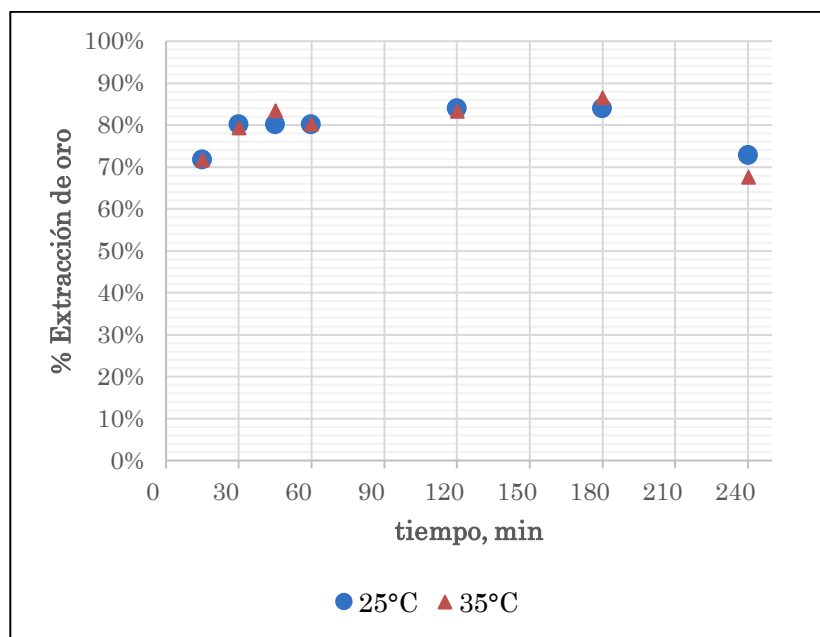


Figura 10 Efecto de temperatura durante lixiviación del oro a pH 1. Elaboración propia.

En la figura 10 se puede observar que la velocidad de disolución del oro es rápida durante los primeros 45 minutos del proceso, alcanzando, a los 120 minutos, un porcentaje de extracción máximo de 83.9% a 25 °C. Hasta los 180 minutos, el complejo TU-Au permanece estable hasta que comienza a degenerarse, dando paso a la lenta formación de otros complejos como el de la tiourea con el cobre (ver Figura 12).

Por otro lado, cuando se trabaja a 35 °C se observa una cinética de lixiviación más rápida con una extracción máxima del 86.4% a los 180 minutos. A diferencia de la curva de 25 °C no se observa una estabilidad del complejo TU-Au, si no que, después de los 180 minutos, comienza a desestabilizarse, dando paso a una rápida formación del complejo TU-Cu (ver Figura 12).

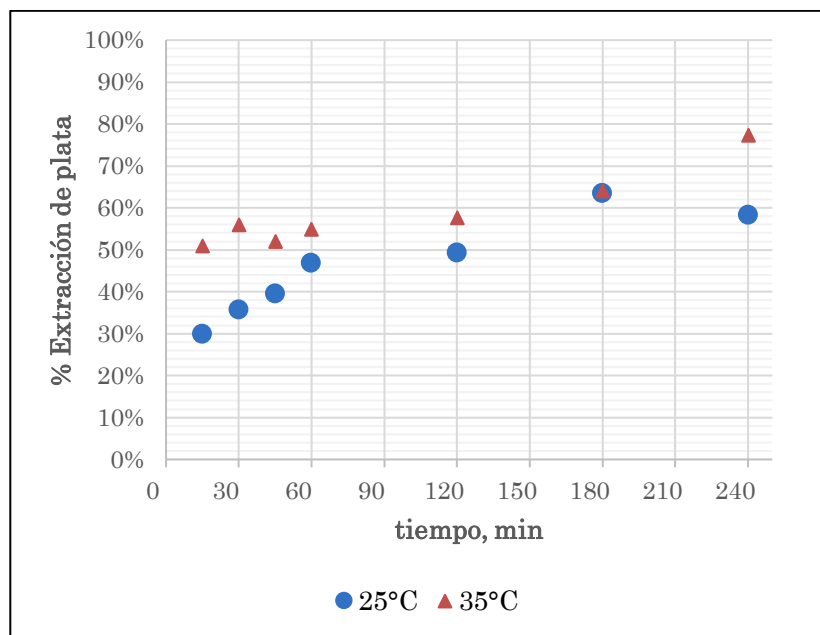


Figura 11 Efecto de temperatura durante lixiviación de la plata a pH 1. Elaboración propia.

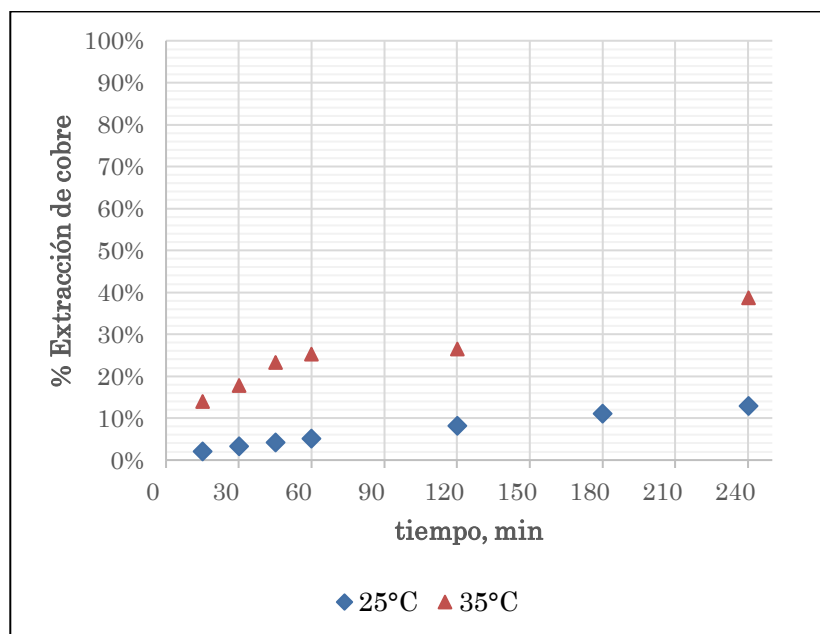


Figura 12 Efecto de temperatura durante lixiviación de cobre a pH 1. Elaboración propia.

En la figura 11, se puede observar que la velocidad de disolución de la plata es lenta en comparación a la del oro, siendo sus recuperaciones máximas inferiores. Cuando se trabaja a una temperatura de 25 °C, se obtiene una recuperación máxima de plata de 64.0% a los 180 minutos. También se observa una cinética de lixiviación con tendencia ascendente; sin embargo, desde los 180 minutos comienza a descender, lo que implica la descomposición del complejo TU-Ag.

Por otra parte, cuando se trabaja a 35 °C se alcanza una recuperación máxima de 77.4% a los 240 minutos. En este caso no se observa una estabilidad durante la formación de los complejos TU-Ag, lo que implica que bajo las condiciones de operación indicadas, se podría necesitar más tiempo para extraer sobre el 90% de la plata presente en los *WPCBs*, o, en caso contrario, el complejo TU-Ag comenzaría a degradarse y daría paso a la formación de complejos de tiourea con otros metales que compiten con la plata.

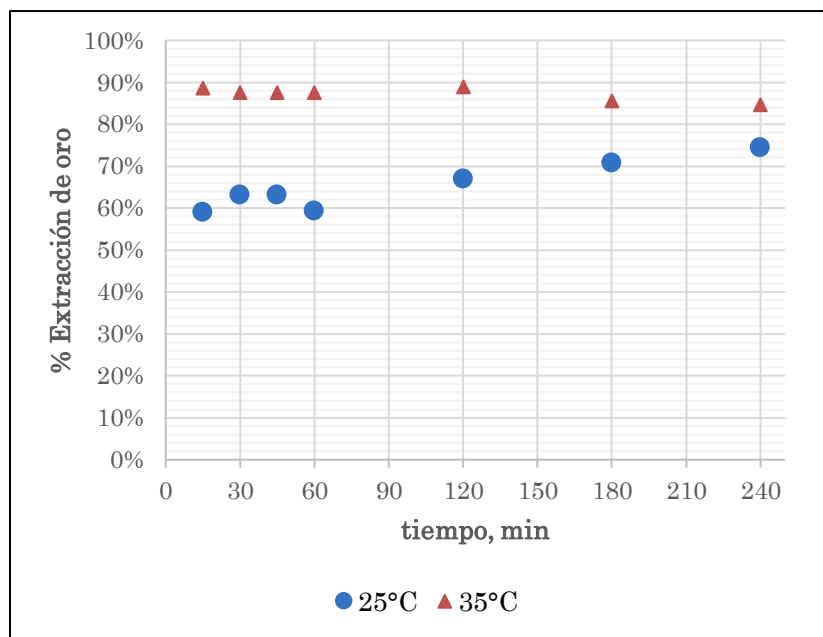


Figura 13 Efecto de temperatura durante lixiviación de oro a pH 1.5. Elaboración propia.

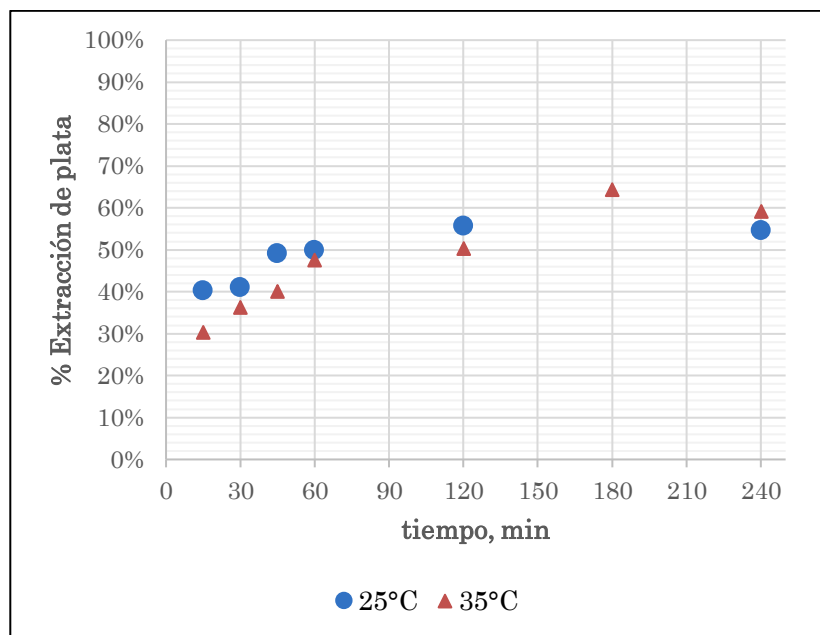


Figura 14 Efecto de temperatura durante lixiviación de plata a pH 1.5. Elaboración propia.

Cuando aumenta el pH desde 1 a 1.5 la eficiencia de reacción cambia. A 35 °C y bajo un pH de 1.5, la velocidad de extracción de oro aumenta considerablemente en comparación a la condición de trabajo anterior (ver Figura 13). Esto podría deberse a que, al aumentar la temperatura bajo un pH mayor, se generan las condiciones ideales para aumentar la difusión de iones en el sistema, facilitando la formación del complejo TU-Au. Además, se observa que al inicio de la reacción se logra alcanzar un porcentaje de extracción del 88.6%, siendo la recuperación máxima un 89% a los 120 minutos del proceso.

Por otro lado, si se trabaja a 25 °C, la recuperación máxima de oro disminuye a 74.4% a los 240 minutos; sin embargo, la cinética de reacción también es rápida en comparación a la observada en la Figura 10, pero menor que cuando se trabaja a 35 °C a pH 1.5; en otras palabras, el aumento de pH implica una mayor velocidad de extracción.

En cuanto a la extracción de plata, se puede observar que, en un inicio, la cinética de lixiviación a 25 °C es mayor que la de 35 °C; sin embargo, cuando alcanza una recuperación mayor a 55.6% a los 120 minutos, comienza a descomponerse lentamente el complejo TU-Ag. Por otro lado, desde los 120 minutos a 35 °C se experimenta un incremento de la velocidad de formación del complejo de interés hasta alcanzar una recuperación máxima de 64.4% a los 180 minutos. Después, comienza a degradarse el complejo lentamente.

La diferencia inicial de las cinéticas de extracción a 25 °C y 35 °C puede deberse a la generación de un ambiente favorable para que las especies que compiten por la formación del complejo de tiourea con oro (como el cobre, níquel o hierro) obstaculicen el proceso.

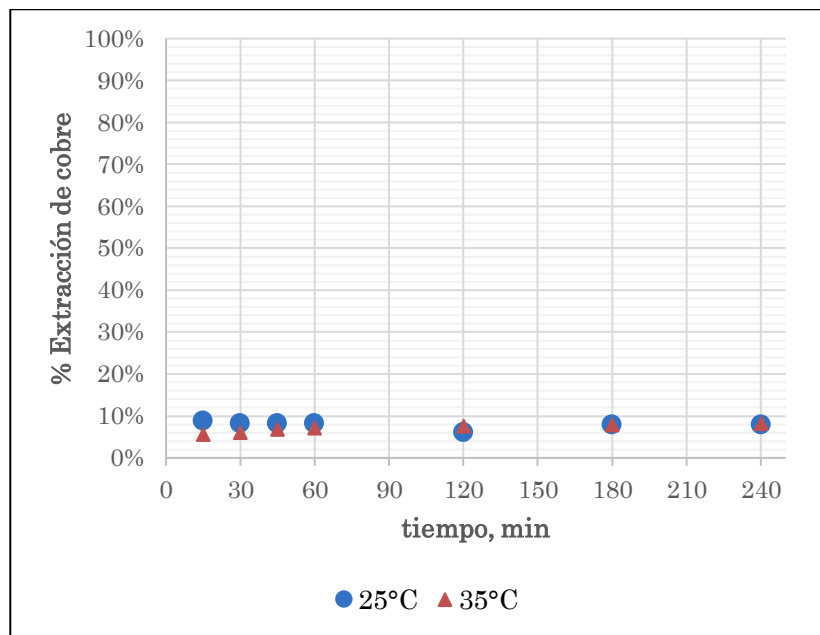


Figura 15 Efecto de temperatura durante lixiviación de cobre a pH 1.5. Elaboración propia.

En cuanto a la presencia del cobre, se puede observar una mayor tasa de extracción durante la primera hora de lixiviación a 25 °C, la cual va en descenso a medida que transcurre el tiempo. Se puede observar que, a 35 °C, la cinética de lixiviación es menor pero estable durante el tiempo; sin embargo, no presenta un riesgo para el proceso debido a los bajos porcentajes de extracción presentados para ambos casos.

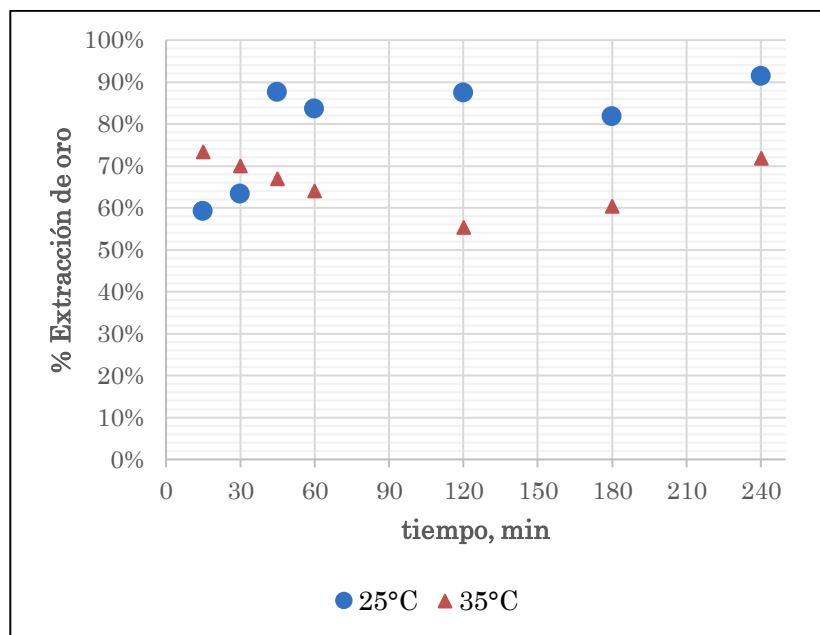


Figura 16 Efecto de temperatura durante lixiviación de oro a pH 2. Elaboración propia.

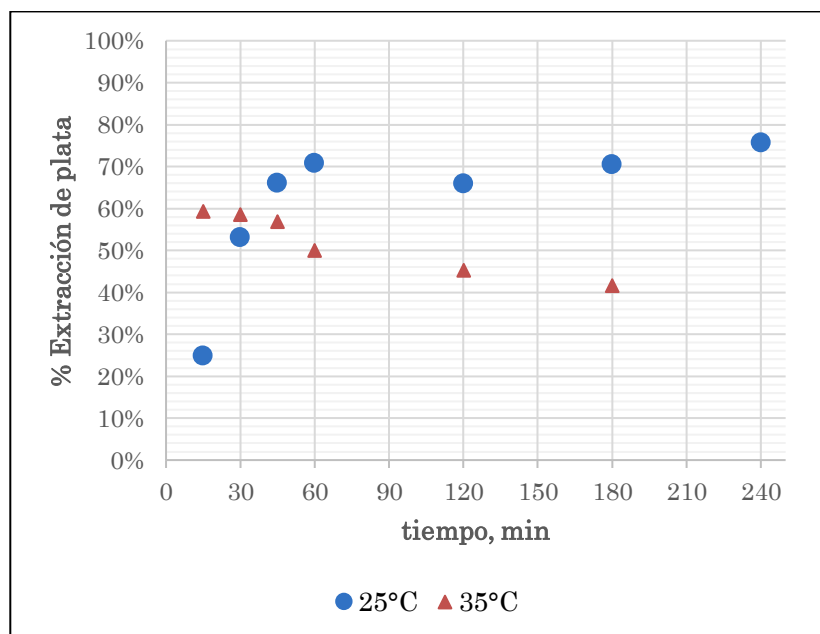


Figura 17 Efecto de temperatura durante lixiviación de plata a pH 2. Elaboración propia.

Al aumentar el pH fue necesario ajustar el pH periódicamente con porciones insignificantes de $\text{CaCO}_{3(s)}$ porque la solución tendía a acidificarse. Se observan tendencias muy distintas a las anteriores. Para el caso del oro (ver Figura 16), a 25 °C se observa una cinética de lixiviación mucho mayor que a 35 °C, alcanzando una recuperación máxima de 91.4% a los 240 minutos y una tendencia creciente durante el tiempo. En cambio, a mayor temperatura se registra una rápida reacción hasta los

15 minutos de lixiviación, consiguiendo una recuperación máxima del 73.4%. No obstante, la recuperación de oro comienza a descender desde los 30 minutos, delatando la inestabilidad intrínseca de la tiourea.

En la figura 17, se aprecia una velocidad de extracción de plata muy rápida cuando se trabaja a 35 °C; mientras que, a 25 °C se observa una cinética de reacción más lenta, pero con recuperaciones mayores a tiempos tempranos (70.7% de extracción de plata a los 60 minutos). Sin embargo, a pesar de la rapidez de formación del complejo TU-Ag a 35 °C, esta condición de trabajo presenta una mayor inestabilidad del complejo, ya que, desde los 30 minutos se observa una tendencia decreciente de extracción de plata.

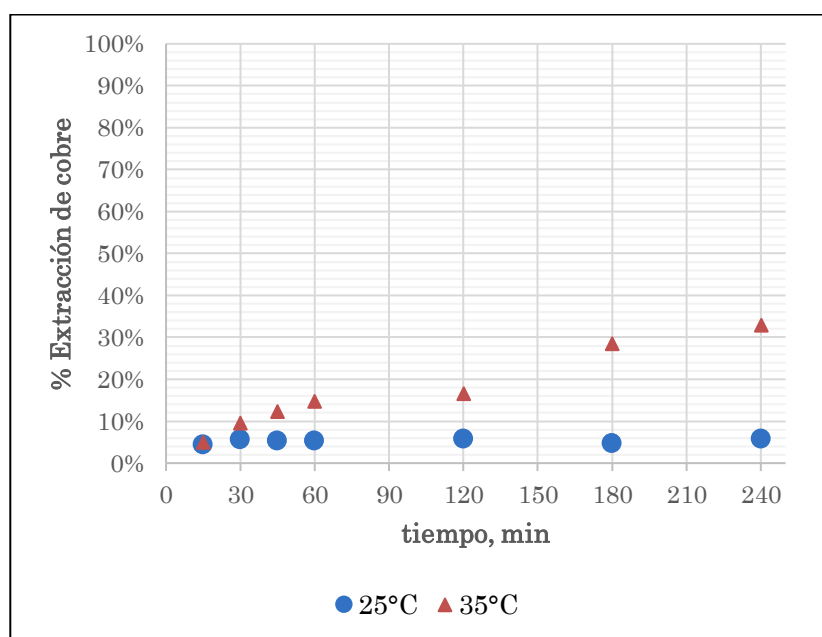


Figura 18 Efecto de temperatura durante lixiviación de cobre a pH 2. Elaboración propia.

Los distintos comportamientos observados bajo distintos pH señalan la sensibilidad del oro y plata frente a cambios de temperatura; no así el cobre, que presentó curvas estables de extracción durante el tiempo.

6.1.3. Efecto pH

En las Figuras 19, 21 y 22 se enseña el efecto del pH durante la lixiviación de oro, plata y cobre a 25 °C y 35 °C con una razón fija de Fe^{3+} /TU de 1:3.

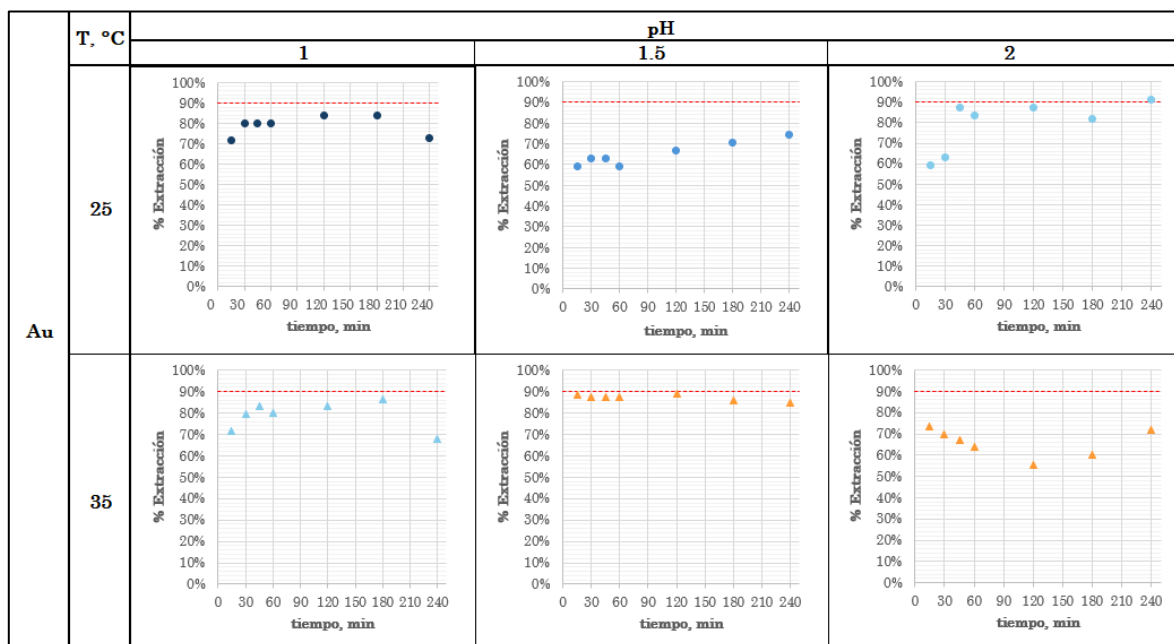


Figura 19 Efecto de pH durante lixiviación de oro con razón 1:3. Elaboración propia.

Primero, en la figura 19, se observa que a 25 °C y bajo pH 1 y 1.5 no se alcanza la extracción de oro a partir de tiourea indicada por literatura (representada por línea segmentada roja); es más, se muestra que existe una menor recuperación del elemento de interés cuando se trabaja a pH 1.5. Esto puede deberse a que el sistema se encuentra en una zona de transición entre T^+ y T, disminuyendo la eficiencia de acomplejamiento debido a la generación de reacciones parásitas (ver figura 20); o debido a un mal control de las condiciones atmosféricas de trabajo.

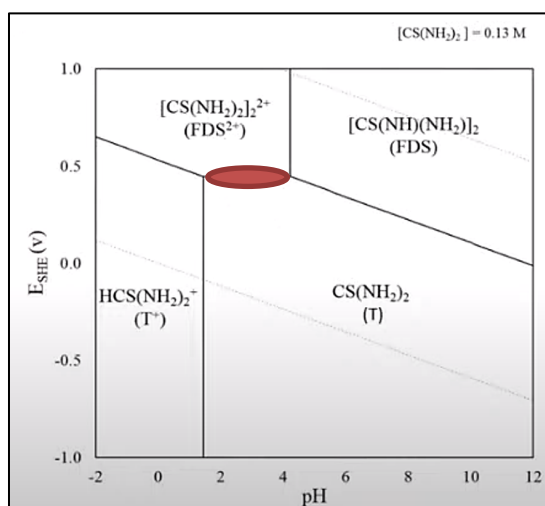


Figura 20 Diagrama de Pourbaix de la tiourea a 25°C. Ubicación aproximada de sistema bajo pH 1.5 (punto rojo). Extraído de [47].

Por otro lado, para el caso de pH 2, a pesar de presentar una velocidad de disolución menor que las otras condiciones, el pH 2 facilita una mayor extracción de oro que las condiciones, acercándose al porcentaje de extracción indicado por literatura. Sin embargo, al trabajar a una temperatura mayor, se observa una curva con tendencia decreciente, lo que podría explicarse debido a la descomposición e inestabilidad del complejo de oro con tiourea.

Los reactores a pH 1, enseñaron una rápida cinética de lixiviación tanto como para 25 °C como 35 °C. Además, se observa una leve diferencia de 4 puntos porcentuales aproximadamente en cuanto a la recuperación máxima de esta especie; en otras palabras, trabajar bajo un pH operacional de 1, permite alcanzar rápidamente porcentajes de extracción mayores o iguales al 80%.

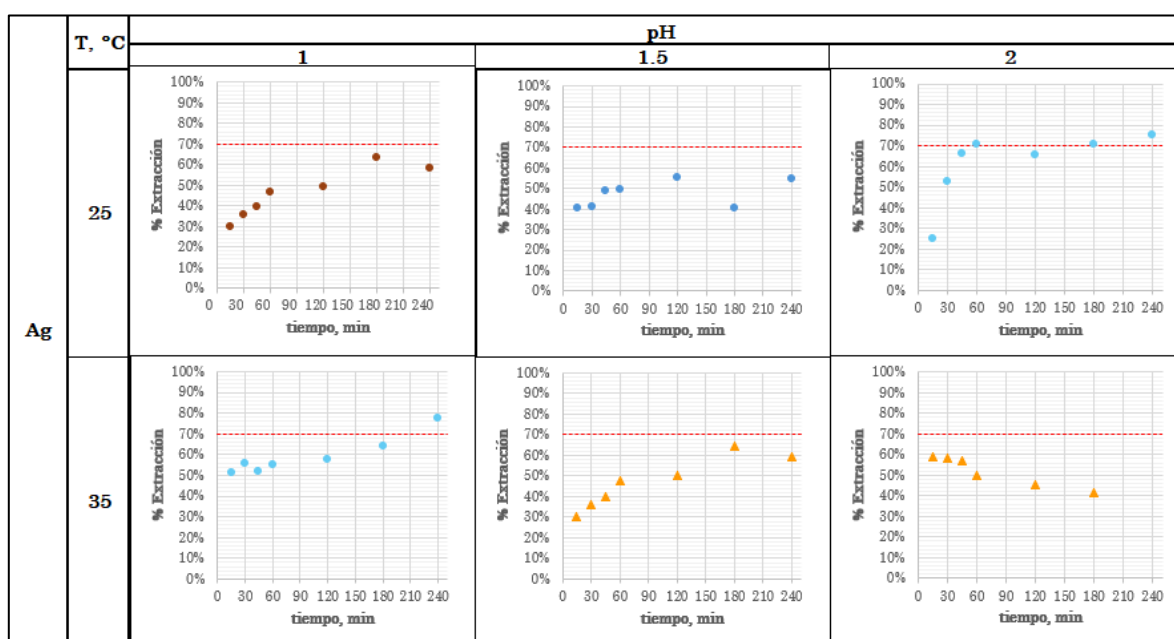


Figura 21 Efecto de pH durante lixiviación de plata con razón 1:3. Elaboración propia.

En cuanto a la lixiviación de plata (ver Figura 21), se observa que no hay gran diferencia en la cinética de lixiviación cuando se trabaja bajo pH 1 o 1.5 a 25 °C. No obstante, trabajar a pH 2 ralentiza permite alcanzar valores de recuperación notoriamente mayores que las demás condiciones. Además, se observa que, al aumentar la temperatura, se logra aumentar la disolución de la especie de interés, permitiendo alcanzar los porcentajes de extracción dictados por literatura (ver recta segmentada roja) para el caso de pH 1. Por otro lado, se observa una conducta contraria al trabajar a 35 °C bajo pH 2, ya que se evidencia un rápido descenso de la curva de lixiviación, destacando el efecto negativo que tiene el aumentar la temperatura.

Por último, la Figura 22 muestra que el pH óptimo para minimizar la formación del complejo TU-Cu es de 1.5. Sin embargo, cuando se trabaja a 35 °C a pH 1 y 2, se observa que hay una extracción de cobre considerable que supera el 20%, lo que sugiere que, durante la etapa de Lixiviación I, se debe extraer una mayor cantidad de cobre para evitar reacciones secundarias que puedan interferir durante el proceso.

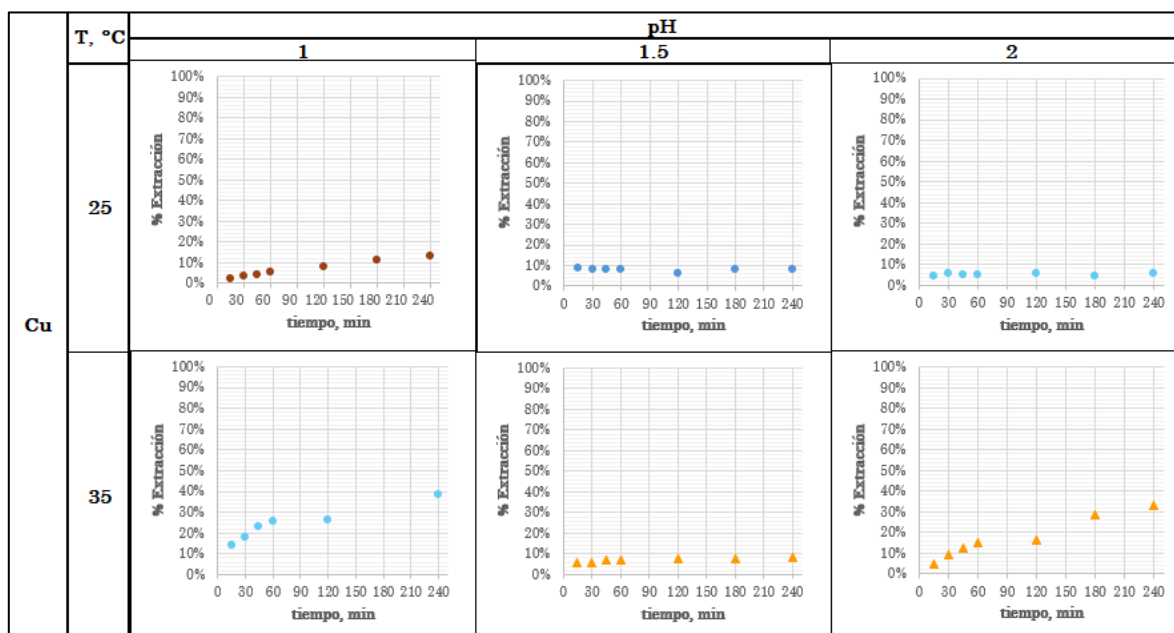


Figura 22 Efecto de pH durante lixiviación de cobre con razón 1:3. Elaboración propia.

En las Tablas 8 y 9 se resumen las condiciones de operación según los pH estudiados y a las temperaturas de interés para una razón constante de Fe^{3+}/TU 1:3, donde destacan las condiciones para recuperación de oro bajo pH 2 a 25 °C (94.1%) y la recuperación de plata bajo pH 2 a 35 °C (95.3%). No obstante, es importante destacar que la cinética de lixiviación resulta ser mucho más favorecedora cuando se trabaja bajo pH 1.5 a 35 °C para extraer oro; ya que, a pesar de no extraer un 94.1% de esta especie en solución, a los 15 minutos se puede extraer un 88.6%; lo que podría resultar atractivo para la industria debido a la rapidez de disolución del oro bajo esta condición.

En cuanto a la cinética de extracción de plata, esta resulta ser mucho mayor cuando se trabaja a pH 2 a 35 °C, pero también más inestable; sin embargo, si se realiza el proceso durante un corto período de tiempo, se podría promover una extracción eficiente tanto del oro como de la plata.

Tabla 8 Tabla de recuperaciones de oro y plata de acuerdo con diferentes pH y tiempos de lixiviación a 25 °C y razón 1:3. Elaboración propia.

		Recuperación promedio a 25 °C, %					
		Au			Ag		
	<i>pH</i>	<i>1</i>	<i>1.5</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1.5</i>	<i>2</i>
Tiempo, min	15	71.7	59.1	59.1	29.8	40.3	24.8
	30	80.0	63.2	63.2	35.6	41.0	53.0
	45	80.0	63.2	87.5	39.4	49.0	66.0
	60	80.0	59.3	83.5	46.9	49.8	70.7
	120	83.9	67.0	87.4	49.3	55.6	65.8
	180	83.9	70.7	81.8	63.5	40.5	70.5
	240	72.8	74.4	91.4	58.3	54.6	75.6

Tabla 9 Tabla de recuperaciones de oro y plata de acuerdo con diferentes pH y tiempos de lixiviación a 35 °C y razón 1:3. Elaboración propia.

		Recuperación promedio a 35 °C, %					
		Au			Ag		
	<i>pH</i>	<i>1</i>	<i>1.5</i>	<i>2</i>	<i>1</i>	<i>1.5</i>	<i>2</i>
Tiempo, min	15	71.7	88.6	73.4	51.0	30.3	59.2
	30	79.3	87.6	70.0	56.0	36.2	58.5
	45	83.4	87.6	67.0	52.0	40.1	56.7
	60	80.2	87.6	64.1	55.0	47.7	50.0
	120	83.3	89.0	55.4	57.7	50.3	45.2
	180	86.4	85.6	60.5	64.0	64.4	41.6
	240	67.6	84.7	72.0	77.3	59.2	

6.1.4. Efecto razón Fe^{3+}/TU

Para identificar el efecto de la razón de los reactivos de la solución lixivante, se diseñaron las Figuras 23, 24 y 25, considerando un pH constante de 1 y diferentes temperaturas de operación (25 y 35 °C).

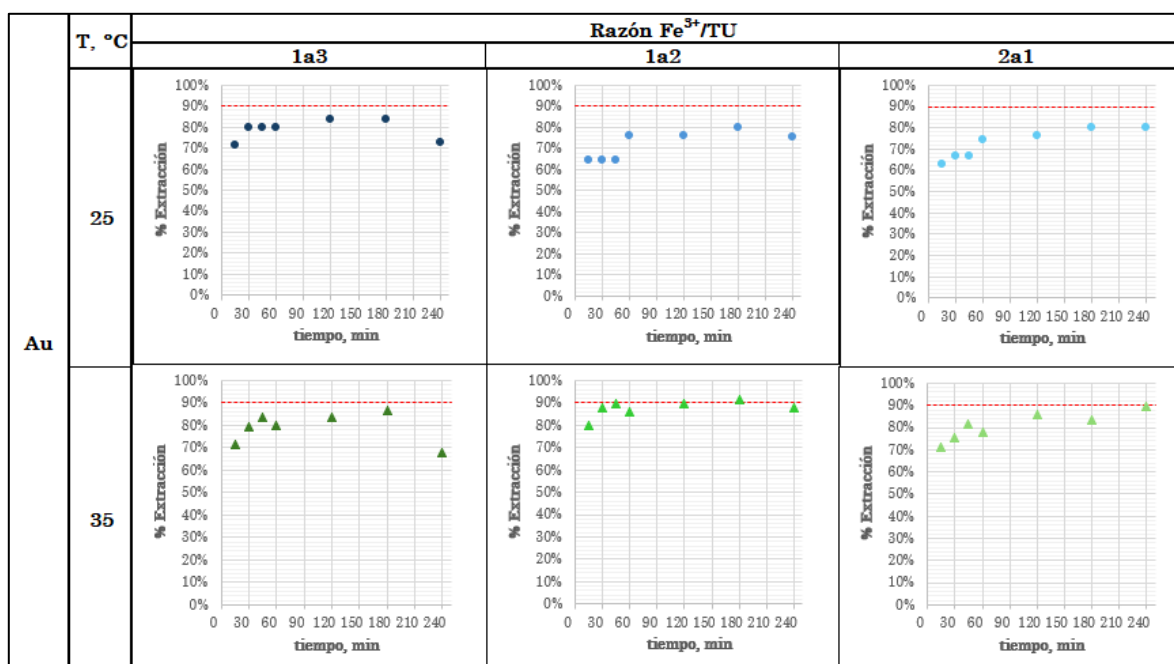


Figura 23 Efecto de razón Fe^{3+}/TU durante lixiviación de oro bajo pH 1. Elaboración propia.

La Figura 23 enseña un comportamiento diferente para cada razón de reactivos y temperatura de operación. Para el caso de una razón 1:3 a 35 °C, se observa una cinética de disolución rápida del oro, pero un porcentaje de recuperación menor al de la razón 1:2 a la misma temperatura, siendo estos 86.4% y 91.6% respectivamente. En otras palabras, un aumento de pH a 1.5 a 35 °C garantiza una mayor recuperación de oro, pero en un período de tiempo más largo.

Por otro lado, no se observan grandes diferencias en cuanto al porcentaje de extracción a 25 °C, más no en cuanto a la cinética de lixiviación, la cual es mucho menor cuando se opera bajo una razón 2:1.

Se podría esperar que a mayor concentración de iones Fe^{3+} (razón 2:1) la recuperación sería mayor; sin embargo, la cuantificación de tiourea es igualmente importante para una mejora de la eficiencia del proceso. Al comparar los resultados de la razón 2:1 con la 1:2, se puede concluir que bajo una proporción más pareja de iones férricos y tiourea se puede lograr una recuperación de oro mayor en comparación a las otras condiciones a 35 °C.

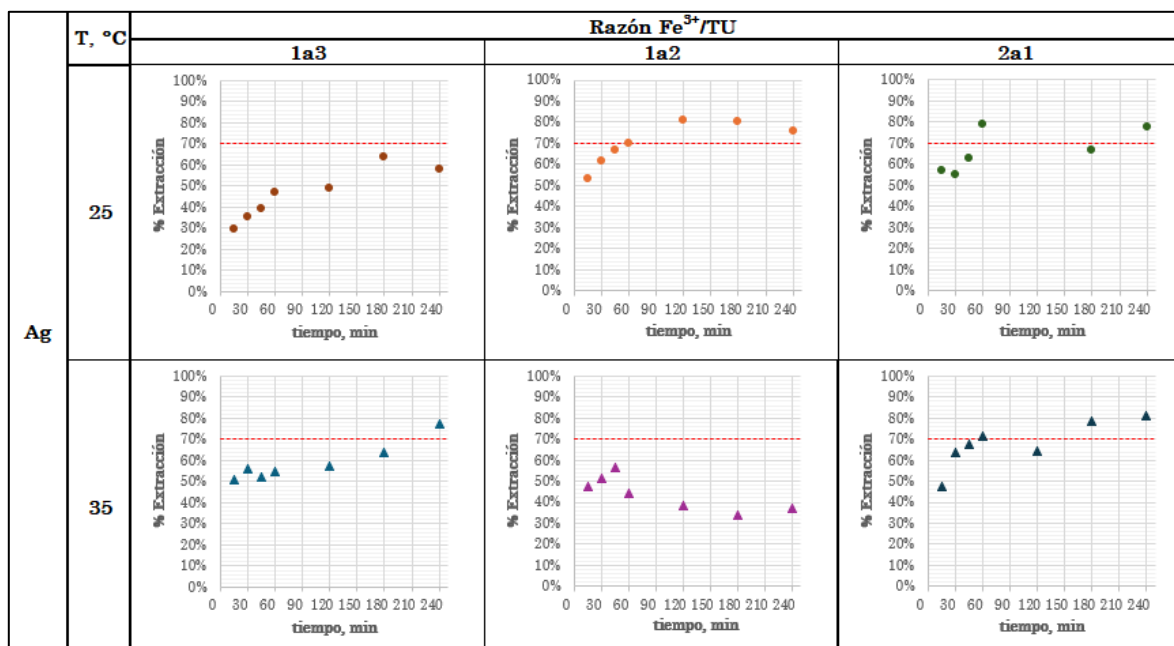


Figura 24 Efecto de razón Fe^{3+}/TU durante lixiviación de plata bajo pH 1. Elaboración propia.

En cuanto a la extracción de plata, en la Figura 24 se aprecia una cinética de disolución mucho más lenta en comparación a la del oro y una recuperación de plata menor independiente de la temperatura de operación.

A diferencia de la extracción del oro, la disolución de la plata presenta una buena recuperación de metales bajo una razón 1:2 y 2:1, lo cual podría deberse a una concentración mayor de iones férricos; a los que la plata presenta una gran susceptibilidad a 25 °C. Por ende, a pesar de que la concentración de tiourea es importante, se puede deducir que la plata necesita encontrarse en un ambiente oxidante mayor al que necesita exponerse el oro.

Por otro lado, se aprecia un fenómeno distinto al trabajar bajo un pH 1 con razón 1:2 a 35 °C, ya que, se observa una disminución del porcentaje de extracción después de los 60 minutos del proceso. Esto se debe a la inestabilidad que presenta el complejo TU-Ag durante el tiempo bajo esas condiciones.

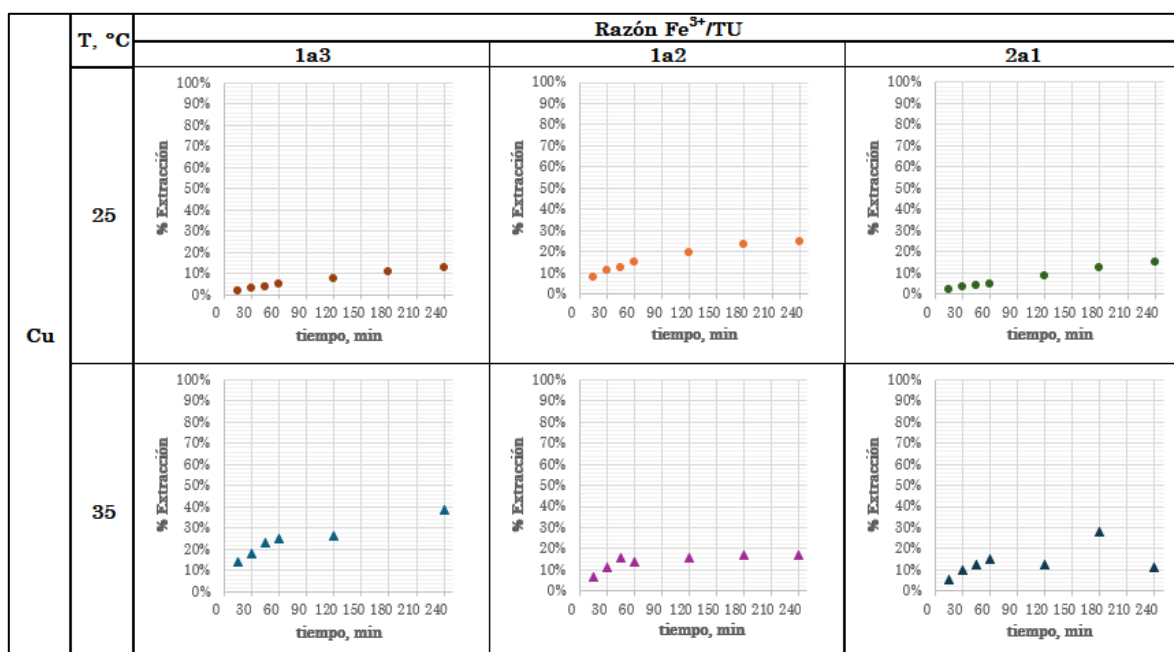


Figura 25 Efecto de razón Fe^{3+}/TU durante lixiviación de cobre bajo pH 1. Elaboración propia.

A partir de la Figura 25 se evidencia una rápida disolución de oro cuando se trabaja a 35 °C con una razón Fe^{3+}/TU 1:2; mientras que, una más lenta con una razón 1:3 a la misma temperatura, esto último puede deberse a una falta de agentes oxidantes en el sistema que permitan mejorar la eficiencia de recuperación del oro en medio lixivante de tiourea con sulfato férrico. En cambio, en la Figura 24, se demuestra que, al contrario de la lixiviación del oro, la de plata es un proceso más lento y menos eficiente.

Finalmente, las Tablas 10 y 11 se identifican los tiempos óptimos de disolución de oro y plata dependiendo de las razones de concentración de Fe^{3+}/TU . En cuanto al tiempo óptimo para llevar a cabo la lixiviación de oro y plata sería la misma, trabajar a 35 °C bajo un pH 1 con una razón 1:2 durante 45 minutos aproximadamente. Las condiciones mencionadas prometen obtener una mayor recuperación de ambos metales a mayor velocidad.

Tabla 10 Tabla de recuperaciones de oro y plata de acuerdo con diferentes razones Fe^{3+}/TU y tiempos de lixiviación a 35 °C y pH 1. Elaboración propia.

		Recuperación promedio a 35 °C, %					
		Au			Ag		
	razón	1:3	1:2	2:1	1:3	1:2	2:1
Tiempo, min	15	71.7%	79.6%	71.3%	50.9%	47.5%	47.3%
	30	79.3%	87.9%	75.6%	55.9%	51.5%	63.5%
	45	83.4%	89.9%	81.8%	52.0%	56.3%	67.4%
	60	80.2%	85.9%	77.7%	54.9%	44.0%	71.4%
	120	83.3%	89.7%	85.6%	57.7%	38.5%	64.4%
	180	86.4%	91.6%	83.5%	64.0%	33.7%	78.8%
	240	67.6%	88.0%	89.4%	77.3%	37.3%	81.3%

Tabla 11 Tabla de recuperaciones de oro y plata de acuerdo con diferentes razones Fe^{3+}/TU y tiempos de lixiviación a 25 °C y pH 1. Elaboración propia.

		Recuperación promedio a 25 °C, %					
		Au			Ag		
	razón	1:3	1:2	2:1	1:3	1:2	2:1
Tiempo, min	15	71.7%	64.2%	62.6%	29.8%	53.1%	57.2%
	30	80.0%	64.2%	66.7%	35.6%	61.4%	55.2%
	45	80.0%	64.2%	66.7%	39.4%	66.7%	62.7%
	60	80.0%	76.3%	74.6%	46.9%	69.8%	79.1%
	120	83.9%	76.3%	76.4%	49.3%	81.3%	0.0%
	180	83.9%	80.1%	80.2%	63.5%	80.4%	66.5%
	240	72.8%	75.6%	80.2%	58.3%	75.9%	78.0%

6.1.5. Efecto presencia de cobre

El cobre es un elemento que presentó una tendencia a competir con los metales preciosos para formar un complejo con la tiourea; sin embargo, este reactivo tiene una especial afinidad con el oro y plata, por lo que no presentó una interferencia mayor durante el proceso de lixiviación, pero si disminuyó la recuperación de los elementos de interés bajo condiciones operacionales específicas; tales como trabajar a 25 °C, bajo un pH 2 y razón Fe^{3+}/TU 1:3.

6.2. Precipitación

Para la etapa de precipitación se calculó el volumen de HCl 1:1 necesario para precipitar $\text{AgCl}_{(s)}$ desde los PLS mediante las ecuaciones 27 y 28. El proceso se llevó a cabo a 15 °C (ver Anexo 11) durante 45 minutos. Además, durante el proceso, se controló pH y potencial redox para evitar que el sistema de precipitación saliera de la zona de estabilidad para la precipitación de cloruro de plata; en otras palabras, la solución se conservó entre un pH 1 y 2 y un potencial redox entre 0.2 V y 1.35 V (ver Figura 26).

Las masas obtenidas durante este proceso fueron variadas, y en muchos casos, insuficientes para llevarlas a ser analizadas por fluorescencia de rayos X (FRX); y otros, simplemente no reaccionaron. Por lo que, de acuerdo con las características físicas que presentaban los precipitados fueron mezclados y homogeneizados para así poder caracterizarlos químicamente.

Para realizar un análisis respecto a la precipitación de $\text{AgCl}_{(s)}$ a partir de un PLS con tiourea, se agrupó el precipitado del reactor R7, todos los precipitados del reactor R3 y todos los precipitados del reactor 10, logrando alcanzar un peso de aproximadamente 2 gramos para poder ser enviado a análisis por FRX. Las condiciones operacionales bajo las cuales se produjo cada PLS del que provienen los precipitados son:

Tabla 12 Condiciones operacionales bajo las cuales se generó cada PLS de estudio.

Ag			
R	T, °C	pH	Razón
7	35	1	1:3
3	25	2	1:3
10	35	1	2:1

La Figura 26 enseña la composición del precipitado analizado, el cual comprende tres elementos en abundancia: cobre, plata y tantalio, siendo este último un precipitado inesperado en los análisis químicos.

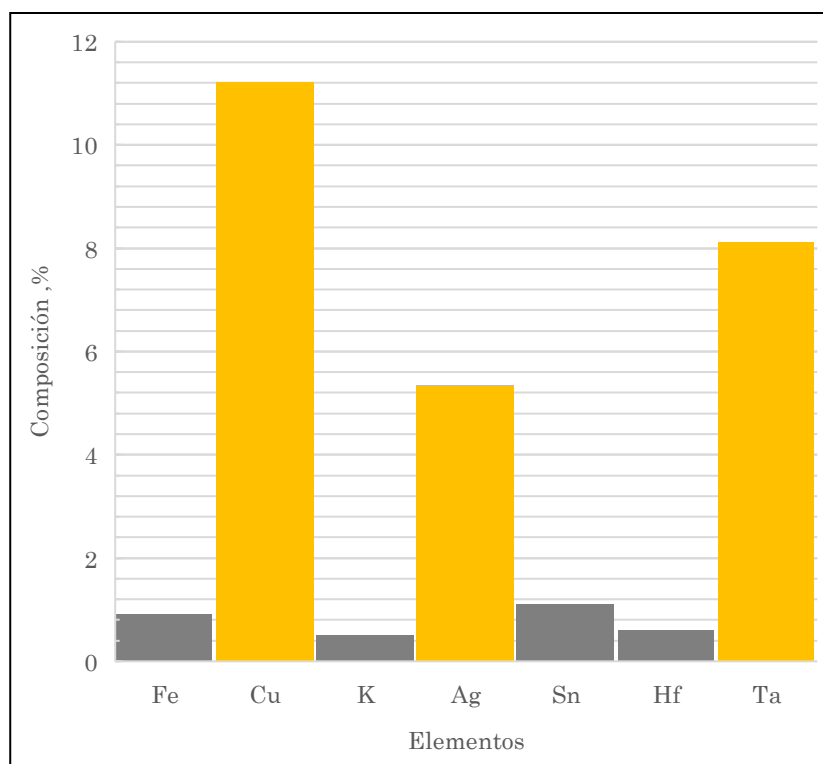


Figura 26 Resultado de análisis FRX para precipitado. Elaboración propia.

La presencia del cobre delata la falta de remoción de este durante la primera etapa de lixiviación; es decir, se debe extraer cerca del 100% de cobre para evitar su precipitación al final del ciclo de procesamiento para la obtención de una sal de plata. Sin embargo, mientras más tiempo se esté removiendo cobre del sistema, una fracción de plata (menor al 12% [42]) también será eliminada del sistema.

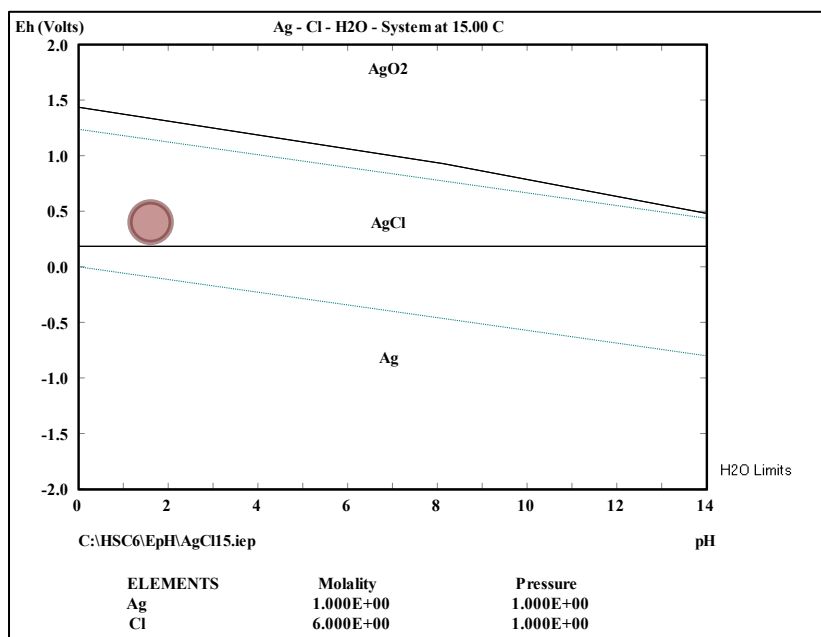


Figura 27 Diagrama Eh-pH sistema Ag-Cl-H₂O a 15 °C. Elaboración propia.

Para comprender la presencia de cobre en el precipitado, se considera que el pH se mantuvo entre 1 y 2 y el potencial redox en la región de estabilidad para la precipitación de plata; sin embargo, no se tuvo en consideración que la especie clorurada del cobre (CuCl) tiende a formarse cuando se trabaja bajo esa condición.

De acuerdo con el diagrama de Pourbaix del sistema Cu-H₂O-Cl (ver Figura 27), entre pH 1 y 2, y en un rango de potencial redox entre 0.2 y 1.35 V tienden a formarse CuCl_(s), Cu²⁺_(ac) y Cu⁰.

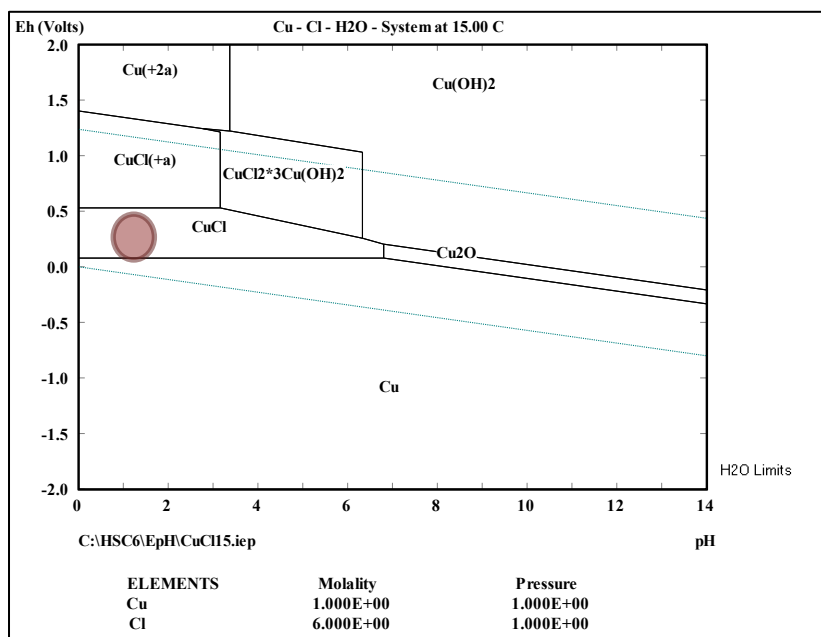


Figura 28 Diagrama Eh-pH sistema Cu-Cl-H₂O a 15 °C. Elaboración propia.

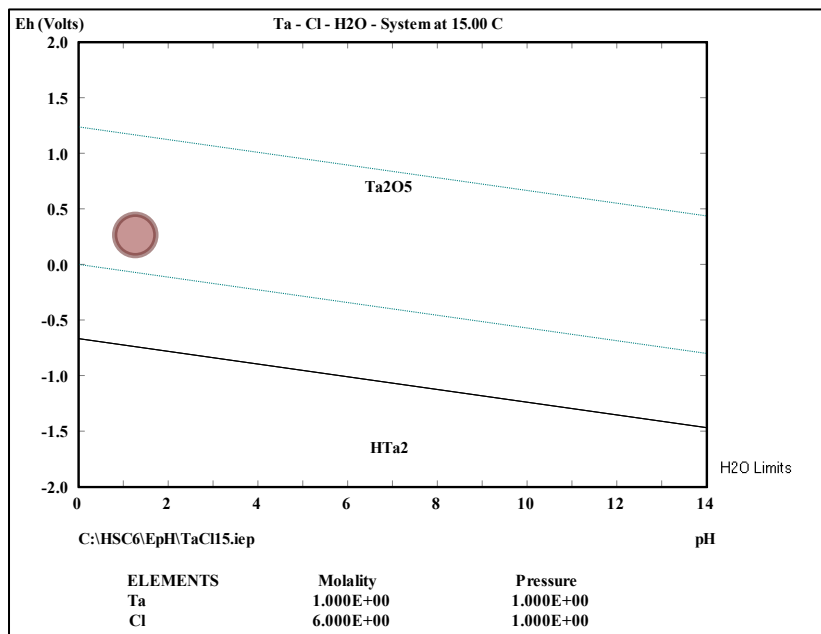
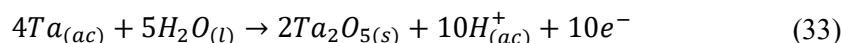


Figura 29 Diagrama Eh-pH sistema Ta-Cl-H₂O a 15 °C. Elaboración propia.

Por otro lado, la presencia de tantalio se explica a través de una mala preparación de muestra sólida para lixiviar, debido a que no se separaron los condensadores electrolíticos de tantalio (ver Anexo 12). Estos componentes se utilizan en dispositivos electrónicos que requieren una capacitancia estable, baja corriente de fuga, entre otras funciones [60]. La figura 30 enseña la fuerte tendencia de este elemento a oxidarse en un entorno acuoso ácido, formándose pentóxido de tantalio (Ta₂O₅).

La Ecuación 33 enseña el mecanismo de formación del pentóxido de tantalio bajo las condiciones de precipitación estudiadas.



El pentóxido de tantalio es un sólido cristalino de apariencia blanca y es altamente cotizado por la industria electrónica debido a su alta resistencia a la corrosión y maleabilidad [61].

6.3. Cementación

La cementación se realizó a 50 °C para asegurar la descomposición del complejo TU-Au durante 1 hora. Este proceso se llevó cabo utilizando aluminio en láminas como agente reductor de oro, esto con el fin de precipitar la mayor cantidad de oro presente en la solución de PLS. Para cuantificar la cantidad de aluminio necesario para reducir el oro en solución, se consideraron las ecuaciones 30, 31 y 32; sin embargo, los resultados arrojaron masas muy pequeñas. Al tratarse de láminas ultrafinas de aluminio, no se pudieron masar de forma exacta en una balanza analítica porque, debido a la ligereza del producto, tendían a pegarse en la espátula o bordes del platillo de la balanza mediante fuerza electrostática. Es por esto que, se optó por agregar alrededor de cinco veces la masa calculada.

Al igual que el caso de la precipitación, también se tuvo que reunir los barros de cementación para reunir una masa de muestra suficiente para ser enviada a análisis. En este caso, se reunieron todos los barros obtenidos del reactor R3. La siguiente tabla, resume las condiciones operacionales de este reactor durante la lixiviación y el pH que se obtuvo luego de extraer la plata presente en el:

Tabla 13 Condiciones operacionales bajo las cuales se generó PLS de reactor 3.

Au				
R	T	pH	Razón	pH después de precipitación
3	25	2	1:3	1.45

En cuanto a los resultados de composición del cemento del reactor R3 (ver Figura 32), se logra identificar que hay predominancia de cobre, plata y tantalio nuevamente; es decir, la presencia de estos elementos implicó una interferencia durante el proceso de reducción de oro debido a la competitividad que presentan esas especies.

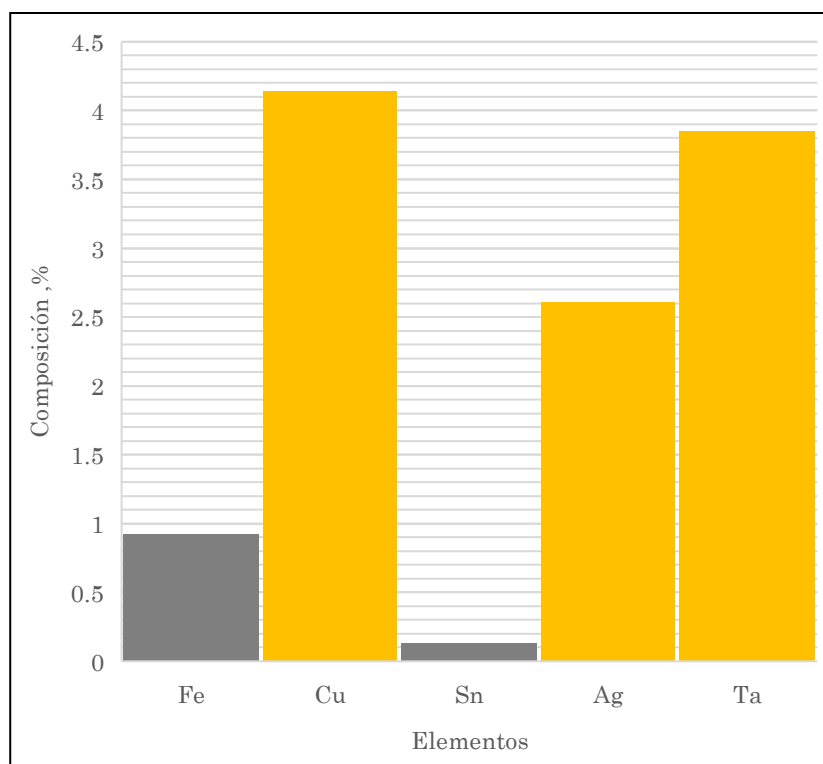


**Figura 30 Composición de cemento de reactores que presentaron un porcentaje de extracción de oro sobre el 70%.
Elaboración propia.**

De acuerdo con el diagrama Eh-pH para el sistema Au-Al-H₂O, la región de estabilidad para la cementación de oro con aluminio es bastante amplia. Sin embargo, este proceso se vio limitado por la cementación del cobre; ya que este, bajo un potencial redox de 0.25 V tiende a cementar también, por lo que el área de estabilidad para la formación de oro metálico se reduce para operar entre 0.5 y 1.2 V.

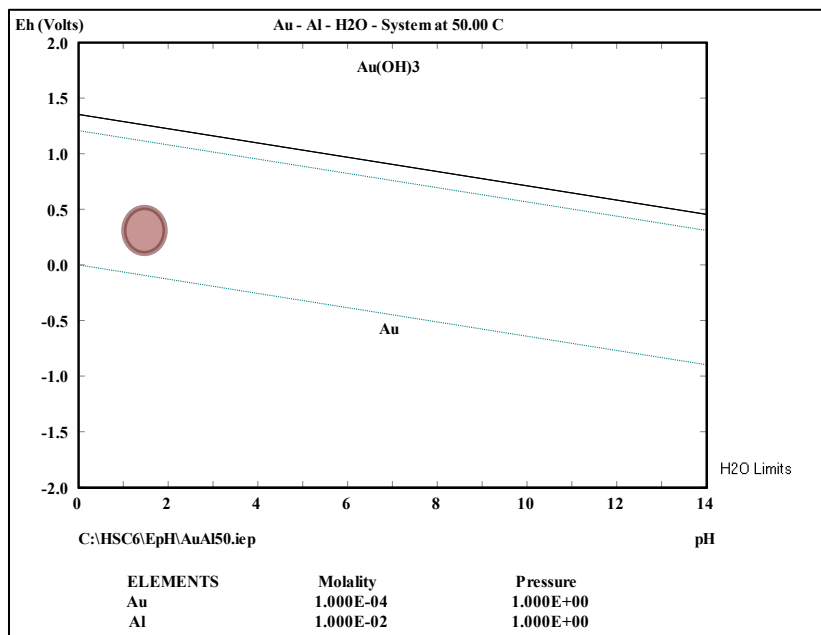


Figura 31 Diagrama Eh-pH de sistema Au-Al-H₂O a 50 °C con la región de estabilidad para la formación de oro metálico indicada con rojo. Elaboración propia.

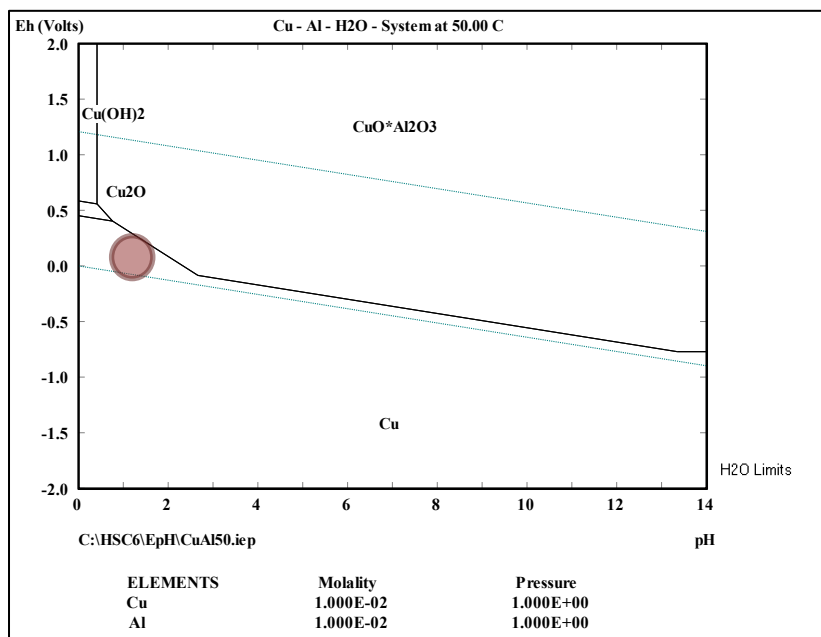


Figura 32 Diagrama Eh-pH de sistema Cu-Al-H₂O a 50 °C. Elaboración propia.

Debido a la alta temperatura de operación, el potencial redox no fue controlado; por ende, hubo precipitación de especies que competían por reducirse en aluminio. Para el caso de la plata y el tantalio

(ver Figuras 33 y 34), trabajar en un rango tan amplio de potencial redox a un pH tan bajo, permitió que esas especies cementaran junto con el oro.

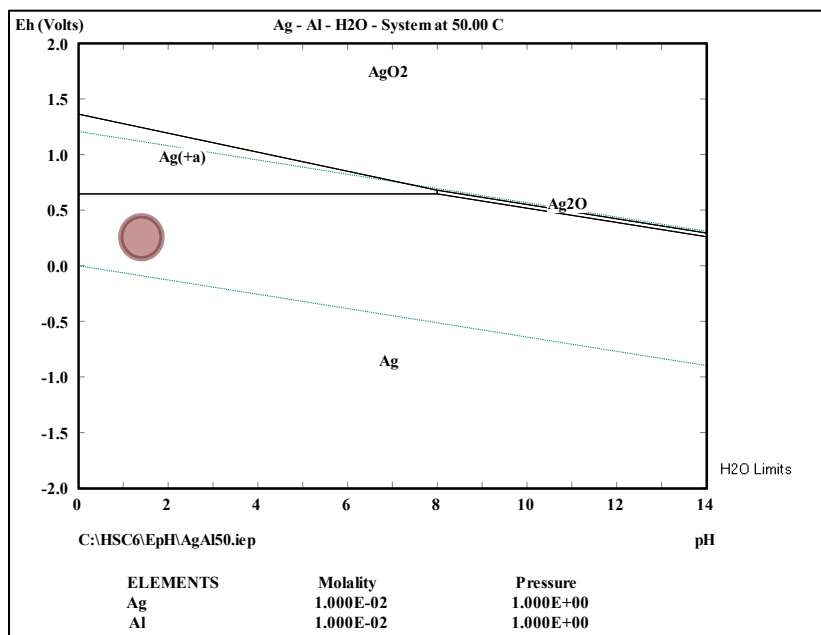


Figura 33 Diagrama Eh-pH de sistema Ag-Al-H₂O a 50 °C. Elaboración propia.

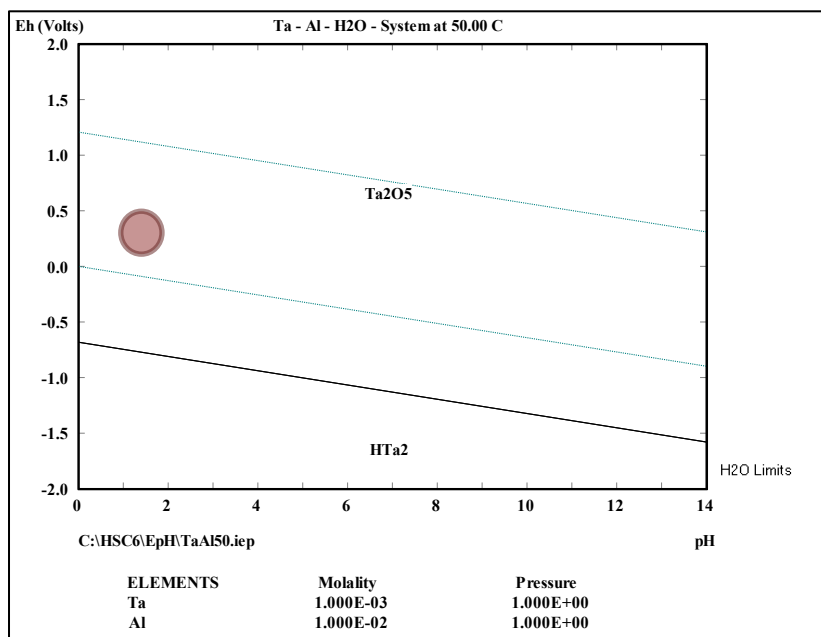


Figura 34 Diagrama Eh-pH de sistema Ta-Al-H₂O a 50 °C. Elaboración propia.

Sin embargo, como la cantidad de oro se encontraba cercano al límite inferior de detección del equipo de FRX, se solicitó un análisis por absorción atómica antes y después de la etapa de cementación;

para cuantificar la cantidad de oro y plata remanente en solución. Estos resultados fueron utilizados para realizar un balance metalúrgico que permitió identificar pérdidas durante el proceso y la distribución de los elementos por etapas.

6.4. Balance

Para identificar la vía de procesamiento que permite un mayor porcentaje de extracción de oro y plata a partir de *e-waste*, se realizaron dos balances metalúrgicos que permiten evidenciar la condición de trabajo óptima que permite una mayor extracción de las especies metálicas deseadas.

Las dos condiciones evaluadas fueron seleccionadas a partir de un mayor porcentaje de extracción de oro y plata en un menor periodo de tiempo (ver Tabla 14).

Tabla 14. Condiciones de lixiviación que presentaron mayor porcentaje de extracción en un período de tiempo más corto.

Reactor	R11	R2
Rec _{max} Au, %	89.0	83.9
Rec _{max} Ag, %	64.4	63.5
tiempo _{extracción} Au, min	120	120
tiempo _{extracción} Ag, min	180	180

Al comparar ambos balances se puede observar que la vía de procesamiento del reactor R11 presenta un mayor porcentaje de pérdida de masa de plata en comparación a la vía de procesamiento del reactor R2, con una diferencia porcentual de un 0.02%. Esto implica un menor porcentaje de recuperación de cloruro de plata en R11 con un 58.9%, a diferencia del R2 que presentó una recuperación del 65.5%; permitiendo así, observar la importancia de ese 0.02% de pérdida durante la etapa de lixiviación II.

Posteriormente, durante la etapa de cementación de oro también se presentó un porcentaje de plata importante en el cemento obtenido. Para ambos reactores hubo un 14.7% de plata, lo que implica contaminación de la muestra sólida obtenida y denota la falta de tiempo de precipitación y mala cuantificación del agente precipitante HCl 1:1.

En cuanto a las pérdidas de oro, estas también ocurren inicialmente durante la etapa de lixiviación II con un 0.01% para ambos reactores. Sin embargo, se observa una diferencia entre ambos reactores durante la etapa de cementación, obteniéndose un 70.3% en R2 y un 71.5% en R11. Esta diferencia se debe a una mayor concentración de iones Au³⁺ durante el proceso en el reactor R11.



Nótese que ambos reactores obtuvieron una baja recuperación de oro en comparación a la de literatura, la cual se encuentra sobre el 90%. Esto se debe a la baja ley de oro en la muestra original al inicio del proceso, lo cual dificultó la extracción de la especie metálica de interés debido a su baja concentración.

Finalmente, a pesar de haber obtenido recuperaciones similares en la etapa de concentración, para el reactor R11 se obtuvo una recuperación global de plata de un 37.3% y de oro de un 63.6% (ver Anexo 13). Por otro lado, las condiciones operacionales del reactor R2 permitieron una recuperación global de plata de un 58.4% y de oro de un 72.5% (ver Anexo 14); por ende, se sugiere considerar el diseño de la vía de procesamiento correspondiente al reactor R2.

7. Conclusiones y Recomendaciones

El presente estudio permitió evaluar diferentes condiciones de operación que permiten recuperar metales preciosos a partir de residuos electrónicos (*WPCBs*) mediante un diseño de una vía hidrometalúrgica sostenible por medio del uso de reactivos como la tiourea y sulfato férrico durante la lixiviación, ácido clorhídrico para la precipitación de cloruro de plata y láminas de aluminio metálico durante la etapa de cementación de oro.

En primera instancia, hubo resultados inesperados que sugieren una preparación de la muestra inicial desordenada. La aparición de tantalio en el precipitado y cemento obtenidos se deben a una reacción secundaria generada durante la lixiviación II. Para evitar este fenómeno que disminuye la pureza de los productos finales, se sugiere que durante el desmontaje de los *WPCBs* se separen los condensadores electrolíticos de tantalio y sean procesados mediante una vía distinta a la del resto de componentes.

Por otro lado, durante la etapa lixiviación II y bajo condiciones óptimas se logra obtener extracciones de oro y plata superiores al 90% y 80% respectivamente. Los parámetros operacionales analizados fueron pH, temperatura y razón Fe^{3+}/TU , y la condición óptima identificada fue la de pH 1 con razón Fe^{3+}/TU 1:3 a 25 °C, la que presentó una recuperación de oro de un 83.9% en 120 minutos y una extracción de plata de un 63.5% en 180 minutos. Si bien estos valores no son los mayores porcentajes de extracción obtenidos, esta condición es la que presentó mayor cinética de lixiviación a temperatura ambiente, lo que se puede traducir en gastos operacionales menores en comparación a lixiviar durante largos períodos de tiempo a 35 °C.

Dentro de los desafíos operacionales de esta etapa se encuentra la estabilidad de la solución lixivante debido a su degradación luego de un tiempo prolongado. Esto se reflejó en la aparición de precipitados amarillos ricos en azufre y estaño, y clarificación de la solución después de 5 horas aproximadamente; lo que implica la necesidad de disminuir los tiempos de lixiviación o generar condiciones óptimas de almacenamiento de la solución lixivante para así evitar su descomposición.

Otro obstáculo identificado durante la lixiviación II, es la diferencia entre las cinéticas de disolución de los metales, siendo la del oro siempre la más rápida en comparación a la de la plata. Es por esto que se sugiere que se realicen lixivaciones fraccionadas: la primera, para extraer oro en 120 minutos o menos; y la segunda, para extraer la plata remanente en el ripio en 180 minutos o más.

La presencia de cobre durante la etapa de lixiviación, al igual que el tantalio, también presentó una interferencia durante la formación de los complejos de los metales preciosos con la tiourea debido a



la generación de reacciones parásitas. Para este caso, se recomienda realizar dos etapas de lixiviación I con el fin de eliminar la mayor cantidad de cobre posible, intentando lograr un 100% de la remoción de esta especie. Sin embargo, debido a la pérdida de plata durante esta etapa de lixiviación, también se sugiere diseñar una vía de procesamiento para recuperar esa plata perdida.

Ahora bien, las etapas de precipitación y cementación también presentaron desafíos importantes debido a las bajas concentraciones de las especies de interés, a la generación de reacciones secundarias y a la calidad del agente cementante.

En cuanto al último desafío mencionado, se observó que, a pesar de la afinidad que tiene el oro con el aluminio durante el proceso de cementación, la silicona que le proporciona flexibilidad a las láminas de aluminio comercial redujo la eficiencia del proceso a través de la limitación del contacto entre los cationes de oro y la superficie del aluminio metálico, reduciendo así, la recuperación de la especie de interés.

Es por esto que se recomienda emplear polvos de aluminio, los cuales, debido a su menor tamaño y mayor grado de pureza, harán contacto con mayor facilidad con el oro, permitiendo así extraer una mayor cantidad del metal de interés.

Sin embargo, a pesar de estos desafíos durante la etapa de concentración, se logró extraer un precipitado de cloruro de plata con un 66.8% de plata en 20 minutos, y un cemento con un 85.8% de oro en 60 minutos.

Finalmente, mediante el proceso propuesto, se obtuvo una recuperación global de plata y oro fue de un 58.4% y 72.5% respectivamente, cifras que pueden ascender a 81.3% y 97.2% respectivamente, si es que se consideran los flujos de recirculación propuestos (ver flechas segmentadas celestes en Anexo 14).

En conclusión, si bien el proceso presenta potencial para su empleo en la industria debido a su bajo costo operacional, se requiere un mejor control de las condiciones operacionales para maximizar la eficiencia y selectividad de los metales de interés en cada etapa del proceso. Además, de observar y destacar oportunidades de mejora a lo largo de la vía operacional propuesta, se recomienda que, para futuras investigaciones, se profundice en la etapa de concentración considerando las sugerencias mencionadas anteriormente.



8. Referencias Bibliográficas

- [1] C. P. Baldé *et al.*, *The Global E-Waste Monitor 2024*. 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.itu.int/itu-d/sites/environment>.
- [2] Science Media Centre, “Los residuos electrónicos generados en 2022 aumentaron”. Accedido: 30 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://sciencemediacentre.es/reacciones-los-residuos-electronicos-generados-en-todo-el-mundo-en-2022-aumentaron-un-82-en>
- [3] Organización de las Naciones Unidas, “La humanidad generó 62 millones de toneladas de desechos electrónicos en 2022 | Noticias ONU”. Accedido: 26 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://news.un.org/es/story/2024/03/1528476>
- [4] Pub Chem, “[Amino-(diaminomethylideneamino)methylidene]-propylazanium | C₅H₁₃N₅ | CID 132274389 - PubChem”. Accedido: 30 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/132274389>
- [5] K. L. Dionisio *et al.*, “Data Descriptor: The Chemical and Products Database, a resource for exposure-relevant data on chemicals in consumer products”, *Sci Data*, vol. 5, jul. 2018, doi: 10.1038/SDATA.2018.125.
- [6] Pub Chem, “Mercury | Hg | CID 23931 - PubChem”. Accedido: 30 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/23931>
- [7] “El pentóxido de tántalo en la electrónica: Un ingrediente clave para la miniaturización”. Accedido: 22 de enero de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.samaterials.es/tantalum-pentoxide-in-electronics.html>
- [8] “Tantalum capacitor powder - H.C. Starck”. Accedido: 22 de enero de 2025. [En línea]. Disponible en: https://web.archive.org/web/20170103003411/https://www.hcstarck.com/tantalum_capacitor_powder
- [9] P. Andres y Z. Sanchez, “FUNDAMENTAL STUDY OF THE CHEMICAL STABILITY AND OXIDATION OF THIOUREA IN ACIDIC FERRIC MEDIA”.
- [10] Geneva Bonn, “The Global E-waste Monitor 2024 - E-Waste Monitor”, United Nations Institute for Training and Research. Accedido: 30 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://ewastemonitor.info/the-global-e-waste-monitor-2024/>
- [11] Ministerio del Medio Ambiente, “Ley Chile - Ley 20920 - Biblioteca del Congreso Nacional”, Biblioteca del Congreso Nacional de Chile. Accedido: 30 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.bcn.cl/leychile/navegar?idNorma=1090894>



- [12] J. Flores, “La basura electrónica y su peligro para el medio ambiente”, National Geographic. Accedido: 30 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.nationalgeographic.com.es/mundo-ng/peligros-basura-electronica_13239
- [13] C. E. Aristizábal-Alzate, J. L. González-Manosalva, y A. F. Vargas, “Revalorización de residuos de equipos eléctricos y electrónicos en Colombia: una alternativa para la obtención de metales preciosos y metales para la industria”, *TecnoLógicas*, vol. 24, n° 51, p. e1740, abr. 2021, doi: 10.22430/22565337.1740.
- [14] M. Belén y A. Candel, “Gestión de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE): Reciclaje y movimiento transfronterizo Naila López Llorens”, 2018.
- [15] Pub Chem, “Cyanide ion | CN- | CID 5975 - PubChem”. Accedido: 30 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5975>
- [16] Revista Minería Chilena, “Un método sin cianuro que promete revolucionar | Mch”. Accedido: 30 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.mch.cl/negocios-industria/un-metodo-sin-cianuro-que-promete-revolucionar/>
- [17] Pub Chem, “Thiourea | H₂NCSNH₂ | CID 2723790 - PubChem”. Accedido: 30 de mayo de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/2723790>
- [18] M. Carrillo, J. Delgado, y E. Córdoba, “LIXIVIACIÓN CON TIOUREA DE DOS MINERALES AUROARGENTÍFEROS SANTANDEREANOS”, 2014.
- [19] Jaime Arriazu, “BASURA ELECTRÓNICA (E-WASTE) QUE ES? - ReciRAEE”. Accedido: 16 de octubre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://recirae.com/basura-electronica-e-waste-que-es/>
- [20] A. Trivedi, A. Vishwakarma, B. Saawarn, B. Mahanty, y S. Hait, “Fungal biotechnology for urban mining of metals from waste printed circuit boards: A review”, *J Environ Manage*, vol. 323, p. 116133, 2022, doi: 10.1016/j.jenvman.2022.116133.
- [21] “¿Qué es una PCB o Placa de Circuito Impreso? | Altium”. Accedido: 16 de octubre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://resources.altium.com/es/p/what-is-a-pcb>
- [22] M. Zanetta, “Recuperación selectiva de cobre a partir del reciclaje de WPCBs mediante ruta hidrometalúrgica: lixiviación en medio citrato y peróxido de hidrógeno, extracción por solventes en medio citrato, re-extracción y electro-obtención en medio sulfato”, 2023. [En línea]. Disponible en: <https://hdl.handle.net/11673/56612>
- [23] A. Ferrer, “Intoxicación por metales - Metal poisoning”, *Unidad de Toxicología Clínica Hospital Clínico Universitario San Juan Bosco*, 2003.
- [24] N. Iglesias-González *et al.*, “The BRISA process as a path for efficient copper recovery from waste PCBs”, *Hydrometallurgy*, vol. 205, nov. 2021, doi: 10.1016/j.hydromet.2021.105750.
- [25] F. Cucchiella, I. D’adamo, S. C. L. Koh, y P. Rosa, “Recycling of WEEEs: An economic assessment of present and future e-waste streams”, 2015, doi: 10.1016/j.rser.2015.06.010.



- [26] C. Roth, “Ficha de datos de seguridad: Plomo”, 2018, Accedido: 17 de octubre de 2024. [En línea]. Disponible en: www.carlroth.de
- [27] E. Inzulza, “Estudio del proceso de lixiviación de metales escasos y valiosos de residuos electrónicos POR”, Concepción, sep. 2023.
- [28] ThermoFisher Scientific, “Ficha de datos de seguridad: Cadmio”, oct. 2023.
- [29] Carl Roth, “Ficha de seguridad: Antimonio”, 2016.
- [30] E. Hsu, K. Barmak, A. C. West, y A. H. A. Park, “Advancements in the treatment and processing of electronic waste with sustainability: A review of metal extraction and recovery technologies”, 2019, *Royal Society of Chemistry*. doi: 10.1039/c8gc03688h.
- [31] Q. Tan, L. Liu, M. Yu, y J. Li, “An innovative method of recycling metals in printed circuit board (PCB) using solutions from PCB production”, *J Hazard Mater*, vol. 390, may 2020, doi: 10.1016/j.jhazmat.2019.121892.
- [32] Scheugenpflug, “Protección perfecta de circuitos impresos”. Accedido: 17 de octubre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.scheugenpflug-dispensing.com/es/aplicaciones/dosificacion-y-encapsulado/sellar-revestimiento-de-circuitos-impresos>
- [33] J. Senophiyah-Mary, R. Loganath, y T. Meenambal, “A novel method for the removal of epoxy coating from waste printed circuit board”, *Waste Management and Research*, vol. 36, n° 7, pp. 645–652, jul. 2018, doi: 10.1177/0734242x18782392.
- [34] B. Ravi, P. Duraisamy, y T. Marimuthu, “A novel approach to epoxy coating removal from Waste Printed Circuit Boards by solvent stripping using NaOH under autoclaving condition”, 2021, doi: 10.1016/j.clema.2021.100015.
- [35] S. Escárate, “Estudios de la minería urbana, perspectivas y desafíos futuros para Chile”, *Universidad Andrés Bello*, 2018.
- [36] S. P. Tembhare, B. A. Bhanvase, D. P. Barai, y S. J. Dhoble, “E-waste recycling practices: a review on environmental concerns, remediation and technological developments with a focus on printed circuit boards”, 1 de julio de 2022, *Springer Science and Business Media B.V.* doi: 10.1007/s10668-021-01819-w.
- [37] A. Akcil, C. Erust, C. S. ekhar Gahan, M. Ozgun, M. Sahin, y A. Tuncuk, “Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants--A review”, 1 de noviembre de 2015. doi: 10.1016/j.wasman.2015.01.017.
- [38] E. Ma, “Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgy”, en *Electronic Waste Management and Treatment Technology*, Elsevier, 2019, pp. 247–267. doi: 10.1016/B978-0-12-816190-6.00011-X.
- [39] “Procesos típicos de reciclaje de residuos electrónicos mediante pirometalurgia”. Accedido: 22 de diciembre de 2024. [En línea]. Disponible en:



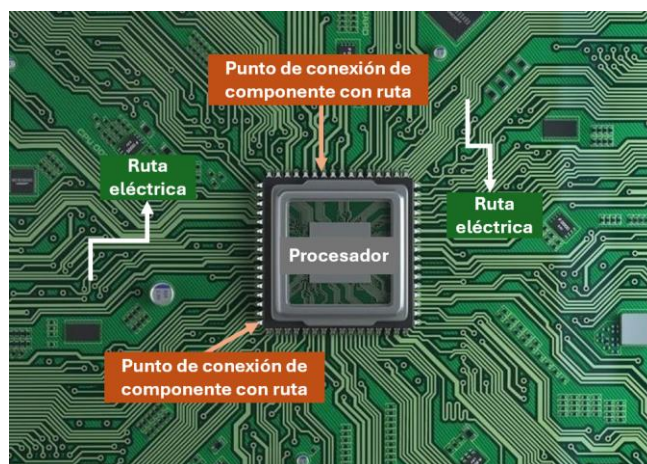
<https://www.futurelearn.com/info/courses/ewaste-and-battery-recycling-technology-design-challenges/0/steps/292808>

- [40] L. Jing-ying, X. Xiu-li, y L. Wen-quan, “Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones”, *Waste Management*, vol. 32, n° 6, pp. 1209–1212, jun. 2012, doi: 10.1016/j.wasman.2012.01.026.
- [41] N. Ricardo Rojas Reyes, “RECUPERACIÓN DE ORO Y PLATA DESDE RESIDUOS FERRÍTICOS MEDIANTE CIANURACIÓN”.
- [42] “Revista Institucional de Ciencias, Tecnología e Innovación Investig@ UMSA - RECUPERACIÓN DE ORO Y PLATA POR EL PROCESO ELECTROLITICO TIPO ZADRA”. Accedido: 26 de diciembre de 2024. [En línea]. Disponible en: http://revistasbolivianas.umsa.bo/scielo.php?script=sci_arttext&pid=S2220-71392010000100004&lng=es&nrm=iso
- [43] “Química de la cianuración del oro y la plata - 911Metallurgist”. Accedido: 26 de diciembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://www.911metallurgist.com/blog/chemistry-gold-silver-cyanidation/>
- [44] “Cyanide ion | CN- | CID 5975 - PubChem”. Accedido: 26 de diciembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/5975>
- [45] H. Li, J. Eksteen, y E. Oraby, “Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review”, 1 de diciembre de 2018, *Elsevier B.V.* doi: 10.1016/j.resconrec.2018.08.007.
- [46] “Cyanamide | H₂NCN | CID 9864 - PubChem”. Accedido: 28 de diciembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/9864>
- [47] “Disulfidodicarbamidine | C₂H₆N₄S₂ | CID 26923 - PubChem”. Accedido: 28 de diciembre de 2024. [En línea]. Disponible en: <https://pubchem.ncbi.nlm.nih.gov/compound/Formamidine-disulfide>
- [48] A. Behnamfard, M. M. Salarirad, y F. Veglio, “Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation”, *Waste Management*, vol. 33, n° 11, pp. 2354–2363, nov. 2013, doi: 10.1016/j.wasman.2013.07.017.
- [49] D. A. Ray, M. Baniasadi, J. E. Graves, A. Greenwood, y S. Farnaud, “Thiourea Leaching: An Update on a Sustainable Approach for Gold Recovery from E-waste”, 1 de junio de 2022, *Springer Science and Business Media Deutschland GmbH*. doi: 10.1007/s40831-022-00499-8.
- [50] “Estabilidad de la tiourea en el proceso de lixiviación ácida - YouTube”. Accedido: 28 de diciembre de 2024. [En línea]. Disponible en: https://www.youtube.com/watch?v=HEVPQRcmWt0&t=2137s&ab_channel=IQM-SemanadelQu%C3%ADmico



- [51] S. H. Chang y S. F. A. Halim, “Recovery of precious metals from discarded mobile phones by thiourea leaching”, en *Materials Science Forum*, Trans Tech Publications Ltd, 2019, pp. 112–116. doi: 10.4028/www.scientific.net/MSF.962.112.
- [52] F. De *et al.*, “UNIVERSIDAD NACIONAL DE INGENIERÍA INGENIERO QUÍMICO PRESENTADO POR”, 2010.
- [53] G. Deschênes, “INVESTIGATION ON THE POTENTIAL TECHNIQUES TO RECOVER GOLD FROM THIOUREA SOLUTION”, en *Proceedings of the Metallurgical Society of the Canadian Institute of Mining and Metallurgy*, Elsevier, 1987, pp. 359–377. doi: 10.1016/b978-0-08-035882-6.50040-6.
- [54] Á. DE Académica Materiales Y Metalurgia, “UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA ‘CINÉTICA DE LA REACCIÓN DE PRECIPITACIÓN DE PLATA COMPLEJADA CON TIOSULFATOS’ TESIS QUE PARA OBTENER EL TÍTULO DE INGENIERO MINERO METALURGICO PRESENTA ANGEL CUSTODIO TAPIA GONZÁLEZ”, 2007.
- [55] A. Atluri y V. Prasad, “Recovery of gold and silver from ammoniacal thiosulfate solutions containing copper by resin ion exchange method Item Type text; Thesis-Reproduction (electronic)”. [En línea]. Disponible en: <http://hdl.handle.net/10150/276566>
- [56] E. Guzmán Y Valle *et al.*, “UNIVERSIDAD NACIONAL DE EDUCACIÓN”, 2022.
- [57] Á. DE Académica Materiales Y Metalurgia, G. Juárez López, y I. Rivera Landero Francisco Patino Cardona, “UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL ESTADO DE HIDALGO INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA "CINÉTICA DE PRECIPITACIÓN DE PLATA Y ORO EN", 2007.
- [58] “KPS”.
- [59] “Principio de Le Châtelier - Qué es, importancia, aplicaciones, en la biología y teoría”. Accedido: 6 de enero de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://definicion.de/principio-de-le-chatelier/>
- [60] H. Young Lee, S. Gyu Kim, y J. O. Kee, “CEMENTATION BEHAVIOR OF GOLD AND SILVER ONTO Zn, Al, AND Fe POWDERS FROM ACID THIOUREA SOLUTIONS”, 1997.
- [61] “BNT Chemicals | Tin Catalysts & Stabilizers”. Accedido: 21 de enero de 2025. [En línea]. Disponible en: <https://www.bnt-chemicals.com/expertise/tin-catalysts-stabilizers>

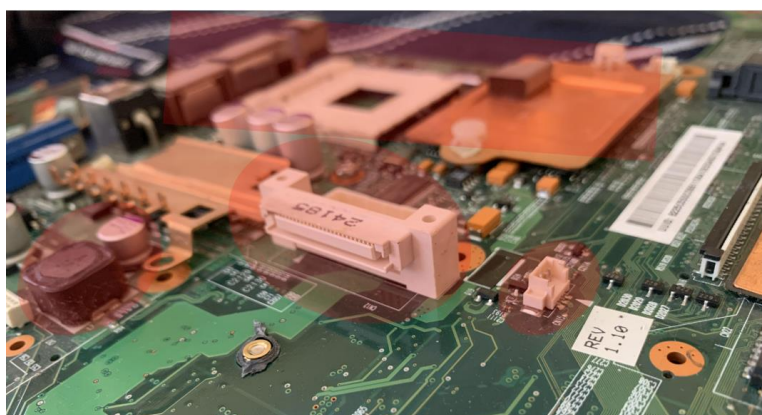
9. Anexos



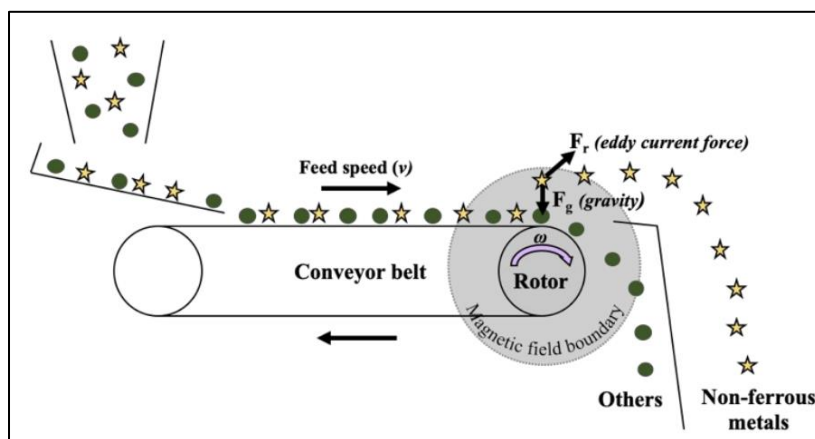
Anexo 1 Superficie de una placa de circuito impreso. Elaboración propia.

Products	Weight (kg)	AS IS (kt)	TO BE (kt)	Δ change
LCD notebooks	3.5	80	97	21%
LED notebooks	3.5	22	45	105%
CRT TVs	25	85	67	-21%
LCD TVs	10	35	399	1040%
LED TVs	10	10	504	4940%
CRT monitors	16	340	133	-61%
LCD monitors	5	155	194	25%
LED monitors	5	43	244	467%
Cell phones	0.08	11.5	5.2	-55%
Smart phones	0.12	19	39	105%
PV panels	80	8.3	10	20%
HDDs	0.58	32	52	63%
SSDs	0.4	0.4	6	1400%
Tablets	0.5	4.9	10	104%

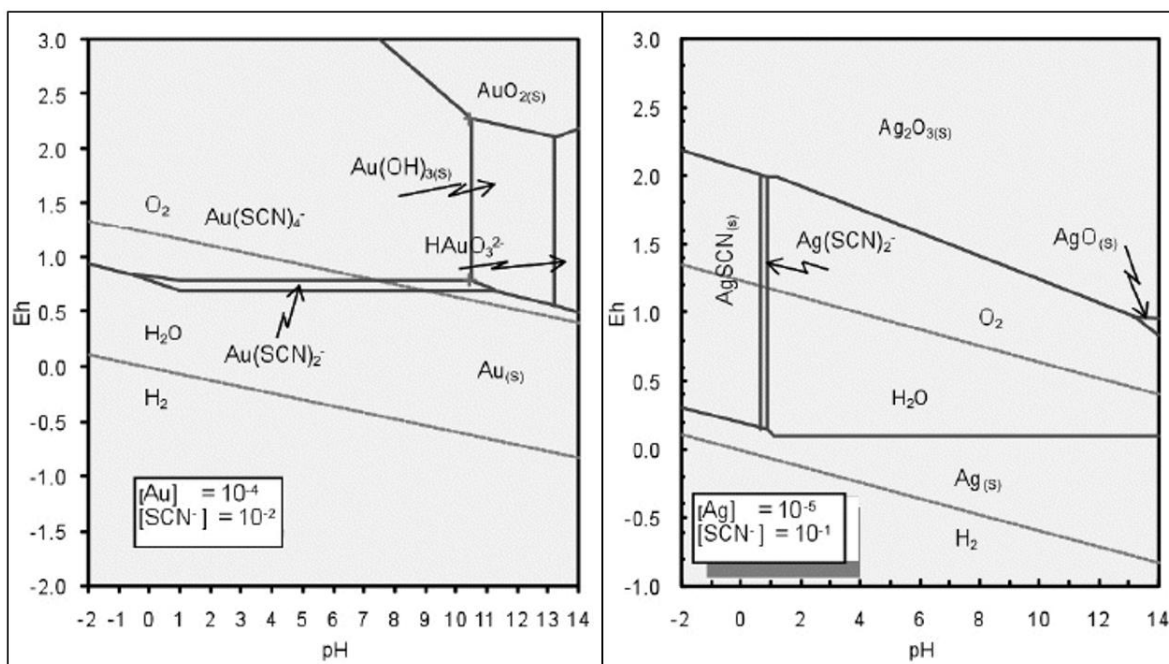
Anexo 2 Volúmenes de cada tipo de e-waste considerados para análisis económico de su reciclaje. Extraído de [34].



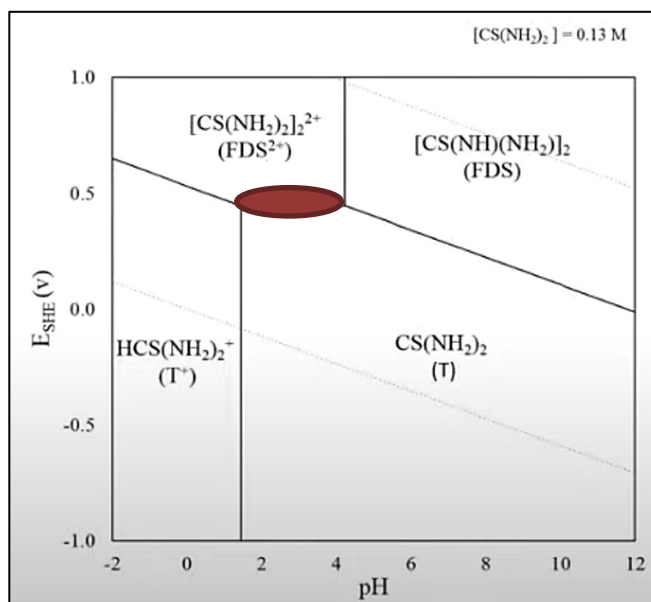
Anexo 3 Componentes a eliminar en la etapa de desmontaje (en rojo). Elaboración propia.



Anexo 4 Esquema de un tambor magnético de baja intensidad. Extraído de [27].



Anexo 5 Diagramas Eh-pH de sistemas Au-SCN-H₂O y Ag-SCN-H₂O. Extraído de [39].



Anexo 6 Diagrama de estabilidad de la tiourea durante la lixiviación ácida. Zona roja: generación de par redox Fe^{3+} y Fe^{2+} . Extraído de [47].

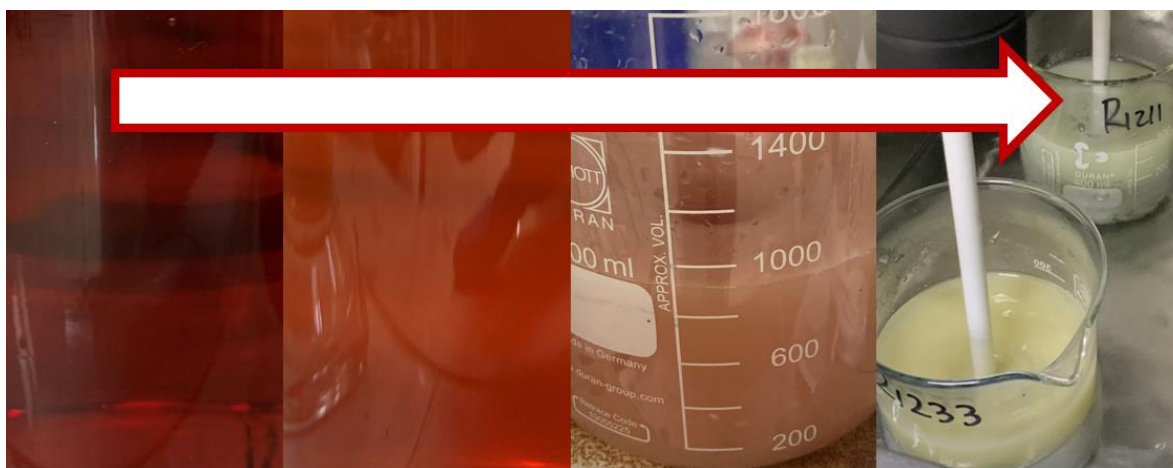


Anexo 7 Montaje para Lixiviación I y Lixiviación II. Elaboración propia.

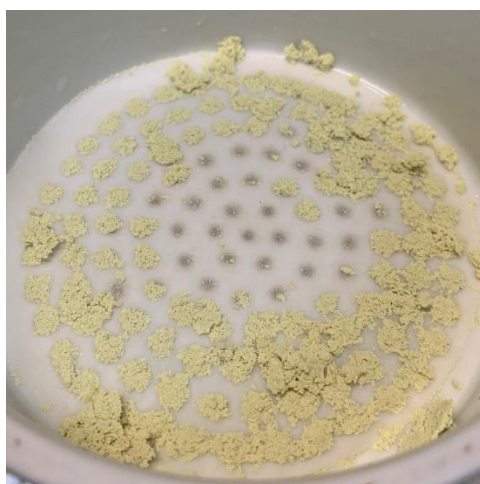


PROMEDIO				
Elementos	Min	%	Max	+/- [*4]
Mn	0.00	0.00	1.50	0.15
Fe	2.00	0.65	4.00	0.13
Ni	4.00	0.22	5.50	0.07
Cu	75.00	24.91	99.00	0.43
Zn	0.00	0.00	0.30	0.07
Sn	0.00	5.09	0.20	0.13
K	0.00	0.00	0.00	1.72
Ca	0.00	6.33	0.00	2.74
Ti	0.00	0.01	0.00	0.51
V	0.00	0.27	0.00	0.20
Cr	0.00	0.00	0.00	0.18
Co	0.00	0.00	0.00	0.05
As	0.00	0.04	0.00	0.03
Se	0.00	0.00	0.00	0.00
Rb	0.00	0.21	0.00	0.02
Sr	0.00	0.02	0.00	0.00
Y	0.00	0.00	0.00	0.01
Zr	0.00	0.00	0.00	0.00
Nb	0.00	0.00	0.00	0.00
Mo	0.00	0.00	0.00	0.01
Pd	0.00	0.00	0.00	0.00
Ag	0.00	0.35	0.00	0.07
Cd	0.00	0.00	0.00	0.04
Sb	0.00	0.00	0.00	0.01
Ba	0.00	0.14	0.00	0.03
La	0.00	0.00	0.00	0.08
Ce	0.00	0.00	0.00	0.11
W	0.00	0.00	0.00	0.76
Pt	0.00	0.00	0.00	0.03
Au	0.00	0.00	0.00	0.00
Hg	0.00	0.00	0.00	0.09
Tl	0.00	0.00	0.00	0.00
Pb	0.00	0.33	0.00	0.05
Bi	0.00	0.15	0.00	0.03
Th	0.00	0.00	0.00	0.01
U	0.00	0.00	0.00	0.02

Anexo 8 Resultado de análisis FRX de muestra inicial de *e-waste*. Adaptado de resultados de FRX.



Anexo 9 Transición del color de solución lixivante durante lixiviación de *e-waste*.

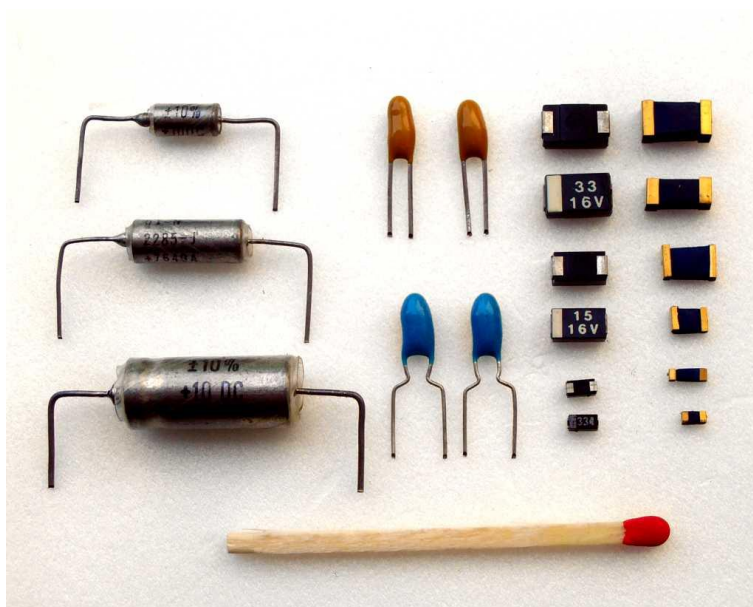


Anexo 10 Precipitado producto de la descomposición de la solución lixivante.

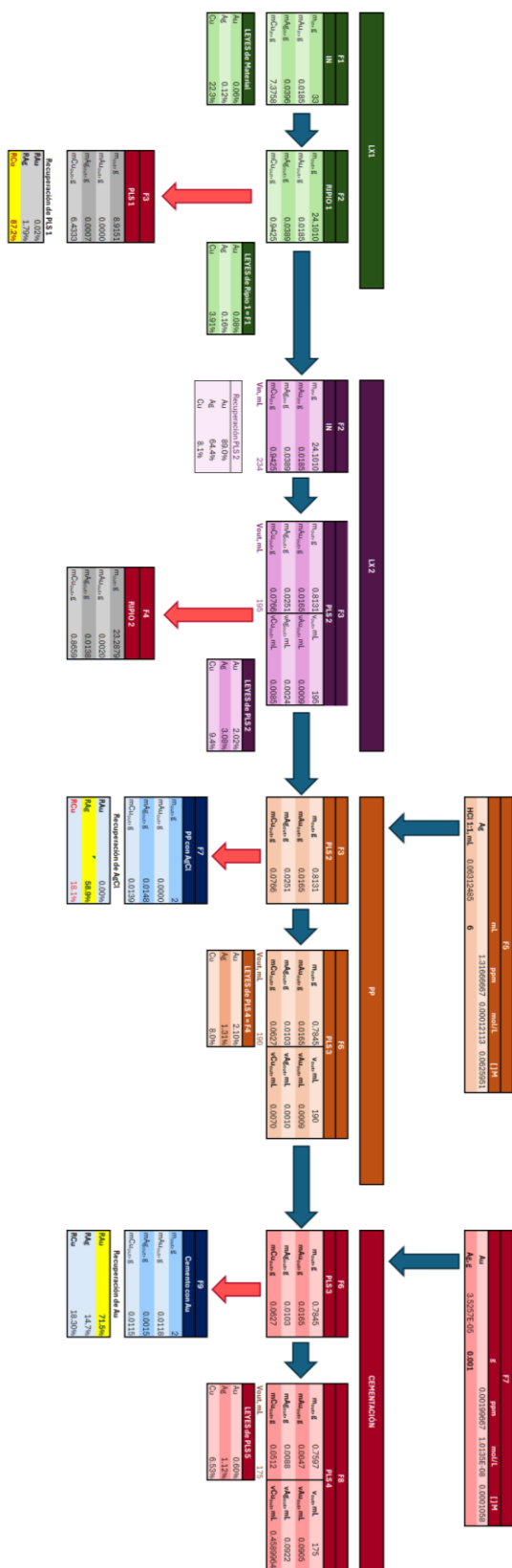
<i>Reactor</i>	HCl 1:1, mL	<i>Reactor</i>	HCl 1:1, mL	<i>Reactor</i>	HCl 1:1, mL	<i>Reactor</i>	HCl 1:1, mL
11	2.72	51	8.43	81	7.03	111	7.63
12	6.64	52	10.04	82	7.43	112	6.65
13	2.72	53	8.83	83	7.15	113	2.72
21	1.35	61	3.64	91	9.64	121	3.85
22	2.45	62	7.23	92	9.25	122	8.83
23	1.51	63	3.25	93	9.24	123	5.44
31	3.90	71	8.43	101	3.60		
32	9.53	72	7.39	102	3.90		
33	2.31	73	7.07	103	4.23		



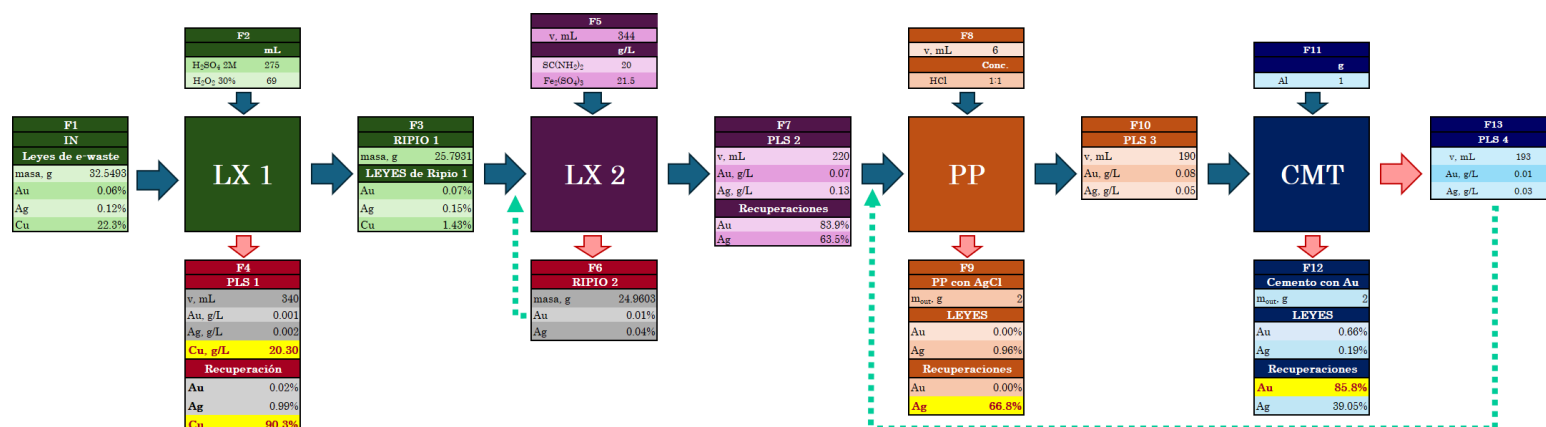
Anexo 11 Volúmenes de HCl 1:1 necesarios para reaccionar con los iones de plata presentes en solución.



Anexo 12 Condensadores electrolíticos de tantalio.



Anexo 13 Balance reactor R11.



Anexo 14 Balance reactor R2 sin considerar recirculaciones.