

**Diseño de un proceso de recuperación de metales preciosos a partir de residuos de placas
electrónicas de celulares**

Diego Oswaldo Pérez Acevedo

Trabajo de investigación para optar al título de Magister en Ingeniería Ambiental

Directores:

Julio Elías Pedraza

Mg En Ingeniería Civil de Minas.

Julio Andrés Pedraza Avella

Dr En Química.

Universidad Industrial de Santander

Facultad de Ingenierías Físicoquímicas

Escuela de Ingeniería Química

Maestría en Ingeniería Ambiental

Bucaramanga

2019

Contenido

	Pág.
Introducción	14
1. Objetivos	19
1.1 Objetivo General.....	19
1.2 Objetivos Específicos.....	19
2. Marco Teórico.....	20
2.1 Estado del Arte.....	20
2.2 Fundamentos teóricos	35
3. Metodología Experimental.....	46
3.1 Material de experimentación.....	46
3.1.1 Preparación del material (corte, molienda, clasificación granulométrica).	47
3.1.2 Composición química elemental.....	48
3.1.3 Análisis morfológico de las muestras.	49
3.2 Estudio de Lixiviación	49
3.2.1 Disolución de cobre y plata.....	49
3.2.2 Disolución de plata y oro.	51
3.2.3 Filtración y lavado de los residuos sólidos.	52
3.3 Estudio de precipitación.....	53
3.3.1 Precipitación de cobre.....	53

3.3.2 Precipitación de oro y plata.....	54
4. Resultados y Discusión.....	55
4.1 Caracterización del material de experimentación.....	55
4.1.1 Clasificación granulométrica.	55
4.1.2 Composición química elemental.....	56
4.1.3 Análisis morfológico de las muestras.	58
4.2 Estudio de lixiviación.....	59
4.2.1 Disolución de cobre y plata.....	60
4.2.2 Disolución de plata y oro.	67
4.2.3 Filtración y lavado de los residuos sólidos.	71
4.2.4 Estudio de la disolución de oro y plata con tiosulfato de amonio, empleando soluciones de lavado proveniente de la primera disolución ácida.....	77
4.3 Estudio de precipitación.....	85
4.3.1 Precipitación de cobre.....	85
4.3.2 Precipitación de oro y plata.....	87
4.3.2 Estudio de la precipitación de oro y plata en función del tiempo.....	89
4.4 Propuesta de un diagrama de flujo para la recuperación de cobre, plata y oro contenidos en tarjetas electrónicas de celulares.....	91
5. Conclusiones.....	93
6. Recomendaciones.....	94
Referencias Bibliográficas.....	96
Apéndices.....	103

Lista de Tablas

	Pág.
Tabla 1. Estimación de teléfonos móviles descartados por año en Colombia y variables consideradas para la estimación.....	25
Tabla 2. Concentración de diferentes metales presentes en diferentes tipos de placas electrónicas.	27
Tabla 3. Resultados de estudios respecto a la lixiviación con Tiosulfato.....	32
Tabla 4. Resultados de estudios respecto a la lixiviación con tiourea.	33
Tabla 5. Resultados de estudios respecto a la lixiviación con otros agentes.	34
Tabla 6. Diseño experimental para la precipitación de oro y plata utilizando Boro hidruro de sodio (NaBH ₄), meta bisulfito de sodio (Na ₂ S ₂ O ₅) y ácido cítrico (C ₆ H ₈ O ₇) como agentes reductores.....	55
Tabla 7. Análisis comparativo de las dos técnicas analíticas(FRX y AA) sobre las muestras de tarjetas electrónicas trituradas.....	58
Tabla 8. Leyes calculadas por medio de solución en agua regia de 1 gr de muestra en (relación sólido líquido 1/20) para cada metal.....	62
Tabla 9. Determinación de la composición por medio de disolución con agua regia de 1 gr de muestra compuesta por un 80% de tamaños pasantes malla #100 y 20% del resto de tamaños (D80 #100).....	63
Tabla 10. Extracción de cobre por lavado del residuo sólido de la primera lixiviación ácida. ...	72

Tabla 11. Cobre extraído con diferentes volúmenes de agua de lavado de los residuos sólidos de la primera lixiviación ácida.....	73
Tabla 12. Resultados de disolución de Cu después de una doble disolución ácida.....	84
Tabla 13. Resultados de disolución de Ag en todo el proceso.....	84
Tabla 14. Resultados de disolución de Au en todo el proceso.....	84
Tabla 15. Porcentajes de disolución de Fe durante todo el proceso.	85
Tabla 16. Pérdidas de masa en cada disolución.	85

Lista de Figuras

	Pág.
<i>Figura 1.</i> Número de unidades y masa de teléfonos móviles descartados en Colombia.....	23
<i>Figura 2.</i> Diagrama de flujo del proceso típico de reciclaje de RAEE. Se muestran el momento en que los procesos se dividen en los dos grupos generales de tratamiento de las placas electrónicas para extraer y obtener los metales preciosos.	30
<i>Figura 3.</i> Diagrama Eh-pH del sistema Cu-S-H ₂ O a 25 °C usando Cu(Cobre) como el elemento principal. Las molaridades de Cu y HS ⁻ son 10 mMol/kg H ₂ O.....	37
<i>Figura 4.</i> Modelo del mecanismo de la reacción electro-catalítica de disolución de oro con tiosulfato en solución amoniacal catalizado por Cu (II)	38
<i>Figura 5.</i> Diagrama Eh-pH del sistema: (a) Cu-NH ₃ -S ₂ O ₃ ²⁻ y (b) Au-NH ₃ -S ₂ O ₃ ⁽⁻²⁾ a 25 °C (0.0005 M Au; 0.1 M S ₂ O ₃ ²⁻ ; 0.1 M NH ₃ /NH ₄ ; 0.0005 M Cu).	40
<i>Figura 6.</i> Esquema general de la metodología experimental.	46
<i>Figura 7.</i> Material de experimentación. Al lado izquierdo, algunos residuos de celulares de diferentes marcas, tecnologías y año de fabricación que fueron utilizados, y al lado derecho, tarjetas electrónicas extraídas.	47
<i>Figura 8.</i> Montaje para la electrodeposición de cobre en licores de la primera lixiviación.....	54
<i>Figura 9.</i> Distribución granulométrica de las muestras de tarjetas molidas.....	56
<i>Figura 10.</i> Distribución de metales en las fracciones granulométricas para (a) oro y plata y (b) cobre, en las muestras trituradas.	57

Figura 11. Resumen de los resultados obtenidos del análisis por SEM-EDS. 59

Figura 12. Disolución de cobre en dos etapas ácidas. 60

Figura 13. Disolución de plata(a) y oro (b) en 3 etapas, 2 ácidas y una con tiosulfato de amonio.
..... 61

Figura 14. Disolución de cobre en relación lixivante 1/10 g/ml (a) y 1/15 g/ml (b). 65

Figura 15. Mayor disolución de cobre, obtenida con una relación lixivante 1/20 (g/ml). 66

Figura 16. Disolución de plata con soluciones ácidas en dos etapas de lixiviación. 67

Figura 17. Disolución de oro y plata como función, (a) tiempo disolución, (b) concentración de tiosulfato. 69

Figura 18. Segunda etapa de disolución de oro y plata con tiosulfato como función del tiempo.70

Figura 19. Porcentaje de líquido retenido en los residuos sólidos de lixiviación. 71

Figura 20. Extracción de cobre y plata en licor de primera lixiviación ácida y en sus soluciones de lavado, (a) cobre, (b) plata. 74

Figura 21. Extracción de plata en licor de segunda lixiviación ácida y en sus soluciones de lavado. 75

Figura 22. Extracción de oro y plata en licor de primera lixiviación con tiosulfato y en sus soluciones de lavado, (a) oro, (b) plata. 77

Figura 23. Disolución total de oro y plata empleando soluciones de lavado proveniente de la primera disolución ácida., (a) oro, (b) plata. 79

Figura 24. Ensayos preliminares de estabilidad en un contenedor plástico. A la derecha se puede observar cómo fue derretido el contenedor por el incremento de la temperatura. 80

Figura 25. Segundo montaje para una muestra preliminar, donde la dosificación de peróxido de hidrogeno se realizó controladamente. 81

Figura 26. Montaje final elegido, en el cual se controla la temperatura del sistema por medio del baño termostataado para impedir el derrame de la solución..... 82

Figura 27. Disminución de la concentración de Cu Vs Tiempo de electrodeposición. 86

Figura 28. Electrodeposición del cobre disuelto en los licores de la primera lixiviación ácida. (a) Pocos minutos después de iniciada la reacción; (b) 48 horas después de iniciada la reacción.... 87

Figura 29. Reducción de oro y plata con NaBH_4 en el licor de la disolución con tiosulfato en función de la concentración. 88

Figura 30. Reducción de oro y plata con NaBH_4 en el licor de la disolución con tiosulfato en función de la concentración. 88

Figura 31. Reducción de oro y plata con $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ en el licor de la disolución con tiosulfato en función de la concentración. 89

Figura 32. Velocidad de Reducción de oro y plata con NaBH_4 (10 g/L) a 2 horas..... 90

Figura 33. Velocidad de Reducción de oro y plata con Na_2SO_5 (10 g/L) a 2 horas 90

Figura 34. Velocidad de Reducción de oro y plata con $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (10 g/L) a 2 horas 91

Figura 35. Propuesta del diagrama de flujo del proceso global. 92

Lista de Apéndices

	Pág.
Apéndice A. Especificaciones del reactivo.....	103
Apéndice B. Principales equipos utilizados.....	104
Apéndice C. Material clasificado en fracciones	105
Apéndice D. Micrografías sem y espectros eds de la muestra.....	106
Apéndice E. Resultados de fluorescencia de rayos x.....	108
Apéndice F. Resultados de difracción de rayos x (drx).....	109
Apéndice G. Datos de los ensayos de precipitación de oro y plata.	114
Apéndice H. Tabla de resultados de pruebas de disolución ácida.	118

Resumen

TÍTULO: DISEÑO DE UN PROCESO DE RECUPERACIÓN DE METALES PRECIOSOS A PARTIR DE RESIDUOS DE PLACAS ELECTRÓNICAS DE CELULARES*

AUTOR: DIEGO OSWALDO PÉREZ ACEVEDO**

PALABRAS CLAVE: DESECHO CELULAR, PROCESO HIDROMETALÚRGICO, LIXIVIACIÓN.

En el presente trabajo de investigación se estudió un proceso de recuperación de oro, plata y cobre en residuos de tarjetas electrónicas de celulares de diferentes marcas y años de fabricación. El trabajo tuvo como alcance la caracterización de los residuos por Espectroscopia de absorción atómica, Difracción de rayos X y Microscopia electrónica de barrido; molienda, clasificación y caracterización granulométrica; estudios de lixiviación (disolución, filtración y lavados de residuos sólidos) de 3 etapas, dos etapas ácidas de una mezcla de ácido sulfúrico y peróxido de hidrogeno para disolver el cobre y parte de la plata, y una tercera lixiviación con tiosulfato de amonio para disolver el oro y el resto plata; y por último, estudios de precipitación de cobre por electrodeposición y de oro y plata mediante precipitación química con borohidruro de sodio (NaBH_4), metabisulfito de sodio (Na_2SO_5) y ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$).

Se estudiaron las variables de mayor interés en los procesos de lixiviación obteniendo finalmente un proceso que logra disolver el 99,9% del cobre y el 73% de la plata, con una relación sólido/solución 1/20 (g/mL), solución de ácido sulfúrico 2,5 M, 20% en volumen de peróxido de hidrógeno al 35,0% y con 3 horas de disolución con agitación constante, y en una tercera etapa, disoluciones del 95% para el oro y 77% para la plata, utilizando solución de tiosulfato de amonio 0.4 M, cobre (II) 20 mM, cantidades suficientes de amoníaco para ajustar a 10,5 el pH, relación sólido/solución 1/20 y 4 horas de reacción como mejores condiciones.

Por medio de la lixiviación y la electrodeposición se logró exitosamente una recuperación total del 98,6 % de Cu, y mediante precipitación química, hasta 96% para el oro y 99,51% de Ag con NaBH_4 con una concentración de 10g/L como el mejor agente precipitante.

Finalmente, se propuso un diagrama de flujo de todo el proceso global.

* Trabajo de grado

** Facultad de fisicoquímicas. Escuela de ingeniería química. Director: Julio Elías Pedraza; Codirector: Julio Andrés Pedraza

Abstract

TITLE: DESIGN OF A PROCESS OF RECOVERY OF PRECIOUS METALS FROM RESIDUES OF ELECTRONIC CELL PLATES*

AUTOR: Diego Oswaldo Pérez Acevedo**

KEYWORDS: CELLULAR WASTE, HYDROMETALLURGICAL PROCESS, LEACHING.

In the present research work, a gold, silver and copper recovery process was studied in recycling cell phones of different brands and years of manufacture. The work had the scope of the characterization of the waste by Atomic Absorption Spectroscopy, X-ray Diffraction and Scanning Electron Microscopy; grinding, classification and granulometric characterization; Leaching Studies (Dissolution, Filtration and Solid Waste Washes) of 3 Stages, Two Acid Stages of A Mixture of Sulfuric Acid and Hydrogen Peroxide to Dissolve Copper and Part of Silver, and A Third Leach with Ammonium Thiosulfate to Dissolve the gold and the rest silver; And finally, studies of precipitation of copper by electrodeposition and gold and silver By chemical precipitation with sodium borohydride (NaBH₄), sodium metabisulfite (Na₂SO₅) and citric acid (C₆H₈O₇).

The variables of greatest interest in the data acquisition processes are studied, 99.9% copper and 73% silver, with a solid ratio / solution 1/20 (g / ml), sulfuric acid solution 2 , 5 M, 20% by volume of hydrogen at 35.0% and with 3 hours of dissolution with constant agitation, and in a third stage, solutions of 95% for gold and 77% for silver, using thiosulfate solution 0.4 M ammonium, 20 mM copper (II), sufficient amounts of ammonia to adjust to pH 10.5, solid ratio / 1/20 solution and 4 hours of reaction as best conditions.

By means of leaching and electrodeposition a total recovery of 98.6% of Cu was successfully achieved, and through the new chemistry, up to 96% for gold and 99.51% of Ag with NaBH₄ with a concentration of 10g / L as the best precipitating agent. Finally, a flow chart of the entire global process was proposed.

* Degree Paper

** Faculty of physicochemical. School of chemical engineering. Director: Julio Elías Pedraza; Co-director: Julio Andrés Pedraza

Introducción

En términos generales, los residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) son hoy de enorme preocupación en el mundo. Con la disminución del ciclo de vida de la mayoría de los dispositivos electrónicos y la falta de disponibilidad de las tecnologías de reciclaje adecuados se espera que se generen enormes cantidades de RAEE en los próximos años. Las amenazas ambientales de actividades informales de reciclaje y disposición final inadecuada como lo son la disposición en relleno sanitario, la incineración de los residuos electrónicos o la extracción de metales preciosos en las tarjetas electrónicas con procesos químicos sin ningún control ambiental sobre lixiviados y vapores, son de grave afectación para la atmósfera, los sistemas acuáticos y terrestres (Lineamientos Técnicos para el Manejo de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos. 2010)

La basura electrónica es uno de los residuos de mayor crecimiento en el mundo, pasando de 19,5 millones de toneladas producidas en 1990 a 57,4 millones de toneladas producidas en 2010 [Huisman, 2012, citado por Step, 2014]. En ese sentido, en el año 2008 la basura electrónica de los teléfonos móviles estimada en China fue de 77 millones de unidades [Yu et al, 2010] y 19.500 toneladas para 2010 en Estados Unidos [USEPA, 2011].

Los Aparatos Eléctricos y Electrónicos (AEE) son productos muy complejos que generalmente incluyen numerosas partes y componentes: piezas metálicas y plásticas, carcasas de plástico, vidrios, madera o metal, componentes complejos como las tarjetas de circuitos impresos, tubos de rayos catódicos, pantallas de cristal líquido, cables, baterías, motores, diversos fluidos,

contrapesos de hormigón, cartuchos de impresión, etc. Estas piezas y componentes están fabricados en materiales muy diversos y de diferente naturaleza. La proporción de cada uno de estos materiales dependerá del tipo de aparato en cuestión. Los AEE de naturaleza tecnológica o de telecomunicaciones pueden llegar a contener más de 60 elementos diferentes. En el caso de un teléfono móvil, (donde los metales representan en promedio el 23 % de su peso) se puede contar con la presencia de 40 de los metales recogidos en el sistema periódico: cobre, estaño, metales especiales como el cobalto, indio y antimonio, y metales preciosos como plata, oro, titanio o paladio. Muchos de estos aparatos tecnológicos contienen tierras raras que son responsables del funcionamiento de muchas de sus aplicaciones. La mezcla de estos materiales, muchos de estos en concentraciones muy superiores a las halladas en los minerales (sus fuentes naturales) les confiere un alto potencial de impacto ambiental y a su vez, una pérdida para la economía de todos estos materiales si no son reciclados, con el agravante de hacer que recursos que puedan considerarse hoy renovables, puedan llegar a no considerarse así para las futuras generaciones debido a su pérdida por la dispersión alrededor de todo el planeta en pequeñas cantidades contenidas en los residuos, sin la posibilidad viable de recuperarlos.

Para evitar que estos materiales se dispersen es necesario no solamente trabajar en el desarrollo de tecnologías de reciclaje, si no en instrumentos jurídicos y educativos que reglamenten la responsabilidad de recuperación a los productores y distribuidores de los aparatos, que con apoyo de los gobiernos y sus instituciones, faciliten a la comunidad la separación en la fuente y recolección mediante logísticas viables. A nivel internacional esto ha tenido sus principales avances, desde el enfoque de la economía circular, en la Comisión Europea al Parlamento al Consejo, al Comité Económico y Social Europea y al Comité de las regiones «Hacia una economía circular; un programa de cero residuos para Europa». La Comisión Europea, COM (2014) 398

final, de julio de 2014 [Real Decreto 110 UE, de 20 de febrero, sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, 2015].

No obstante, las tecnologías de reciclaje deben enfocarse también hacia procesos lo menos contaminantes posibles, incluyendo procesos de separación eficientes de separación de las fracciones peligrosas e inprovechables de los metales valorizables hasta su refinación, así como un manejo adecuado de los residuos contaminantes de los mismos procesos de reciclaje (vapores y lixiviados).

Entre los elementos contaminantes se encuentran el cadmio, mercurio, plomo, arsénico, fósforo, aceites peligrosos, y gases que agotan la capa de ozono o que afectan al calentamiento global como los clorofluorocarburos, hidrofluorocarburos, o hidrofluorocarburos, estos últimos, cuya emisión debe controlarse especialmente, se encuentran presentes en los circuitos de refrigeración y en las espumas aislantes de los aparatos de intercambio de temperatura [*Real Decreto 110 UE, de 20 de febrero, sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. 2015*].

Desde inicios de la década del 2000, surge en Europa el principio político de la Responsabilidad Extendida del Productor (REP), el cual promueve la reducción de los impactos ambientales de sistemas de productos durante el ciclo de vida completo mediante la extensión de las responsabilidades del fabricante de un producto hacía varias etapas del ciclo de vida del mismo, en especial hacia la retoma, el reciclaje y la disposición final. La REP se implementa a través de una combinación de instrumentos políticos administrativos, económicos e informativos [T. Lindqvist, 2000]

De acuerdo con lo anterior, las políticas gubernamentales sobre REP hacen del ambiente una prioridad en las distintas fases del ciclo de vida de productos y servicios, obligando a las empresas a pensar en lo que ocurre fuera de sus instalaciones. Esto conlleva al productor a un análisis

minucioso de lo que sus actividades implican hacia arriba y hacia abajo de la cadena productiva y pensar en las acciones correctivas para mitigar los impactos perjudiciales

Producto de estas políticas y de programas de cooperación de Europa para países en desarrollo, se realizó un estudio para Colombia en el año 2008 por el Instituto Federal Suizo de la Prueba e Investigación de Materiales y Tecnologías (EMPA). Este estudio estimó una generación de residuos de 140.000 Y 18.000 toneladas de PC's y CELULARES respectivamente para el año 2014; 100.000 DE EQUIPOS DE AUDIO, 88.000 DE EQUIPOS DE VIDEO Y 80.000 DE TELEVISORES, 40.000 de lavadoras y 20.000 de neveras aproximadamente para el año 2018. Aproximadamente el 55% de la masa se halla en las empresas. Santander aporta aproximadamente el 9 % de este flujo de residuos [Ott, 2008].

Producto de dicho estudio, desde el año 2010 se estableció en Colombia la REP solo para un grupo de RAEE a saber: los computadores con algunos de sus periféricos (impresoras, teclados y mouse), las bombillas fluorescentes, las pilas las llantas y las baterías de plomo-ácido para vehículos, regulados con las Resoluciones: 1512, 1511, 1297, 1457 y 0372 respectivamente.

No es sino hasta el año 2013 que se aprueba la ley 1672 que regula de manera integral todos los tipos de RAEE en una sola ley basada en la REP, sin embargo todavía no se encuentra reglamentada.

El presente trabajo se enfoca en los residuos de tarjetas electrónicas contenidas en teléfonos celulares, uno de los AEE de consumo masivo y de mayor crecimiento a nivel mundial, así como uno de los más concentrados en metales.

El presente trabajo logró sentar las bases de un proceso hidrometalúrgico para el tratamiento y/o reciclaje de residuos de tarjetas electrónicas de celulares, enfocándose concretamente en el oro, plata y cobre contenidos en estos residuos y los cuales representan los elementos de principal valor,

que económicamente puedan llegar a viabilizar el proceso integral de tratamiento del residuo cubriendo los costos del proceso más los costos del manejo ambiental de los mismos residuos producidos de la mejor manera. Pensando en estos últimos costos, para el proceso de disolución de plata y oro se estudió el uso de tiosulfato de amonio, como un agente oxidante menos contaminante en comparación con los tradicionales métodos.

En este trabajo se estudió la escalabilidad de un proceso hidrometalúrgico de recuperación de elementos de alto valor contenidos específicamente oro, plata y cobre. Este proceso consiste de dos disoluciones consecutivas con ácido sulfúrico con peróxido de hidrogeno para la disolución de la mayoría de metales y una tercera lixiviación en medio básico con tiosulfato como agente lixivante para la disolución de oro y plata. Sobre los licores de estas disoluciones se estudiaron agentes precipitantes para la obtención de los metales en su estado elemental.

El alcance de este trabajo involucró el estudio de composición de las tarjetas electrónicas, tanto su caracterización total como en diferentes granulometrías después de un proceso de trituración y molienda; el proceso de lixiviación (disolución, filtración y lavado) a diferentes cantidades de muestra (1gr, 5 gr y 80 gr); y el proceso de precipitación de oro, plata y cobre, los dos primeros, por medio de precipitación química y el último por medio de electrodeposición.

El presente trabajo de investigación contó con la colaboración de dos practicantes, estudiantes de pregrado de ingeniería química de la misma institución

1. Objetivos

1.1 Objetivo General

Diseñar un proceso integral de recuperación de Au, Ag y Cu contenidos en residuos de placas electrónicas de celulares, rentable y que implique menores impactos ambientales en comparación a métodos existentes.

1.2 Objetivos Específicos

- Establecer el método de lixiviación y las condiciones de operación más apropiadas teniendo en cuenta aspectos técnicos, económicos y ambientales.
- Establecer el método de recuperación y las condiciones de operación más apropiadas teniendo en cuenta aspectos técnicos, económicos y ambientales.

2. Marco Teórico

2.1 Estado del Arte

- **Generalidades y proyecciones de la generación de residuos de celulares en Colombia.**

En un mundo globalizado y en una era de las telecomunicaciones, la telefonía móvil como componente de las tecnologías de información y las comunicaciones (tic), influyen en el desarrollo y crecimiento económico de un país [Waverman et al, 2005]. De esa manera, el teléfono móvil es usado como una herramienta para lograr una mejor conexión entre las personas y su entorno.

Considerando lo anterior, las tecnologías de la información y las comunicaciones (tic) han tenido una mayor demanda por parte de la población mundial, incrementándose la cantidad de suscriptores de telefonía móvil de 11 millones en 1990, 300 millones para 1998 [Itu, 1999] a 7,37 billones en 2016 [Itu, 2016^a]. En Colombia, desde que la telefonía móvil entró en operación, se reportan 2.256.801 suscriptores para el año 2000, 29.762.715, para el 2006 y 57.327.470 para el 2015 [Itu, 2016^b].

Según GSMA Intelligence², para fines de 2014 Colombia contaba con más de 25 millones de suscriptores únicos y más de 50 millones de conexiones móviles totales, lo que lo convierte en el cuarto país de la región detrás de Brasil, México y Argentina. Teniendo en cuenta que, según *StEP Initiative* y el Instituto Tecnológico de Massachusetts (MIT), la obsolescencia de los artefactos ocurren entre el tercer y el quinto año de uso, los teléfonos móviles seguirán aportando significativamente al flujo de RAEE, no tanto en peso neto, pero sí en cantidades.

Actualmente, en Colombia rige la Ley 1672 de “Gestión de los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos” aprobada en 2013. El proceso de reglamentación aún está en marcha y se espera que concluya este año. La norma incluye el concepto de Responsabilidad Extendida al Productor o REP, que como se dijo anteriormente, es un concepto heredado de leyes europeas que clasifica a ciertos actores como productores de Artefactos Eléctricos y Electrónicos o AEE y los responsabiliza de las acciones de post-consumo. Sucede que en Colombia, como en el resto de América Latina, los fabricantes no cuentan con una presencia local importante como en otras regiones del planeta. Por lo tanto, en muchos casos son los operadores móviles los responsables de colocar los teléfonos celulares en el mercado y por ende quedan categorizados como productores de AEE.

Colombia fue caso de estudio de diversos reportes de la Swiss State Secretariat for Economic Affairs (SECO) y la Swiss Federal Laboratories for Materials Science and Technology (EMPA) sobre la Gestión de RAEE lo que culminó en una colaboración que se extendió durante cinco años (Colombia - Swiss e-Waste Programme). Entre otros temas los informes resaltan la existencia de un sector informal de gestión RAEE en el país. Si bien esto ha cambiado en los últimos años, un cierto grado de informalidad persiste en Colombia al igual que en otros países de la región.

Según Karjaluoto et al, (2005) hay siete factores que influyen la adquisición de teléfonos móviles, siendo estos los servicios innovadores, multimedia, diseño, marca y propiedades básicas, influencia externa (opiniones de amigos, el vendedor y empleados), precio y confiabilidad. Los primeros dos factores son los aspectos más importantes que influyen la decisión de compra, mientras que los problemas técnicos son la primera razón para cambiar el teléfono móvil. Por lo tanto, las empresas fabricantes de teléfonos móviles mejoran continuamente las tecnologías de los dispositivos. Como resultado, se incrementan las ventas de teléfonos móviles, siendo su vida útil

entre 12 y 24 meses, aun cuando los dispositivos podrían estar en servicio por los siguientes 10 años [Huang et al, 2008, citado por Paiano et al, 2013]. En consecuencia, la producción de residuos electrónicos se incrementa, desperdiciando los materiales contenidos y aumentando los impactos ambientales negativos por inadecuada gestión de tales residuos [Ott, 2008].

La mayoría de las investigaciones sobre los impactos ambientales de los teléfonos móviles se enfocan en estimar la cantidad de residuos en unidades descartadas y masa total, considerando variables como el tiempo de vida útil, cantidad de ventas de dispositivos y número de líneas celulares por año en el país de estudio [USEPA, 2011; Lee et al, 2012]. También, se ha estudiado el consumo energético de los teléfonos móviles a través de su ciclo de vida, teniendo en cuenta las etapas de extracción, fabricación y especialmente la etapa de uso [Yu et al, 2010; Paiano et al, 2013; Suckling y lee, 2015]. Asimismo, en algunas investigaciones se ha usado el software Simapro para cuantificar los principales impactos de la etapa de extracción y fabricación de los teléfonos móviles [Suckling y lee, 2015; Yu et al, 2010]. Para determinar el tiempo de vida de un teléfono móvil, se ha considerado el contexto de cada país donde el estudio se desarrolla [Yu et al, 2010; USEPA, 2011; Paiano et al, 2013].

Entre los principales factores que promueven la adquisición de teléfonos móviles, señalados por Paiano et al. (2013), se consideran: los incrementos en las adquisiciones de teléfonos móviles, incentivado por las innovaciones en los dispositivos, la reducción en los precios de los teléfonos móviles, las estrategias de mercadeo de los operadores móviles y las condiciones de mercado para facilitar su adquisición, con lo cual el tiempo de vida útil promedio de un teléfono móvil se disminuye y puede variar de acuerdo al contexto de cada país. En ese sentido, la agencia de protección ambiental de estados unidos (USEPA por sus siglas en inglés) estimó que al cabo de dos años el 20% de los teléfonos móviles han sido descartados, luego de cinco años un 90% son

descartados y después de 10 años la totalidad de los mismos han llegado a su fin de vida útil (USEPA, 2011).

Según Ott (2008) y en otros recientes estudios para Colombia [Alejandro Ruiz et al, 2016] se destaca que el tiempo de renovación del teléfono móvil del usuario colombiano es de dos años en promedio. En la figura 1 se observa el comportamiento de las variables: celulares importados, celulares descartados, masa de celulares descartados por año y masa de celulares cuya disposición final se realizó como residuos sólidos ordinarios, utilizando un peso promedio por unidad de 125 gramos como lo sugiere Yu et al. (2010), encontrando una estimación de 12.677,3 toneladas entre los años 1994 y 2015.

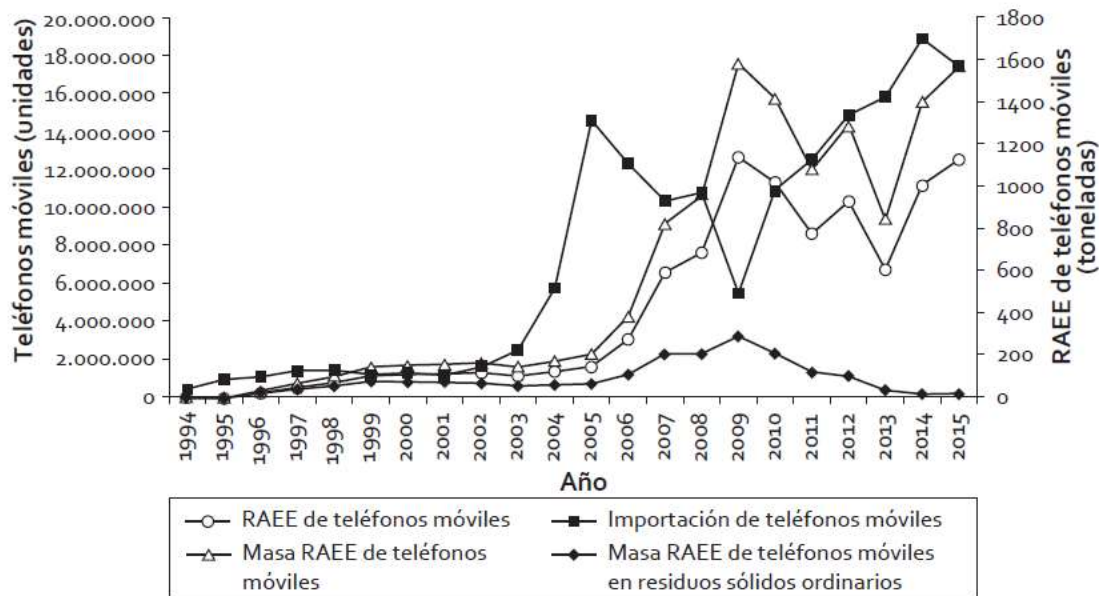


Figura 1. Número de unidades y masa de teléfonos móviles descartados en Colombia. Adaptado de Ruiz A. et al, “Factores influyentes en la generación de residuos de teléfonos móviles, Caso Colombia, Grupo de Investigación Agua y Desarrollo Sostenible, Universidad Central. Bogotá, Colombia, 2016.

Se destaca que la preferencia del consumidor por depositar el dispositivo en desuso en lugares de adecuada gestión ambiental en lugar de hacerlo en los residuos domiciliarios ha aumentado, además del aumento de teléfonos guardados para usarlos en caso de que el principal se averíe, se pierda o sea hurtado. El aumento de celulares que son donados es otro aspecto a destacar.

En contraparte, la proporción de usuarios que deciden vender su móvil se ha considerablemente. Éste fenómeno podría deberse a la rápida pérdida de valor de los teléfonos celulares, causado por un mercado dinámico que continuamente ofrece innovaciones a los usuarios, rezagando tecnológicamente los dispositivos vendidos anteriormente [Paiano et al, 2013].

Desde el año 2014, se ha puesto en marcha el programa buy-back, con el cual los usuarios entregan su teléfono móvil usado para su disposición final y reciben a cambio una compensación [Román, 2015] generalmente usada como parte de pago para un celular nuevo. Esto explica el cambio encontrado en el reúso que los consumidores (Figura 1 y Tabla 1).

Tabla 1.

Estimación de teléfonos móviles descartados por año en Colombia y variables consideradas para la estimación.

Año	RAEE de celulares ¹	Importación de celulares ²	Porcentaje de celulares de segunda mano ³	Masa de RAEE de celulares (toneladas) ⁴	Porcentaje de celulares en relleno sanitario ⁵	Masa de RAEE de celulares en relleno sanitario ⁶
1994		482.103	40,5	0	71	0
1995		979.403	42,8	0	67,5	0
1996	286.851	1.123.968	45	35,9	64	22,9
1997	560.708	1.442.082	47,3	70,1	60,5	42,4
1998	813.434	1.461.902	49,5	101,7	57	58
1999	1.179.393	1.238.629	51,8	147,4	53,5	78,9
2000	1.244.046	1.323.146	54	155,5	50	77,8
2001	1.279.022	1.205.367	56,3	159,9	46,5	74,3
2002	1.332.288	1.625.346	58,5	166,5	43	71,6
2003	1.168.339	2.513.364	60,8	146	39,5	57,7
2004	1.389.017	5.760.144	63	173,6	36	62,5
2005	1.664.514	14.545.769	65,3	208,1	32,5	67,6
2006	3.082.081	12.272.829	67,5	385,3	29	111,7
2007	6.581.523	10.324.134	69,8	822,7	25,5	209,8
2008	7.617.560	10.763.773	72	952,2	22	209,5
2009	12.614.165	5.490.092	74,3	1576,8	18,5	291,7
2010	11.298.016	10.910.990	76,5	1412,3	15	211,8
2011	8.614.782	12.498.020	78,8	1076,8	11,5	123,8
2012	10.313.999	14.825.017	81	1289,2	8	103,1
2013	6.732.223	15.766.864	83,3	841,5	4,5	37,9
2014	11.163.661	18.819.749	85,5	1395,5	1,4	19,5
2015	12.483.140	17.384.842	85,5	1560,4	1,4	21,8
Total	101.418.762	162.757.533	1.409	12.677,4	757,8	1.954,3

¹ Estimado de la ecuación 1. ² Datos reportados por la DIAN en el Sistema Estadístico de Comercio Exterior. Los datos en gris corresponden al reporte de Ott (2008) y la encuesta realizada (2014), y fueron usados para estimar por medio de una regresión lineal los demás años. ³ Estimado con $y = 2,25x - 4446$ ($R2 = 1$). ⁴ Estimado de la columna 2 y el peso promedio de un teléfono móvil 125 g (valor sugerido por Yu et al., 2010). ⁵ Estimado con $y = -3,4948x + 7039,6$ ($R2 = 1$). ⁶ A partir de las columnas 5 y 6.

Nota. Tomado de: Ruiz A. et al, “Factores influyentes en la generación de residuos de teléfonos móviles, Caso Colombia, Grupo de Investigación Agua y Desarrollo Sostenible, *Universidad Central. Bogotá, Colombia*, 2016.

- **Estudios de la composición promedio de las tarjetas electrónicas.**

El contenido de metales preciosos en la basura electrónica juega un papel crucial en elegir y desarrollar un método de recuperación. Hagelüken clasificó los residuos de tarjetas electrónicas cómo de grado alto, medio y bajo, basadas en su contenido de oro [Hagelüken, 2006].

Y si bien la concentración de oro y otros metales en los circuitos electrónicos ha venido decreciendo hasta 4 veces con los adelantos tecnológicos [Wildmer et al, 2005] lo que representaría una desventaja a los RAEE vistos como fuentes secundarias de estos metales, sin embargo, la masificación del uso de la tecnología y la vida útil cada vez más corta de los equipos, convierte hoy a los RAEE en el flujo de residuos de mayor crecimiento. Adicionalmente, la posibilidad de recuperación de otros metales y tierras raras (Ag, Au, Pd, Pt, Ru, Rh, Ir) hace el reciclaje de los RAEE más atractivo como fuente secundaria de recursos, incluso con sus bajas concentraciones (menor al 15%) [UNEP, 2011].

El periodo entre 1994 y 2003 se observó una generación enorme de RAEE de 500 millones de computadoras personales, las cuales contienen 2,8 millones de toneladas de plásticos, 0,7 millones de toneladas de plomo (Pb), 1339 toneladas de cadmio (Cd), 282 toneladas de mercurio (Hg) [Puckett et al, 2002]. Tarjetas electrónicas como las de los reproductores de DVD, televisores, electrodomésticos entre otros, tienen contenidos máximos de metales base (Fe, Cu, Al, Pb y Ni) mientras que computadores, centrales telefónicas y celulares tienen los contenidos máximos de metales preciosos (Ag, Au, Pt y Pd) (Tabla 2).

Tabla 2.

Concentración de diferentes metales presentes en diferentes tipos de placas electrónicas.

Tipo de residuo	Concentración							
	Fe (%)	Cu (%)	Al (%)	Pb (%)	Ni (%)	Ag (ppm)	Au (ppm)	Pd (ppm)
Board televisores	28	10	10	1	0,3	280	20	10
Board de PC	7	20	5	0,3	1	1000	250	110
Celulares completos	5	13	1	0,14	0,1	1380	350	210
Dispositivos de audio (completos)	23	21	1	0,3	0,03	150	10	4
Reproductores de DVD	62	5	2	0,1	0,05	115	15	4
Calculadoras	4	3	5	2,2	0,5	260	50	5

Nota. Tomado de: Hagelüken C, (2006). Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling – A holistic approach for interface optimisation between pre-processing and integrated metals smelting and refining, IEEE International Symposium on Electronics and the Environment, pp. 218–223

Si bien se ha dejado clara la importancia ambiental de disponer adecuadamente los RAEE por su elevada contaminación, su importancia debe analizarse desde dos perspectivas ambientales y económicas adicionales:

1. Al contener varios metales de alto valor, junto a las grandes cantidades de RAEE generadas, se constituyen en una fuente secundaria importante de los materiales constituyentes, por lo que su reciclaje implica reemplazar y reducir por procesos mucho menos contaminantes, que no destruyen los ecosistemas como lo hace la extracción de fuentes primarias (minas), pudiendo obtener los mismos materiales con las mismas propiedades físicas de interés industrial.
2. Los procesos de reciclaje, comparados con los de extracción minera requieren mucho menos energía. Se incurre en ahorros en su mayoría del 90% de los metales presentes. Adicionalmente, la minería se caracteriza por tener rendimientos económicos decrecientes (costo marginal negativo), es decir, que el costo de extraer una unidad

adicional siempre es más costosa que la anterior, a diferencia del proceso de reciclaje, en el cual el costo de producción no varía con el número de unidades producidas.

3. Se previene la contaminación generada por retardantes de llama todos estos metales que se dejan de recuperar y se dispersan por el planeta.

El contenido de metales preciosos en la basura electrónica juega un papel crucial en elegir y desarrollar un método de recuperación. Hagelüken clasificó los residuos de tarjetas electrónicas cómo de grado alto, medio y bajo, basadas en su contenido de oro [Hagelüken, 2006].

- **Procesos de recuperación de metales preciosos en tarjetas electrónicas.**

Varios investigadores han llevado a cabo estudios sobre procesos físicos, bio, piro e hidrometalúrgicos basados en métodos convencionales adaptados para los residuos de placas electrónicas, de los cuales existen varios métodos en cada uno de estos tipos de procesos [Cui and Zhang, 2008]. Se han llevado a cabo estudios por diferentes investigadores a escala de laboratorio y a escala piloto de procesos físicos [Peng et al., 2004; Zhao et al, 2004; Wenet al, 2005; Li et al, 2007a,b], hidrometalúrgicos [Mecucci and Scott, 2002; Oh et al, 2003; Quinet et al, 2005; Madenoglu, 2005; Kim et al., 2011], bio-hidrometalúrgicos [Brandl et al, 2001; Choi et al, 2004; Ilyas et al, 2007; Yang et al, 2009] y piro metalúrgicos [Hagelüken, 2006; Kim et al, 2004; Hall and Williams, 2007] .

El mayor número de aplicaciones de reciclaje de RAEE se lleva a cabo por procesos físicos y pirometalúrgicos. [Cui and Zhang, 2008]. Este reciclaje requiere un pre tratamiento (separación de las diferentes partes de los aparatos) antes de una trituración para reducir su tamaño, separar los metales y materiales fácilmente separables por procesos físicos y luego procesos hidro o piro metalúrgicos para extraer metales íntimamente mezclados que no pueden ser separados por métodos físicos, primando el proceso piro metalúrgico [Yazici, 2012].

Sin embargo, recientemente se ha incrementado el interés sobre los procesos hidrometalúrgicos, debido a que estos son menos contaminantes. [Quinet et al, 2005; Cui and Zhang, 2008; Liew, 2008; Kamberovic' et al, 2009, 2011]. Así mismo estos procesos son preferidos para la recuperación de metales preciosos como oro, plata y platino [Cui and Zhang, 2008; Andrews et al, 2000]

La razón de la preferencia por los procesos hidrometalúrgicos, principalmente radica en que prácticamente no existen emisiones atmosféricas contaminantes en comparación con los diversos gases tóxicos que son emitidos en los procesos pirometalúrgicos, los cuales contienen dioxinas y furanos, compuestos retardantes de llama halogenados, material particulado, Cl_2 , Br_2 , SO_2 y CO_2 , vapores de Hg y trazas de Cr^{6+} , Cd y Pb. Adicionalmente consumen menos energía, se obtienen mejores tasas de recuperación y se requieren condiciones de trabajo más fáciles [Zhang et al, 2012; Ni et al, 2013; Tueet al, 2013].

El proceso hidrometalúrgico para la extracción de metales preciosos en las placas electrónicas inicia luego de granularlas, inicia típicamente con la adición una solución de ácido sulfúrico seguida de una separación solido/líquido, seguido de suneutralización con el fin de lixiviar solamente el cobre para recuperarlo electrolíticamente, y el lodo resultante debe desecharse de manera adecuada. El residuo sólido de las placas, donde todavía se encuentran los metales preciosos, se destina para una segunda etapa de lixiviación para obtenerlos.

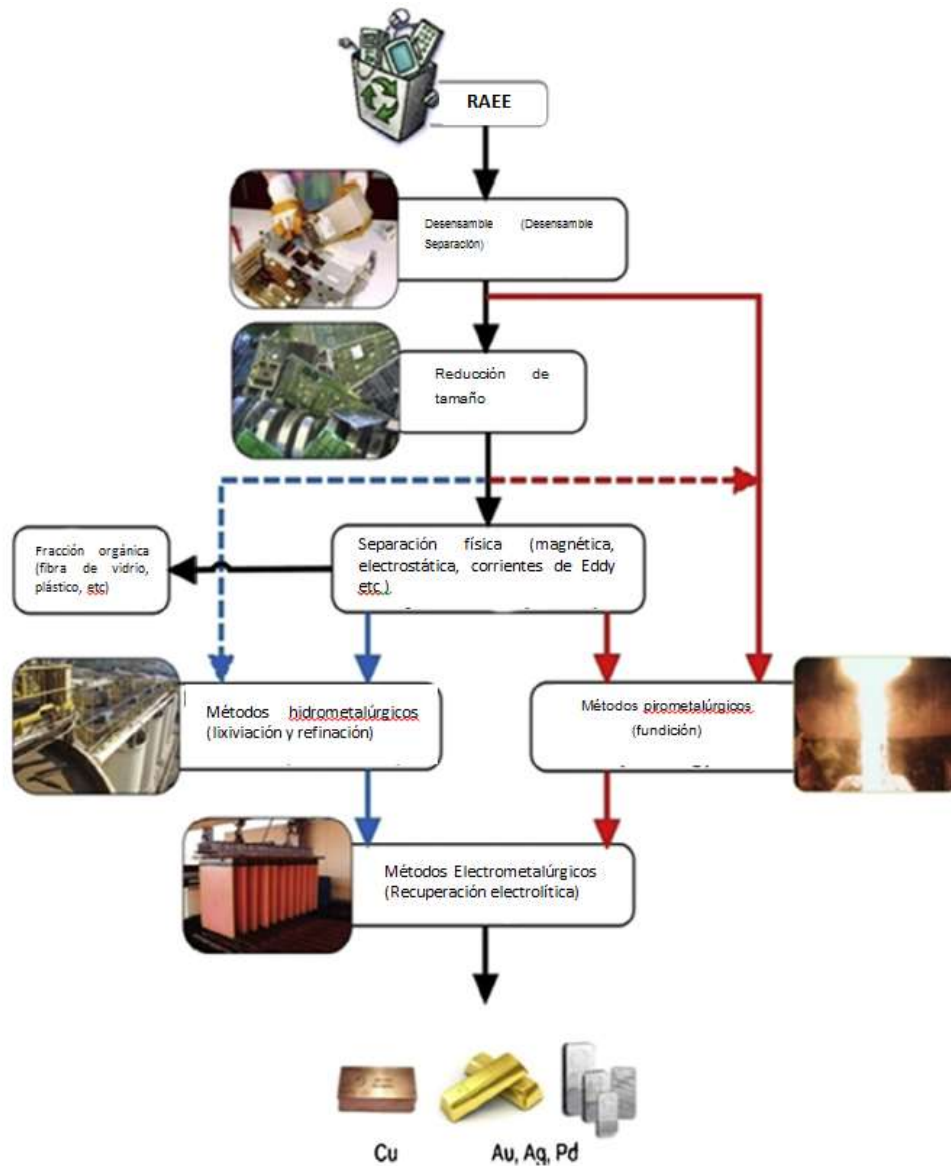
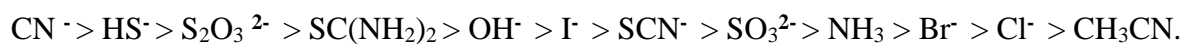


Figura 2. Diagrama de flujo del proceso típico de reciclaje de RAEE. Se muestran el momento en que los procesos se dividen en los dos grupos generales de tratamiento de las placas electrónicas para extraer y obtener los metales preciosos [Yazici and Deveci, 2009].

En esta segunda lixiviación se concentra la etapa más crítica del proceso, pues se encuentran los elementos de alto valor en cantidades pequeñas, deben ser extraídos con la mayor eficiencia y luego separarlos. Para esta etapa, varios investigadores han estudiado distintos agentes lixiviantes (químicos y biológicos), los cuales han obtenido y encontrado diferentes eficiencias y desventajas

tanto técnicas como económicas [Akcil, 2015]. Aunque los procesos biológicos presentan buenas recuperaciones, tienen el inconveniente de ser muy selectivos para algunos metales y los microorganismos son muy sensibles a las concentraciones de otros iones metálicos presentes, por lo que se presentan muchos inconvenientes que terminan por reducir la eficiencia del procesos, razones por la cual se han preferido los procesos químicos a los biológicos [Gurung et al, 2013].

Ahora, en los procesos químicos de preferencia, se ha estudiado la cinética de la lixiviación asociada a diferentes agentes iónicos que actúan como ligandos que estabilizan a los metales de interés en el medio acuoso, encontrando dentro de estos los más eficientes [Senanayake, 2004]. A continuación se ordenan de mayor a menor para la oxidación y solubilización del oro Au (I):



En el Au (III) la estabilidad varía de la siguiente forma para los siguientes iones estudiados:



Como se puede apreciar el cianuro es el más efectivo de todos, ampliamente conocido en la minería de oro. Sin embargo, también es bien conocida su elevada toxicidad para la salud y el medio ambiente, razón por la cual las nuevas investigaciones se han centrado en otros agentes menos contaminantes o fáciles de manipular tales como halógenos [Hilson et al, 2006], tiocianato [Kononova et al, 2007], tiosulfato [Abbruzzese et al, 1995; Jeffrey et al, 2001], tiourea [Chen et al., 1980; Deschenes and Ghali, 1988; Murthy et al, 1996; Lacoste-Bouchet et al, 1998; Murthy et al, 2003; Li and Miller, 2007] para la lixiviación de Au, Ag y Pt. Todos estos agentes ofrecen lixivitaciones más seguras y ambientalmente más amigables con cinéticas y rendimientos favorables [Pant et al, 2012].

A continuación se resumen los resultados obtenidos haciendo énfasis en las eficiencias que varios autores han estudiado estos agentes lixiviantes bajo diferentes condiciones y procesos.

Tabla 3.

Resultados de estudios respecto a la lixiviación con Tiosulfato.

Tipo de residuo	Concentraciones utilizadas	Condiciones	% de recuperación	Autor
Tarjeta electrónica estandar	0.12 M (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ 15 mM Cu 0.2 M NH ₃	pH 10–10.5, a 25 °C en 10 h (200 rpm)	90% Au	Ha et al. (2010)
Tarjeta electrónica estandar	0.5 M (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ 0.2 M CuSO ₄ 5H ₂ O 1M NH ₃	Relación S/L = 80 g/L pH 9 a 40 C y 48 h	98% Au; 93% Ag	Ficeriová et al. (2011)
Tarjeta electrónica estandar	0.1 M (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ 40 mM CuSO ₄	Relación S/L = 10 g/L pH 10–10.5, 25 C 8 h (250 rpm)	78,8 % Au	Tripathi et al. (2012)
Tarjeta electrónica estandar	72.71 mM tiosulfato 10 mM Cu(II) 0.266 M NH ₃	20 °C pH 10 (400 rpm)	>90 % Au	Ha et al. (2014)
Tarjeta de celular	0.1 M Na ₂ S ₂ O ₃ 0.2 M NH ₄ OH 3% Ag 0.015–0.03–0.05 M CuSO ₄ 0.01–0.05–0.1 M H ₂ O ₂	25–26 C, pH 9.9–10.9, Relación S/L= 1/20 g/L en 4 h	~15% Au 3% Ag	Petter et al. (2014)
Tarjeta de celular	0.12 M (NH ₄) ₂ S ₂ O ₃ 20 mM Cu 0.2 M NH ₃	pH 10–10.5, a 25 °C, en 2 h (200 rpm)	98% Au	Ha et al. (2010)

Tomado de Akcil, A., et al. (2015). Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants – A review. Waste Management, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>

Tabla 4.

Resultados de estudios respecto a la lixiviación con tiourea.

Tipo de residuo	Concentraciones utilizadas	Condiciones	% de recuperaci	Autor
Tarjeta electrónica estandar	24 g/L CS(HN ₂) ₂ 0.5 M H ₂ SO ₄ %0.6 Fe ³⁺	Tamaño de partícula: 154 µm, en 40 mL de solución, 25 °C, 2 h	90% Au ; 50%Ag	Li et al. (2012)
Tarjeta electrónica estandar	20 g/L CS(HN ₂) ₂ 6 g/L Fe ³⁺ 10 g/L H ₂ SO ₄	Tamaño de partícula 1-3 µm, 10% S/L , pH 1.4, a 25 °C (600 rpm)	82% Au ; 84% Ag	Li and Miller (2007)
Tarjeta electrónica estandar	10 g/L CS(HN ₂) ₂ 5 g/L Fe ³⁺ 10 g/L H ₂ SO ₄	En 400 ml de solución, 50 gr muestra, pH= 1 y 120 min, a 20 °C	97% Au ; 94% Ag	Ficeriová et al. (2008)
Tarjeta electrónica estandar	14 g CS(HN ₂) ₂ 2.6 Fe ₂ (SO ₄) ₃ 3.6 N H ₂ SO ₄	Tamaño de partícula = 0.84 mm 200 ml de solución 24 h a 20 °C (150 rpm)	100% Au; 100% Ag	Lee et al. (2011)
Tarjeta electrónica estandar	0.5 M CS(HN ₂) ₂ 0.05 M H ₂ SO ₄	Tamaño de partícula 53–75 µm , Relación S/L 5% ; 2 h 45 °C (500 rpm)	32% Ag	Gurung et al. (2013)
Tarjeta electrónica estandar	0.5 M CS(HN ₂) ₂ 0.01 M Fe ³⁺ 0.01 M H ₂ SO ₄	Tamaño de partícula 53–75 µm , Relación S/L 5%, 2 h, a 50 °C (500 rpm)	68% Au	Gurung et al. (2013)
Tarjeta electrónica estandar	20 g/L CS(HN ₂) ₂ 6 g/L Fe ³⁺ 10 g/L H ₂ SO ₄	Tamaño de partícula <2 mm (600 rpm)	69% Au ; 75% Cu	Birloaga et al. (2013)

Tomado de Akcil, A., et al. (2015). Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants – A review. Waste Management, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>

Tabla 5.

Resultados de estudios respecto a la lixiviación con otros agentes.

Tipo de residuo	Concentraciones utilizadas	Condiciones	% de recuperación	Autor
Tarjeta electrónica estandar	24 g/L CS(HN ₂) ₂ 0.5 M H ₂ SO ₄ %0.6 Fe ³⁺	Tamaño de partícula: 154 µm, en 40 mL de solución, 25 °C, 2 h	90% Au ; 50%Ag	Li et al. (2012)
Tarjeta electrónica estandar	20 g/L CS(HN ₂) ₂ 6 g/L Fe ³⁺ 10 g/L H ₂ SO ₄	Tamaño de partícula 1-3 µm, 10% S/L , pH 1.4, a 25 °C (600 rpm)	82% Au ; 84% Ag	Li and Miller (2007)
Tarjeta electrónica estandar	10 g/L CS(HN ₂) ₂ 5 g/L Fe ³⁺ 10 g/L H ₂ SO ₄	En 400 ml de solución, 50 gr muestra, pH= 1 y 120 min, a 20 °C	97% Au ; 94% Ag	Ficeriová et al. (2008)
Tarjeta electrónica estandar	14 g CS(HN ₂) ₂ 2.6 Fe ₂ (SO ₄) ₃ 3.6 N H ₂ SO ₄	Tamaño de partícula = 0.84 mm 200 ml de solución 24 h a 20 °C (150 rpm)	100% Au; 100% Ag	Lee et al. (2011)
Tarjeta electrónica estandar	0.5 M CS(HN ₂) ₂ 0.05 M H ₂ SO ₄	Tamaño de partícula 53–75 µm , Relación S/L 5% ; 2 h 45 °C (500 rpm)	32% Ag	Gurung et al. (2013)
Tarjeta electrónica estandar	0.5 M CS(HN ₂) ₂ 0.01 M Fe ³⁺ 0.01 M H ₂ SO ₄	Tamaño de partícula 53–75 µm , Relación S/L 5% , 2 h, a 50 °C (500 rpm)	68% Au	Gurung et al. (2013)
Tarjeta electrónica estandar	20 g/L CS(HN ₂) ₂ 6 g/L Fe ³⁺ 10 g/L H ₂ SO ₄	Tamaño de partícula <2 mm (600 rpm)	69% Au ; 75% Cu	Birloaga et al. (2013)
Tarjeta electrónica estandar	1 M HCl	8 + 3 tamaño de partícula, a 900 °C en 30 min (pretratamiento término), a 80 °C, en 180 min, en 3 g/400 ml (estudios de lixiviación)	85% Cu 55% Sn	Havlik et al. (2011)
Tarjeta electrónica estandar	0.5–7.5 g/L Cu ²⁺ 4.7–46.6 g/L Cl	sólido (1–15% p/v) aire/oxygeno (2–4 L/min.) y 2 h reacción.	>91% Cu, Ni, Fe, Ag	Yazici and Deveci, 2013
Tarjeta electrónica estandar	2 M H ₂ SO ₄ , in 20 ml 30% H ₂ O ₂ (por 100 ml de solución)	A 30 °C, en 2 h	90% Au	Birloaga et al. (2013)
Tarjeta electrónica estandar	Dos etapas de lixiviación: Primera 2 M H ₂ SO ₄ (98% p/v), 5% H ₂ O ₂ ; y segunda etapa: 20 g/L of CS(NH ₂) ₂ , 6 g/L de Fe ³⁺ 0.5 M H ₂ SO ₄	a 25 °C, relación 1/10 S/L y 200 rpm	95% Zn 87% Cu 4% Al	Birloaga et al. (2014)
Tarjeta electrónica estandar	10% Diisoamil sulfuro (S201, >98.5%)	Relación A/O 5 y 2 min de disolución	99,5% Pd	Zhang and Zhang (2014)
Tarjeta de celular	1/3 (v/v) HNO ₃	A 25 y 60 °C, en 2 h y relación S/L 1/20	100% Ag	Petter et al. (2014)

Tomado de Akcil, A., et al. (2015). Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixiviants – A review. Waste Management, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>

2.2 Fundamentos teóricos

- **Lixiviación**

La lixiviación es un método hidrometalúrgico de separación [Kenenneth, H, 2002] en el que mediante el uso de un agente oxidante, se logra la solubilización de la especie de interés, la cual es estabilizada en una solución acuosa, algunas veces con el uso de un agente complejante.

El cobre, es uno de los metales en mayor proporción contenido en las tarjetas electrónicas de celulares [Hagelüken, 2015], es disuelto por soluciones de ácido sulfúrico acompañadas de peróxido de hidrogeno mediante la siguiente reacción [Yang et al, 2011]:



$$\Delta G^\circ = -77,941 \text{ kcal/mol}$$

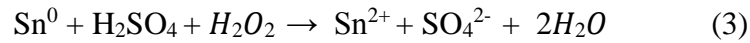
El oxígeno producido por la descomposición del peróxido de hidrógeno reacciona con el cobre metálico, oxidándolo a Cu (II), formando sulfato de cobre (II) ($CuSO_4$) disuelto en medio acuoso [Pérez A *et al*, 2012]. En el primer diagrama de Pourbaix de la Figura 3 se observa el diagrama correspondiente al cobre.

La reacción de disolución del cobre es exotérmica, y por estar en mayor proporción es el responsable de la mayor cantidad de energía liberada, se realiza a temperatura ambiente (aproximadamente a 23°C). Así mismo, la descomposición del peróxido de hidrógeno se ve influenciada térmicamente, de esta forma, un incremento en la temperatura de reacción superior a los 50°C disminuiría el oxígeno disuelto en la solución lixivante, lo que se traduce en un impacto no favorable para la disolución de cobre. Además, este proceso no tiene un incremento significativo de disolución cuando el tiempo de reacción se prolonga por más de cuatro horas [WU, B., 2008].

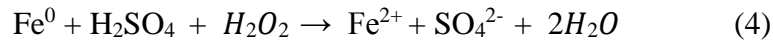
De manera similar al cobre, exotérmicamente, plata, el hierro (Fe) y demás metales presentes se oxidan en presencia de ácido y peróxido de hidrogeno (reacciones 2,3 y 4) [Veglio et al, 2006]:



$$\Delta G^\circ = -127,965 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -136,895 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -115,847 \text{ kcal/mol}$$



$$\Delta G^\circ = -32,886 \text{ kcal/mol}$$

En el diagrama de Pourbaix presentado en la Figura 3, se observa que el cobre se solubiliza y estabiliza termodinámicamente en su forma Cu (+2) a pH menor a 2. Metales presentes como la plata, el hierro y otros, también se oxidan en presencia de ácido y peróxido. La cantidad de metal disuelto dependerá de su potencial de reducción y de la concentración del lixivante, entre otros factores.

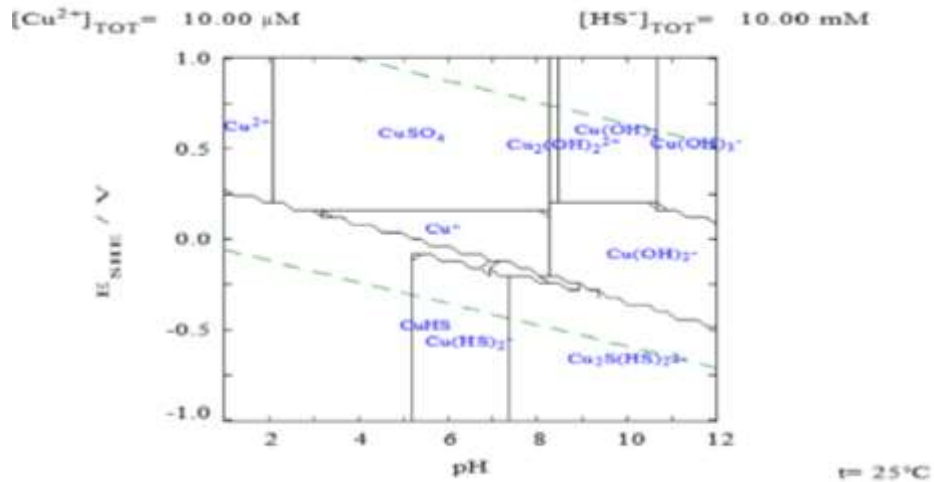


Figura 3. Diagrama Eh-pH del sistema Cu-S-H₂O a 25 °C usando Cu(Cobre) como el elemento principal. Las molaridades de Cu y HS⁻ son 10 mMol/kg H₂O.

- **Disolución de oro y plata con soluciones de tiosulfato de amonio, cobre (ii) y amoniaco.**

Uno de los principales problemas en la disolución de oro y plata empleando el ion tiosulfato ($S_2O_3^{2-}$) es su carácter semi-estable. La reacción de disolución del oro por el tiosulfato catalizado por Cu(II) en medio básico procede por medio de un mecanismo electroquímico-catalítico, mecanismo que se ilustra a continuación.

Superficie de Oro

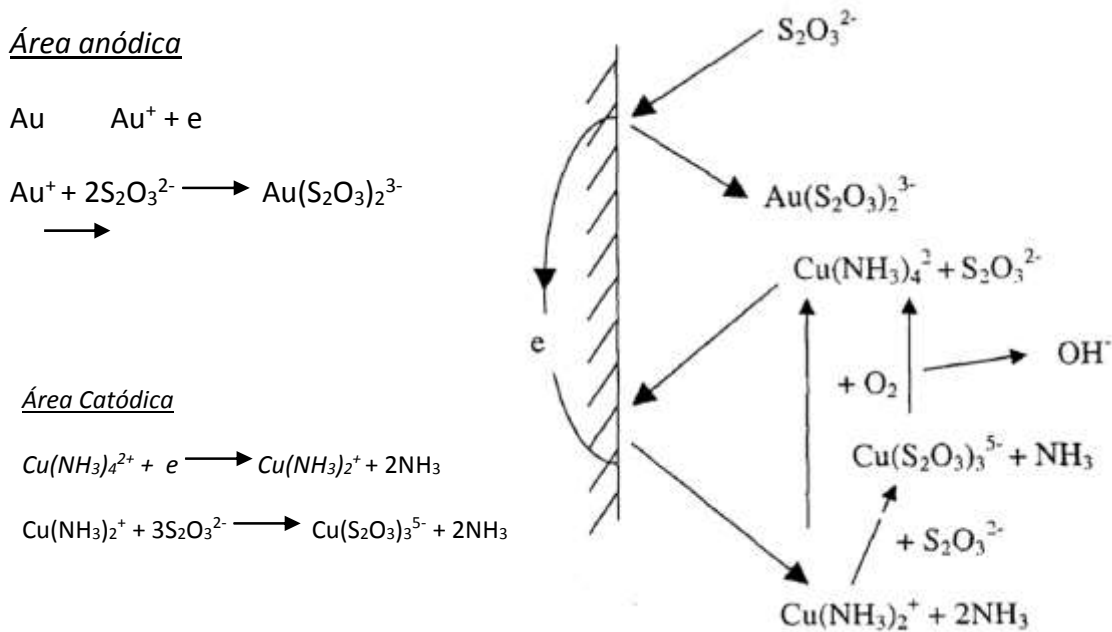


Figura 4. Modelo del mecanismo de la reacción electro-catalítica de disolución de oro con tiosulfato en solución amoniacal catalizado por Cu (II)

Tomado de: Aylmore Et al. Thiosulfate leaching of gold- a review, 2000.

Los iones de tiosulfato reaccionan con los iones Au^+ sobre la superficie anódica de oro para formar $\text{Au}(\text{S}_2\text{O}_3)_2^{3-}$. El $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ presente en la solución adquiere un electrón en la superficie catódica del oro y es directamente reducida a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$. En presencia de $\text{S}_2\text{O}_3^{2-}$, los iones $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ se convierten en iones $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$. Las especies $\text{Cu}(\text{S}_2\text{O}_3)_3^{5-}$ en solución luego son oxidadas a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ con oxígeno [Wan, 1997]. Igualmente, las especies de $\text{Cu}(\text{NH}_3)_2^+$ presentes en solución, son oxidadas a $\text{Cu}(\text{NH}_3)_4^{2+}$ por el oxígeno [Jiang et al, 1993]. La reacción catódica predominante dependerá de la concentración relativa de las especies en solución. El mecanismo se complica aún más por la oxidación del tiosulfato a tetrionato ($\text{S}_4\text{O}_6^{2-}$), tritronato ($\text{S}_3\text{O}_6^{2-}$), sulfito

(SO_3^{2-}) y (SO_4) sulfato, siendo este último el compuesto más estable al que puede oxidarse el tiosulfato en ausencia de oxígeno, $pH > 10$, iones de cobre (II) y amoníaco [MUIR, D. *et al*, 2005].

Durante un período de tiempo prolongado, el tetrionato puede descomponerse aún más para producir iones tritronato (SO_3^{2-}) y finalmente sulfato (SO_4). El mecanismo sugerido a partir de los estudios cinéticos de la reacción indica que ocurre una sustitución del ion tiosulfato en la esfera de coordinación del complejo (cuprotetramina). A un $pH > 10$, especies de tri-amina de cobre (II) coexisten en equilibrio en una concentración significativa de hydroxo especies. Por lo tanto, además de tetra-amina, algunas especies tri-amina de cobre (II) coexisten. Una transferencia de electrones del tiosulfato al ion de cobre (II), que se produce en el complejo tri-amina de cobre (II) -tiosulfato, da lugar a cobre (I) e iones de $S_2O_3^{2-}$, que a su vez se dimerizan en iones de tetrionato [Byerley *et al.*, 1973].

El tiosulfato es un ligando que tiende a formar sus complejos más estables con iones metálicos como el oro, paladio, cobre, plata, mercurio, entre otros [WILLIAMSON, M. *et al*, 1993].

En la Figura 5 se muestra un diagrama de Pourbaix para la disolución del oro y cobre en una solución amoniacal de tiosulfato donde se observan las zonas de estabilidad termodinámica para todas las especies químicas posibles.

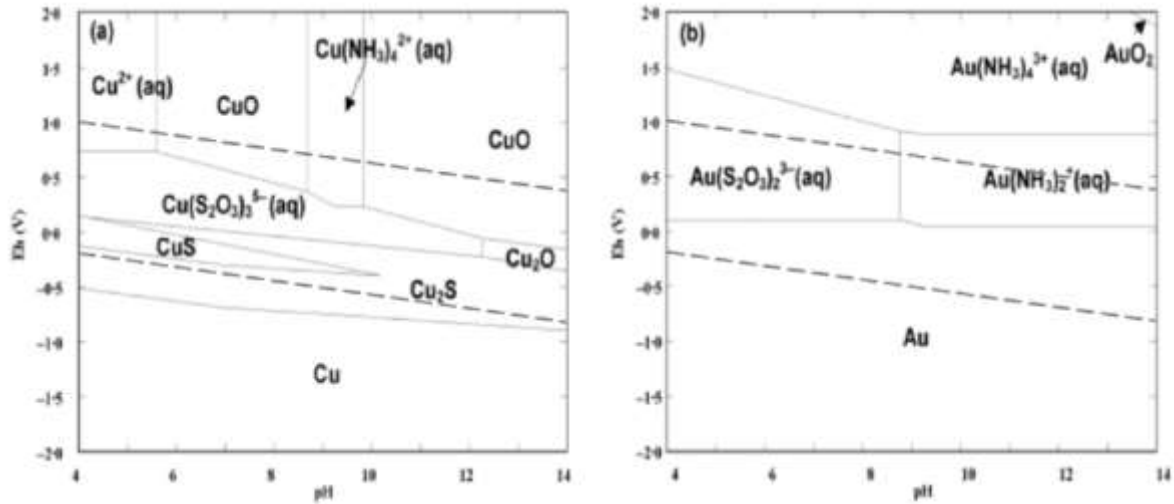
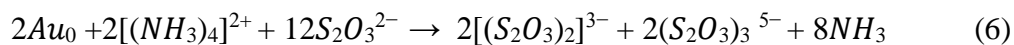


Figura 5. Diagrama Eh-pH del sistema: (a) Cu-NH₃-S₂O₃²⁻ y (b) Au-NH₃-S₂O₃(-2) a 25 °C (0.0005 M Au; 0.1 M S₂O₃²⁻ ; 0.1 M NH₃/NH₄; 0.0005 M Cu). Nota. Adaptado de: D. M. Muir and M. G. Aylmore. Thiosulphate as an alternative to cyanide for gold processing –issues and impediments. Mineral Processing and Extractive Metallurgy (Trans. Inst. Min. Metall. C) March 2004 Vol. 113.

El mecanismo de disolución de la plata en una solución amoniacal de tiosulfato y sulfato de cobre es similar al del oro. La disolución de la plata requiere potenciales de reducción-oxidación similares a los del oro, y pH básicos entre 9 y 11.

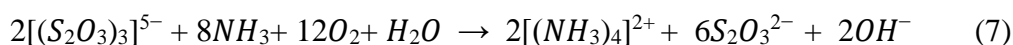
Recapitulando, la disolución de oro y plata es posible en la presencia de un agente oxidante, un ligando acomplejante y un catalizador. Un sistema lixivante con tiosulfato de amonio, amoniaco y catalizado con cobre (II), utiliza el complejo cuprotetramina, [(NH₃)₄]²⁺ como agente oxidante y tiosulfato, S₂O₃²⁻, como ligando acomplejante como se aprecia en la siguiente reacción (2):



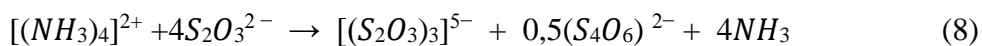
La cuprotetramina ([(NH₃)₄]²⁺), el complejo formado entre el Cu(II) y el amoniaco, oxida el Au a Au⁺, reduciéndose el Cu(II) en Cu(I) y formando la especie Cu[(NH₃)₄]¹⁺, la cual, una vez formada intercambia los ligandos de NH₃ por S₂O₃²⁻ para formar el complejo Cu[(S₂O₃)₃]⁵⁻.

Se puede observar que el electrón liberado de la oxidación del oro metálico para convertirse en oro oxidado (Au^+) es utilizado por el Cu (II) como complejo $[(NH_3)_4]^{2+}$ para reducirse a Cu (I) como complejo $[(NH_3)_4]^+$. Posterior a esto se da un intercambio de ligandos de $[(NH_3)_4]^{1+}$ a $[(S_2O_3)]_3^{5-}$ quien es la especie que estabiliza termodinámicamente al Au(I) $Au[(S_2O_3)_3]^{3-}$.

En ese momento el $[(S_2O_3)]_3^{5-}$ reacciona con oxígeno y amoníaco para reducirse nuevamente y formar la cuprotetramina como se observa a continuación:



Luego la cuprotetramina oxida al tiosulfato como se puede apreciar



Los aniones tritionato ($S_3O_6^{2-}$) y tetracionato ($S_4O_6^{2-}$) son conocidos por no presentar ninguna actividad lixivante sobre metales [AYLMORE, et al, 2001]. Por otro lado, el tiosulfato puede ser consumido, en reacciones secundarias, por peróxidos, fosfinas, polisulfuros, cromados, bromuros, ioduros y otros [XU, Yong, et al, 1995].

La adición de amoníaco no solo mejora la disolución de metales preciosos a través de la fácil formación de un complejo cupro-tetramínico, también reduce el consumo de tiosulfato. Sin embargo, un aumento desmesurado en la concentración de amoníaco tiende a direccionar la reacción reversiblemente. Una desventaja de la presencia de amoníaco se debe a que este se volatiliza fácilmente en recipientes de reacción abierta contaminando los alrededores. Sin embargo, el amoníaco no presenta una significativa amenaza ambiental y puede ser reciclado si se recircula [GENIK-SAS-BEREZOWSKY, et al, 1978]. Igualmente, el contenido de cobre es determinante en la estabilidad del ion lixivante, es un componente fundamental en la eficiencia de la reacción dado que, sin la presencia del sulfato de cobre como agente catalizador, la disolución del oro y de la plata se vuelve lenta debido a la ausencia de la cuprotetramina $[(NH_3)_4]^{2+}$. En

contraposición, altas concentraciones de este catalizador dan lugar a la formación de tritionato ($S_3O_6^{2-}$) [MUIR, D., et al, 2015].

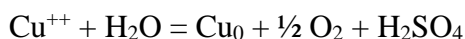
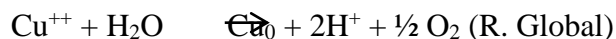
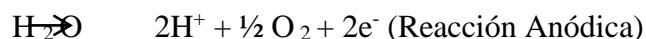
- **Electrodeposición**

La electrodeposición es un proceso de recuperación de metales basado en una reacción de electrólisis, las cuales son reacciones no espontaneas impulsadas por fuentes externas de energía eléctrica.

Las reacciones de electrólisis se llevan a cabo en celdas electrolíticas, las cuales consisten en dos electrodos inmersos en un electrolito que contiene los metales en disolución. Una batería o alguna otra fuente de corriente eléctrica directa actúa como bomba de electrones que empuja los electrones hacia un electrodo y los toma del otro. En estos electrodos y debido al paso de la corriente se producen fenómenos electroquímicos, de reducción en el cátodo y de oxidación en el ánodo.

A bajos voltajes (2–2,5 voltios) ocurre la reducción de Cu en el cátodo en soluciones concentradas [AZZAG M, et al, 1997].

Las reacciones que tienen lugar allí son las siguientes:



Ocurre otra reacción catódica debido a la presencia de iones H⁺ en el electrolito



- En el Ánodo vamos a obtener la formación de O₂ debido a la reacción anódica que allí se presenta.

- En el cátodo se precipitara el Cu⁰ el cual recubre el electrodo.

- **Cementación**

La cementación es un proceso de precipitación química que permite retirar iones en solución agregando un reactivo precipitante. En el caso de iones metálicos disueltos la reacción se favorece agregando un metal más activo, según la serie electroquímica, como reactivo para formar un precipitado conocido como cemento. Este proceso se aplica en el tratamiento de efluentes de operaciones metalúrgicas [Puente, 2002].

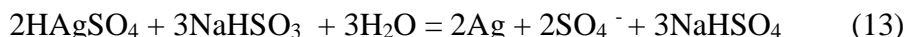
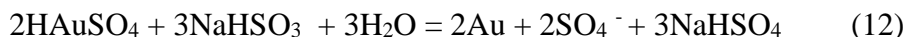
Reacciones de cementación de los agentes precipitantes utilizados:

- **Reducción con metabisulfito de sodio (NaS₂O₅)**

El Metabisulfito de Sodio es el principal constituyente del Bisulfito de Sodio seco comercial, cuyos usos y propiedades son virtualmente idénticos, esto se da de acuerdo a la siguiente reacción:

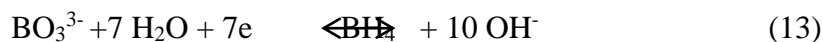


Reacción de precipitación de Au y Ag que tienen lugar:

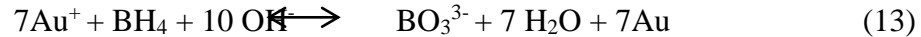


- **Reducción con Boro hidruro de sodio (NaBH₄)**

La reacción anódica en solución acuosa es la siguiente [Marsden and House, 2006]:



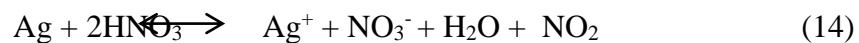
La reacción de precipitación completa en solución acuosa es la siguiente



- **Refinación de oro y plata**

Luego de estos procesos de precipitación, se obtendría un precipitado de mezclado de oro y plata o la aleación de estos dos metales (doré), los cuales habría que separar para obtener estos metales en alta pureza cada uno.

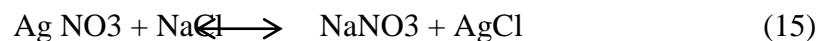
Un método para la separación de la plata, del oro, sobre todo en el sector de la joyería, es el uso del ácido nítrico diluido (una parte de HNO_3 y tres partes de H_2O) moderadamente caliente para provocar la disolución de la plata, además de los metales base [Mendoza J, 1983]. Las reacciones de disolución son:



El oro es insoluble en ácido nítrico, permaneciendo en forma de lodo, que luego es recuperado mediante agua regia.

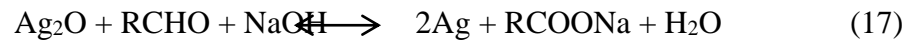
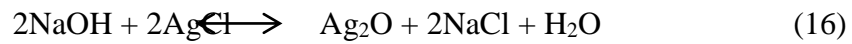
La solución de nitrato de plata se filtra a fin de separar las impurezas sólidas. A la solución residual se añade cobre electrolítico para la precipitación de la plata, que luego se ser filtrada se funde con la respectiva adición de fundentes

Otro método de reducción consiste en añadir a la solución de nitrato de plata, previamente diluida en agua destilada en una proporción de 1:1, cloruro de sodio (sal común) para obtener un cloruro de plata insoluble (precipitado blanco). La reacción que ocurre es:



La recuperación de la plata a partir del cloruro de plata se realiza con adición de aluminio, hierro, cobre o zinc en forma de virutas o en polvo. Un procedimiento simple y desde todo punto de vista confiable consiste en agregar soda cáustica en escamas. Como esta reacción es exotérmica,

el calor que se genera en la misma, origina una aceleración en la próxima reacción química, cuando se añade gradualmente dextrosa (azúcar). Las reacciones son:



En este procedimiento, el cloruro de plata se reduce a plata metálica en un tiempo muy corto, no se requiere de controles químicos cuidadosos y se puede aplicar para la recuperación rápida de un subproducto pequeño. La plata metálica obtenida es de alta pureza (99,80 %) [Mendoza J, 1983].

3. Metodología Experimental

El presente trabajo de investigación se llevó a cabo mediante la siguiente metodología general

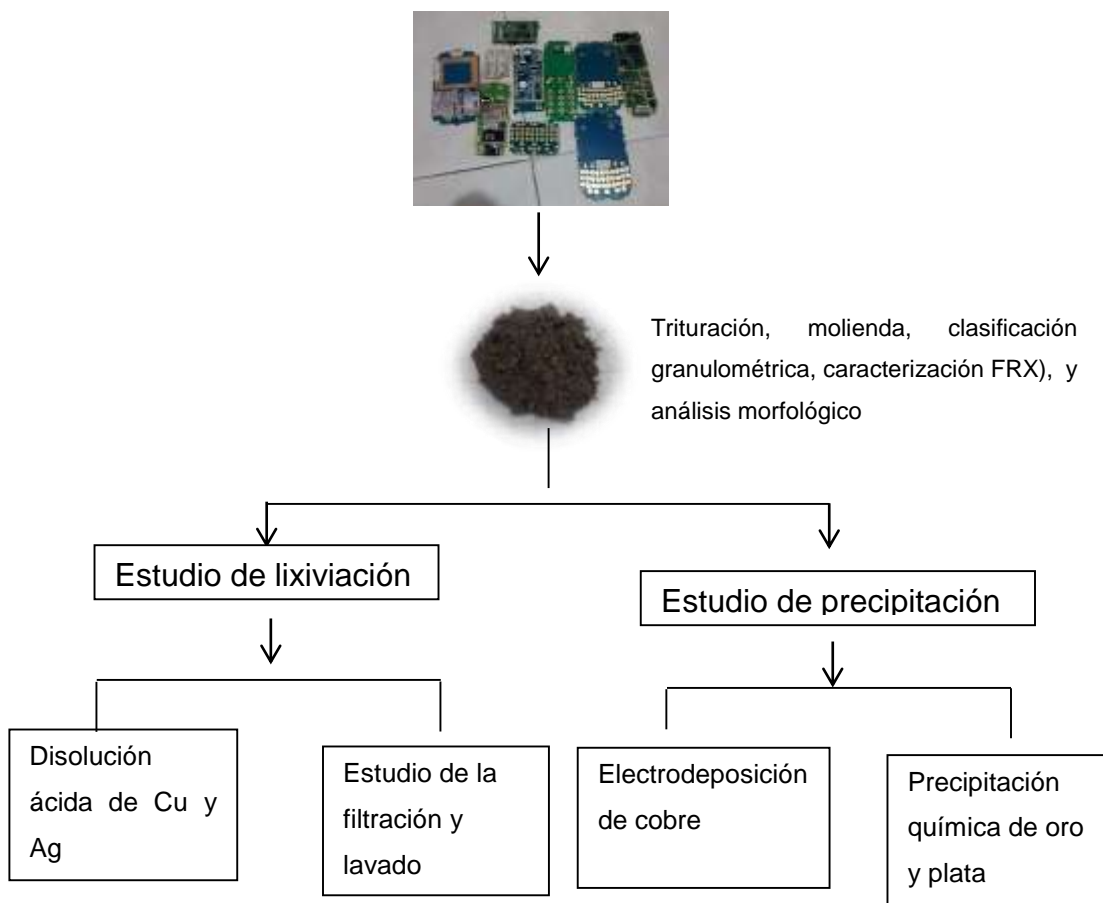


Figura 6. Esquema general de la metodología experimental.

3.1 Material de experimentación

El material de estudio fueron tarjetas electrónicas de celulares, limpias de cubiertas plásticas y de hierro de gran tamaño, como se puede observar en la Figura 7.

La compañía de gestión integral de Aparatos Eléctricos y Electrónicos, SOCIAL RAEE SAS, realizó la donación de los residuos de teléfonos celulares. En la recolección de los equipos necesarios para el desarrollo de la experimentación se solicitó la diversidad en marcas comerciales de dispositivos móviles, así como modelos de diferentes años, manufactura y zonas de comercialización (Motorola, Samsung, Nokia, BlackBerry, LG, Iphone, etc.) con el fin de establecer una población que estandarizara el contenido de metales de interés en las tarjetas electrónicas de dichos celulares.

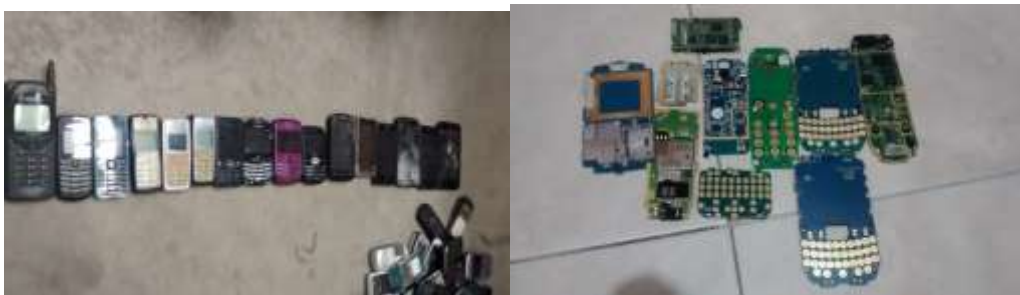


Figura 7. Material de experimentación. Al lado izquierdo, algunos residuos de celulares de diferentes marcas, tecnologías y año de fabricación que fueron utilizados, y al lado derecho, tarjetas electrónicas extraídas.

3.1.1 Preparación del material (corte, molienda, clasificación granulométrica). A los celulares se les extrajo la tarjeta electrónica retirando manualmente la tapa, la carcasa plástica, la batería, pantalla, teclado y la mayor cantidad posible de material inservible como elementos plásticos, y partes de hierro de gran tamaño indeseado para el proceso

Posteriormente las tarjetas fueron cortadas manualmente utilizando una *cizalla de banco para láminas metálicas*, obteniendo trozos de aproximadamente un (1) centímetro de diámetro. Después de esto, la totalidad del material fue pasado una sola ocasión por la cámara de molienda del *tritador de cuchillas Thomas Wiley model 4* del Laboratorio de Beneficio de Minerales de la

Universidad Industrial de Santander, el cual opera a 800 revoluciones por minuto (rpm) y cuenta con un tamiz de perforaciones circulares de un (1) milímetro de diámetro. El material molido se clasificó por tamaño de partícula con base en la norma técnica colombiana NTC 77 [Madenoglu, H, 2005.], utilizando la siguiente serie de *tamices Tyler*: 16m, 60m, 100m, 140m y un fondo de finos para un total de 5 muestras de fracciones granulométricas. Luego de 20 minutos de tamizado en el *Ro-Tap* cada muestra resultante en los tamices se pesó y se separó para los cálculos de distribución granulométrica (Ver Anexo B).

3.1.2 Composición química elemental. Se realizó una digestión con agua regia, la cual es capaz de disolver todos los metales incluyendo el oro, a cada uno de las 5 fracciones granulométricas, utilizando una relación 1/16 (g/ml) entre la muestra y el volumen de la solución, por triplicado y un tiempo de reacción de 3 horas para garantizar la disolución total de los metales presentes en las placas electrónicas (Anexo C).

Las concentraciones de los metales en estas soluciones fueron determinadas en el parque Tecnológico 23 de Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander (Bucaramanga, Colombia) mediante Espectrofotometría de Absorción Atómica (Espectrofotómetro de Absorción Atómica, Modelo 210 VGP, Buck Scientific).

Igualmente, se llevó a cabo un análisis por Fluorescencia de Rayos X para determinar la composición elemental del material molido y poder realizar una posterior comparación con los otros métodos de caracterización. Los análisis cuantitativos se realizaron en el parque Tecnológico de Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander (Bucaramanga, Colombia), mediante el método QUANT-EXPRESS en el rango de sodio (Na) a Uranio (U), en un Espectrómetro

Secuencial de Fluorescencia de Rayos-X de Longitud de Onda Dispersiva de 4KW marca BRUKER modelo S8 TIGER.

3.1.3 Análisis morfológico de las muestras. Adicionalmente, mediante Microscopía Electrónica de Barrido SEM-EDS se pudo observar la morfología de las muestras, los sitios puntuales donde se localizan los distintos metales, su distribución en las placas, así como también identificar la composición superficial de algunos puntos metálicos y no metálicos de interés en las tarjetas electrónicas sin triturar. Las lecturas tuvieron lugar en el parque Tecnológico de Guatiguará de la Universidad Industrial de Santander (Bucaramanga, Colombia), empleando un microscopio electrónico de barrido (FE-SEM) marca QUANTA FEG 650 y JSM 7600f.

3.2 Estudio de Lixiviación

3.2.1 Disolución de cobre y plata. Con base en estudios previos, los cuales sugieren dos lixivitaciones ácidas consecutivas para disolver por completo todos los metales base excepto los metales nobles como el oro, la plata y el platino, se llevaron a cabo unas primeras pruebas preliminares de dos lixivitaciones ácidas consecutivas, con un gramo de muestra a cada uno de las 5 fracciones granulométricas (mallas +16#, 16/60#, 60/100#, 100/140# y -140#), con el fin de evaluar también la cinética de reacción sobre cada tamaño de partícula y obtener la fracción granulométrica con mejor relación costo/beneficio.

La solución y las condiciones de la reacción fueron las siguientes

Solución lixivante ácida	Condiciones
- 2 M de H ₂ SO ₄	- Temperatura ambiente.
- H ₂ O ₂ (35%) relación 1:4	- 3 horas de reacción (51 rpm en agitador de rodillos).
- Volumen: 10 ml.	- 1 gr de muestra (relación 1/10)

Luego de las tres horas se filtró en papel filtro, se lavó con suficiente agua, se secó el sólido en horno a 40 °C, se determinó el peso y se repitió el proceso. Finalmente, la concentración de metales preciosos disueltos fue determinada por Espectroscopia de Absorción Atómica.

Posterior a estos ensayos previos y sus resultados, con el fin de optimizar las diferentes variables involucradas que incremente la eficiencia de la disolución, se estudiaron las siguientes variables:

- **Estudio del efecto del tamaño de partícula:** Si bien es claro que a menor tamaño de partícula mayor área superficial y por tanto mayor cinética de disolución, es de vital importancia encontrar un equilibrio razonable entre el menor tamaño vs su viabilidad técnica y económica para alcanzarlo. Con este fin, se realizaron ensayos de disolución a cada tamaño de partícula a las mismas condiciones, determinando al final las concentraciones de cada metal.
- **Estudio del efecto de la concentración del ácido:** Después de elegir el mejor tamaño de partícula, y con el fin de determinar la posibilidad de disolver la totalidad de los metales base en una sola disolución, se varió la concentración del ácido manteniendo constante la relación de volumen con respecto al H₂O₂ y la cantidad de muestra . Las concentraciones estudiadas fueron **2M, 2.5M y 3M.**
- **Estudio del efecto de la relación sólido/líquido:** Con el fin de descartar la saturación de la solución a una relación de 1/10 de muestra respecto al volumen de la solución, que

pudiese detener el proceso de disolución, se realizaron pruebas con relaciones 1/15 y 1/20, manteniendo las concentraciones y demás variables constantes.

- **Estudio del efecto del tiempo de disolución (cinética):** Con el fin de determinar la cinética de la disolución, se tomaron alícuotas entre 30 y 50 microlitros por 4 horas cada 45 minutos para comprobar la cantidad de cobre disuelto y evaluar el tiempo de reacción adecuado. Los tiempos estudiados fueron 45 minutos, 1 hora y media, 2 horas y 15 minutos, 3 horas y 3 horas con 45 minutos.
- **Estudio del efecto del aumento del tamaño de la muestra:** Con el fin de estudiar preliminarmente el efecto del escalamiento del proceso sobre la eficiencia y para identificar requerimientos técnicos, se llevaron a cabo pruebas adicionales a 5, 7,5, 15 y finalmente 84 veces la cantidad de muestra inicial, una vez optimizadas las variables descritas anteriormente.

3.2.2 Disolución de plata y oro. Después de secar la muestra proveniente de la segunda lixiviación ácida, residuo del cual se espera que solo quede sin disolver oro y otros metales nobles como plata y paladio (este último no objeto de investigación en la presente investigación) libres, al máximo, de los demás metales base que puedan interferir, se procedió a realizar la tercera lixiviación con tiosulfato como agente lixivante para disolverlos.

Utilizando el método descrito por JEONGB, J. y colaboradores en 2010 [JEONGB, 2010], quienes sugieren unas “condiciones óptimas” para lixiviar el oro y la plata presentes en las placas electrónicas utilizando tiosulfato en medio básico con cobre (II) como catalizador.

Así, la solución lixivante y condiciones de reacción fueron las siguientes:

Solución lixiviante básica	Condiciones
- 0.12 M de $\text{NH}_4 \text{S}_2\text{O}_3$	- Temperatura ambiente.
- 0.2 M de amoniaco al 30%	- 4 horas de reacción (51 rpm en agitador de rodillos).
- 20 mM de Cu(II)	
- pH: entre 9 y 11.	
- Volumen: 10 ml.	

El experimento completo del proceso de tres disoluciones consecutivas se realizó por triplicado para cada muestra obtenida de la clasificación por tamaños.

Luego de las pruebas preliminares a las condiciones anteriores, y con el fin de optimizar las variables involucradas, se estudiaron las siguientes variables de la siguiente manera:

- **Concentración de tiosulfato:** Se estudiaron concentraciones de 0,1 M, 0,2 M, 0,3 M, 0,4M y 0,5M de tiosulfato.
- **Tiempo de disolución (cinética):** Se determinó la cantidad disuelta a 1, 2, 3, 4 y 5 horas.
- **Concentración de Cu(II):** Se estudiaron concentraciones de 10m M, 20 mM y 30 mM de Cu(II).

Las variables concentración de amoniaco, relación sólido-líquido y velocidad de agitación se mantuvieron constantes.

3.2.3 Filtración y lavado de los residuos sólidos. Una vez determinadas las mejores variables involucradas en los procesos de disolución, se llevaron a cabo tres estudios necesarios para el diseño del proceso completo de lixiviación:

- **Volumen mínimo requerido de agua de lavado:** con el fin de reducir al mínimo necesario el consumo de agua del proceso de lavado es necesario encontrar el volúmen

necesario para remover el 100% de los metales que puedan quedar en la humedad retenida por el residuo sólido en el momento del filtrado.

Para esto, se realizaron ensayos partiendo de 5 gramos, luego del proceso de disolución, lavando con 10, 20, 30, 40, y 50 ml de agua y cuantificando el contenido de cobre y plata.

- **Determinación de la humedad retenida por los residuos de cada etapa de lixiviación:**

Esto se realizó según la norma ASTM-D2216-10 [AMERICAN SOCIETY FOR TESTING AND MATERIALS (ASTM), 2010].

- **Estudio de la solución de lavado proveniente de la segunda lixiviación ácida para ser empleada en la tercera disolución básica:** Debido a que la tercera lixiviación con tiosulfato requiere cobre y las tarjetas también contienen cobre, se realizaron ensayos de lavado sobre la hipótesis de obtener una solución de concentración 20 mM de Cu (II) identificando el volumen de agua de lavado del residuo sólido que lo contenga con el fin de ahorrar sulfato de cobre y agua.

3.3 Estudio de precipitación

3.3.1 Precipitación de cobre. Se efectuaron ensayos de electrodeposición de cobre de los licores de las primeras disoluciones ácidas, en los cuales se encuentra la mayor concentración de cobre.

Se tomaron 500 ml del licor inicial, utilizando como cátodo un electrodo rectangular de acero inoxidable y como ánodo un electrodo rectangular de plomo, ambos con un área aproximada de 29,75 cm²

Con el fin de evaluar la cinética de la reducción, se tomaron alícuotas de 100 micro litros cada 30 minutos de la solución para medir la disminución de la concentración de cobre en la solución.



Figura 8. Montaje para la electrodeposición de cobre en licores de la primera lixiviación.

3.3.2 Precipitación de oro y plata. Una vez obtenidos licores de oro disuelto de la tercera disolución, se realizaron ensayos experimentales con tres agentes precipitantes: Boro hidruro de sodio (NaBH_4), meta bisulfito de sodio ($\text{Na}_2\text{S}_2\text{O}_5$) y ácido cítrico ($\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$), agentes reductores que han sido estudiados y funcionan como agentes reductores en medio ácido. [Ali Behnamfard, et al, 2013]. Como la solución es básica, se procedió a tomar 35 ml de solución proveniente de la disolución de tiosulfato y acidificarla con una cantidad suficiente de ácido sulfúrico para llevar el pH a 2,3 y realizar el siguiente diseño experimental:

Tabla 6.

Diseño experimental para la precipitación de oro y plata utilizando Boro hidruro de sodio (NaBH₄), meta bisulfito de sodio (Na₂S₂O₅) y ácido cítrico (C₆H₈O₇) como agentes reductores.

Variable	Rango
Concentración del agente reductor	2 g/L, 6 g/L , 8 g/L , 10g/L
Tiempo de precipitación	30 min, 1 h, 1:30 h
Parámetros fijos	Valores
Concentración de oro y plata (mg/L)	19,63 ; 31,5
pH	2,3
Volumen de la solución (proveniente de la disolución con tiosulfato)	36,4 ml
Agitación	50 rpm

4. Resultados y Discusión

4.1 Caracterización del material de experimentación

4.1.1 Clasificación granulométrica. El material procesado en el molino y clasificado en las 5 fracciones granulométricas descritas anteriormente (Anexo D). En la figura 9 se observa que la mayor parte de la muestra es de granulometría gruesa (+60# Ty) alcanzando cerca de 85% en peso, debido principalmente a la separación de las cuchillas en la cámara de molienda.

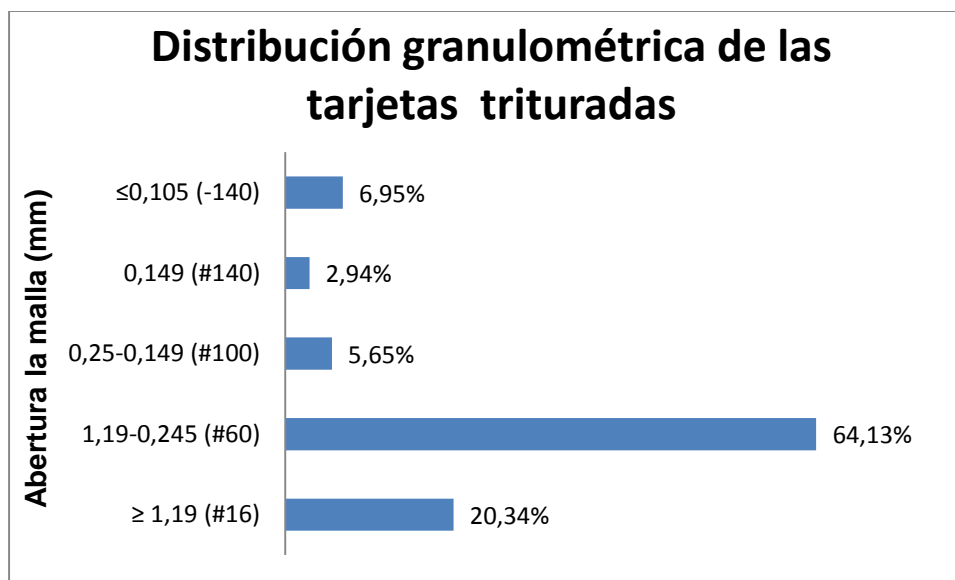


Figura 9. Distribución granulométrica de las muestras de tarjetas molidas.

4.1.2 Composición química elemental. De estos resultados se encontró que el oro presenta una distribución similar en todas las fracciones con una leve tendencia a acumularse en tamices pequeños. La plata se encuentra marcadamente más concentrada en los tamaños más pequeños (60-100# Ty), Figura 10 (a). De manera contraria, el cobre se acumula abundantemente en los tamaños más grandes, llegando a concentrarse hasta del 43% en peso en tamaños mayores a +60# y 60/100# Ty, Figura 10 (b).

Los resultados obtenidos por fluorescencia de Rayos X (Anexo F) presentaron diferencias significativas con respecto a los conseguidos por absorción atómica. Las concentraciones de oro y cobre fueron 10% más bajas según FRX, mientras que la plata y el hierro fueron entre dos y tres veces más abundantes de lo hallado por absorción atómica. Probablemente, aunque el tamaño de partícula es pequeño, la muestra tomada no fue suficientemente homogénea para confrontar los resultados con valores similares por ambos métodos, otro factor que pudo afectar los datos es la

interferencia de lectura entre tantas sustancias presentes en las muestras de tarjetas, considerando los diferentes tipos de interferencias de los métodos analíticos.

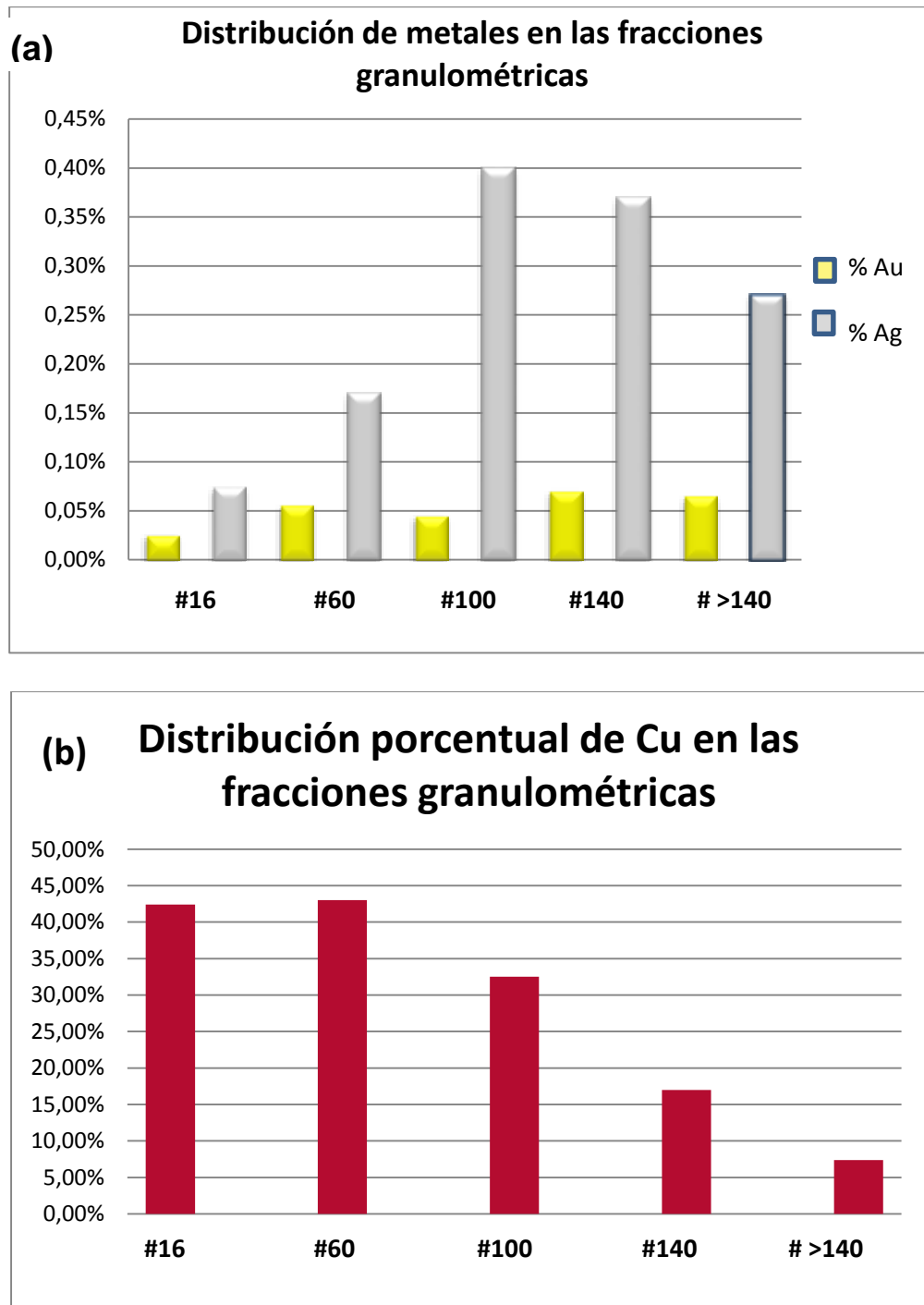


Figura 10. Distribución de metales en las fracciones granulométricas para (a) oro y plata y (b) cobre, en las muestras trituradas.

Tabla 7.

Análisis comparativo de las dos técnicas analíticas (FRX y AA) sobre las muestras de tarjetas electrónicas trituradas.

Elemento	Resultado	
	FRX	AA
Au (g/ton)	698,28	625,97
Ag (kg/ton)	2,71	1,77
Cu (kg/ton)	351,73	389,7
Fe (kg/ton)	14,26	5,71
Ni (%)	12,29	-
Ba (%)	9,91	-
Sn (%)	9,6	-
Si (%)	9,19	-
Ca(%)	4,75	-
Al (%)	4,33	-
Ti (%)	3,45	-
Otros (%)	9,7	-

4.1.3 Análisis morfológico de las muestras. En las micrografías obtenidas por SEM-EDS se pudo verificar que los metales preciosos se encuentran tanto superficialmente como dentro de capas plásticas en las tarjetas electrónicas. La distribución de estos metales se da a lo largo de toda la placa, aunque se presenta mayormente en la superficie de los contactos en las conexiones de los dispositivos del celular como la cámara, algunos puntos del teclado y los microprocesadores como se puede apreciar en la Figura 11.

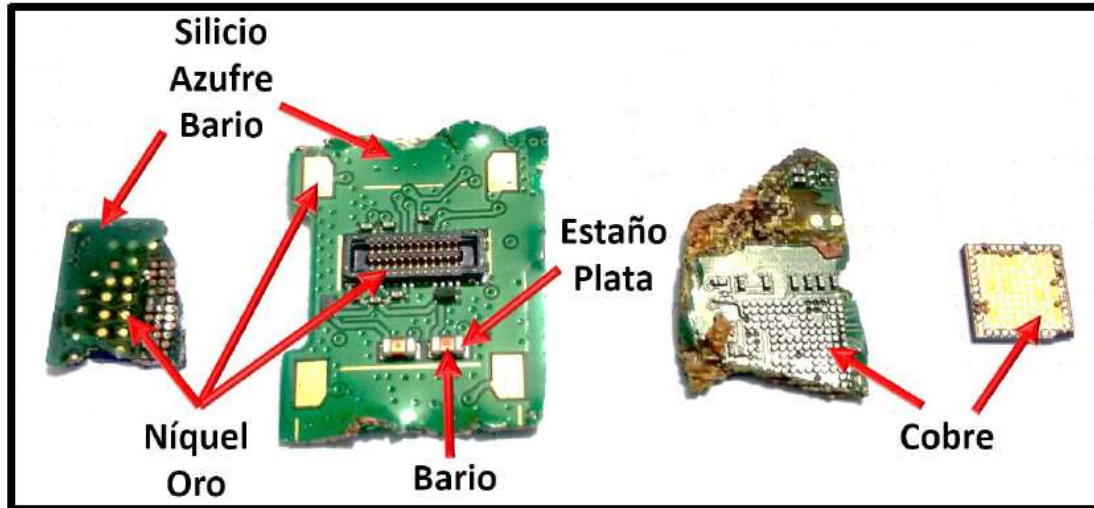


Figura 11. Resumen de los resultados obtenidos del análisis por SEM-EDS.

4.2 Estudio de lixiviación

En los ensayos preliminares se realizó una disolución de cobre en 2 etapas consecutivas con ácido sulfúrico para cada tamaño de muestra. se pudo observar que en las granulometrías de mayor tamaño la segunda etapa era primordial para disolver una mayor cantidad de cobre. Sin embargo, solo se alcanzó un 85% de disolución para estas fracciones de tamaños mayores (+100# Ty), por otro lado, las partículas más finas (-100# Ty) presentaron una disolución de casi la totalidad del cobre (99.53%) en una sola etapa, por lo que una segunda lixiviación para estos tamaños sería innecesaria (figura 12).

4.2.1 Disolución de cobre y plata.

- **Efecto del tamaño de partícula.**

Para evaluar el tamaño más adecuado de partícula, fue necesario medir el grado de disolución de los metales preciosos en las placas. La plata presentó un comportamiento similar al del cobre, sin embargo, al tratar el material residual con tiosulfato de amonio, a las mejores condiciones citadas en la literatura, se pudo obtener mayores porcentajes de disolución. En resumen, en tamaños menores a malla 100, se pudo disolver casi un 60% de la plata presente en la muestra. El tamaño más grande disolvió mayor cantidad de plata, sin embargo, esto pudo deberse al contacto de los reactivos con las partículas lo suficientemente grandes y concentradas en este metal que lo oxidaron casi por completo. El oro, que solo se disuelve bajo el complejo de tiosulfato de amonio, presentó una tendencia más acentuada presentando sus mejores porcentajes de disolución cercanos a 12%, en los tamaños de partícula más finos (-100# Ty), (figuras 12 y 13).

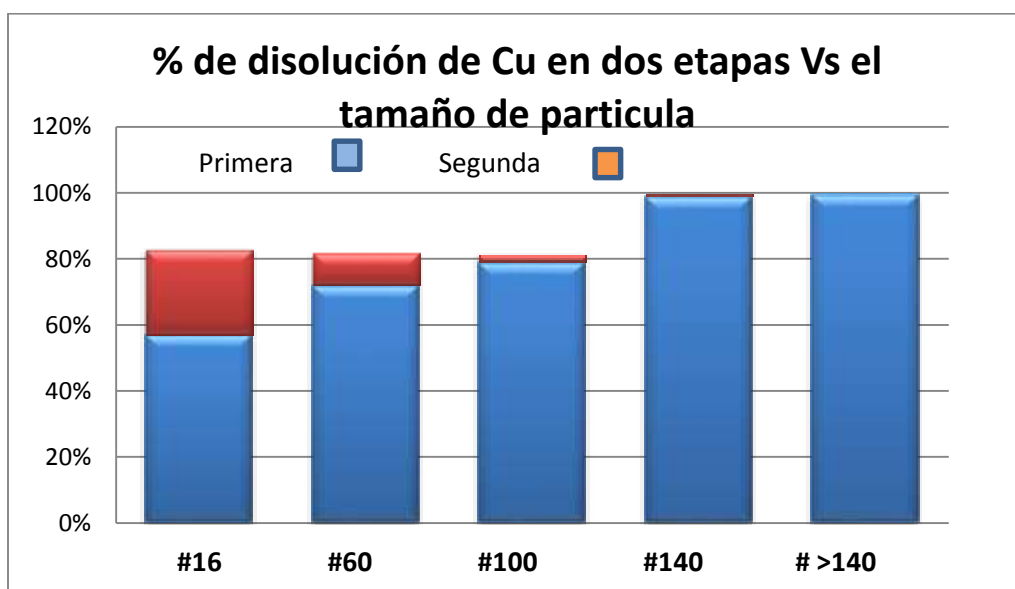


Figura 12. Disolución de cobre en dos etapas ácidas.

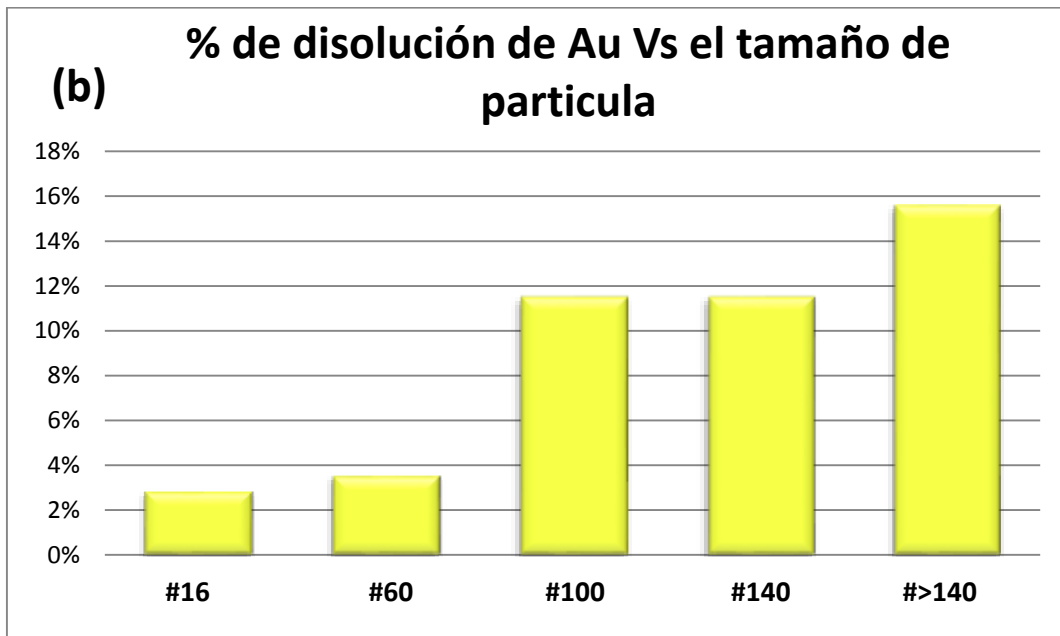
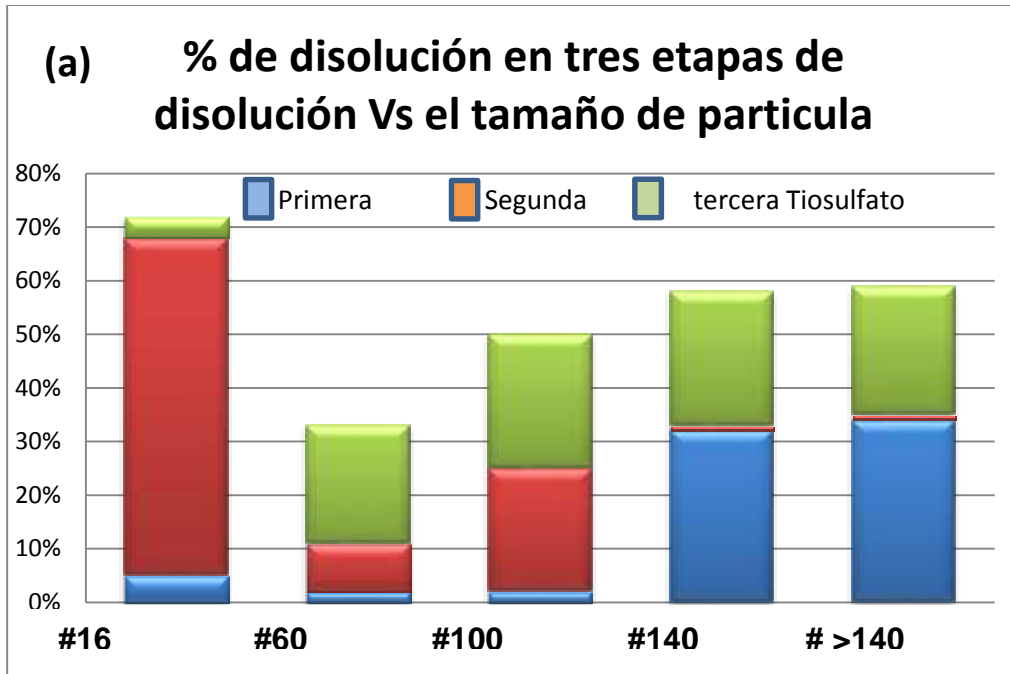


Figura 13. Disolución de plata(a) y oro (b) en 3 etapas, 2 ácidas y una con tiosulfato de amonio.

Luego de estos resultados, se decidió tomar el tamaño de partícula pasante malla 100 (<0.149 milímetros) como el adecuado tanto para disolver a mayor cantidad de cobre, como la plata y el oro. Está claro que a menor tamaño de partícula mayor porcentaje de disolución, sin embargo,

llevar toda la muestra a un tamaño pasante malla 100 requeriría un molino más preciso y también se incurriría en un costo energético mayor. En su lugar, se llevó toda la muestra hasta granulometría D80-100# Ty, es decir, 80% de las partículas pasantes malla 100 y 20% con tamaños mayores.

Con los datos de composición elemental obtenidos para cada fracción granulométrica, se determinó la ley calculada promedio de este tipo de tarjetas electrónicas, resultados que se muestran en la tabla 8. Este cálculo se realiza tomando la concentración hallada en cada fracción granulométrica, sumadas las cantidades de los metales y divididas en la suma de las dos masas de muestra (2 gr en este caso).

Una vez definida la composición de tamaños de la muestra que se usaría de ahí en adelante para todas las demás pruebas, y teniendo en cuenta que las concentraciones variarían, se procedió nuevamente a caracterizar mediante disolución total con agua regia una muestra, por triplicado, de composición granulométrica D80-100# Ty, resultados que se muestran en la tabla 9.

Tabla 8.

Leyes calculadas por medio de solución en agua regia de 1 gr de muestra en (relación sólido líquido 1/20) para cada metal.

	Ley calculada	±σ (n=6)	CV (%)
Au (g/ton)	412,50	7,6	9
Ag (kg/ton)	1,20	0,5	4
Cu (kg/ton)	303,00	8,3	2
Fe (kg/ton)	12,77	2,3	7

Es de destacar que la mayor variabilidad de los datos, expresadas la desviación estándar y el coeficiente de variación, la aportan los tamaños no pasantes malla # 100, a diferencia de la fracción pasante malla # 100 la que presenta bastante homogeneidad.

Tabla 9.

Determinación de la composición por medio de disolución con agua regia de 1 gr de muestra compuesta por un 80% de tamaños pasantes malla #100 y 20% del resto de tamaños (D80 #100).

	Composición de una muestra D80 #100	σ (n=6)	CV %
Au (g/ton)	463,6	8	4
Ag (g/ton)	476	7	3
Cu (kg/ton)	187,3	2	0,5
Fe (kg/ton)	11,2	2,7	3

Estos datos obtenidos se encuentran cercanos a los reportados por otros investigadores [Ata Akcil, et al], aun así, teniendo en cuenta la alta variabilidad de modelos, marcas y fechas de fabricación de los diferentes teléfonos usados, lo cierto es que las composiciones de cobre en tarjetas electrónicas de celulares se encuentran en no en menos del 16% y no más del 39%, el oro en no menos de 200 ppm y no más de 580 gr/ton, la plata en no menos de 600 y no más 1700 kg/ton, y hierro en no menos del 4% y no más del 15 %, siempre y cuando sea retirada la mayor cantidad de hierro en láminas de acero que poseen la mayoría de tarjetas en gran proporción, pero que en un proceso industrial serían separadas en una operación unitaria de separación magnética posterior a una primera operación de trituración gruesa.

Lo anterior confirma, respecto a tarjetas electrónicas de otros tipos de aparatos, que estas son las de mayor concentración de oro.

- **Estudio del efecto de la concentración del ácido y el tiempo de disolución.**

Después de llevar la muestra a un tamaño único (D80-100# Ty), las concentraciones de cada metal cambiarían, por lo que se repitió la caracterización con agua regia para obtener de nuevo las

concentraciones de referencia para cada metal. Los resultados de variar la concentración de ácido sulfúrico, relación solido-lixivante y tiempo de reacción se muestran en las Figuras 14 y 15, evidenciando que concentraciones superiores a 2,5 M no aportan mejoras significativas. Se observó que al estar más concentrada la muestra en metales (D80-100# Ty), los porcentajes se redujeron, por lo que surgió la hipótesis de que la solución se estuviese saturado antes de que la reacción termine, por lo que se decidió incrementar el volumen de la solución.

- **Estudio del efecto de la relación sólido-líquido.**

Aumentando la relación 1/15 se pudo alcanzar un 99.7% de disolución de cobre utilizando ácido sulfúrico a 3 molar en 3 horas y 45 minutos de reacción, mientras que con la relación 1/20 se alcanzó 99.85% de disolución de cobre a 2.5 molar de ácido y 3 horas de reacción. En las figuras 14 y 15 se puede observar que efectivamente por debajo de una relación 1/20 g/ml la solución si llegaba a saturarse, deteniendo el avance de la reacción.

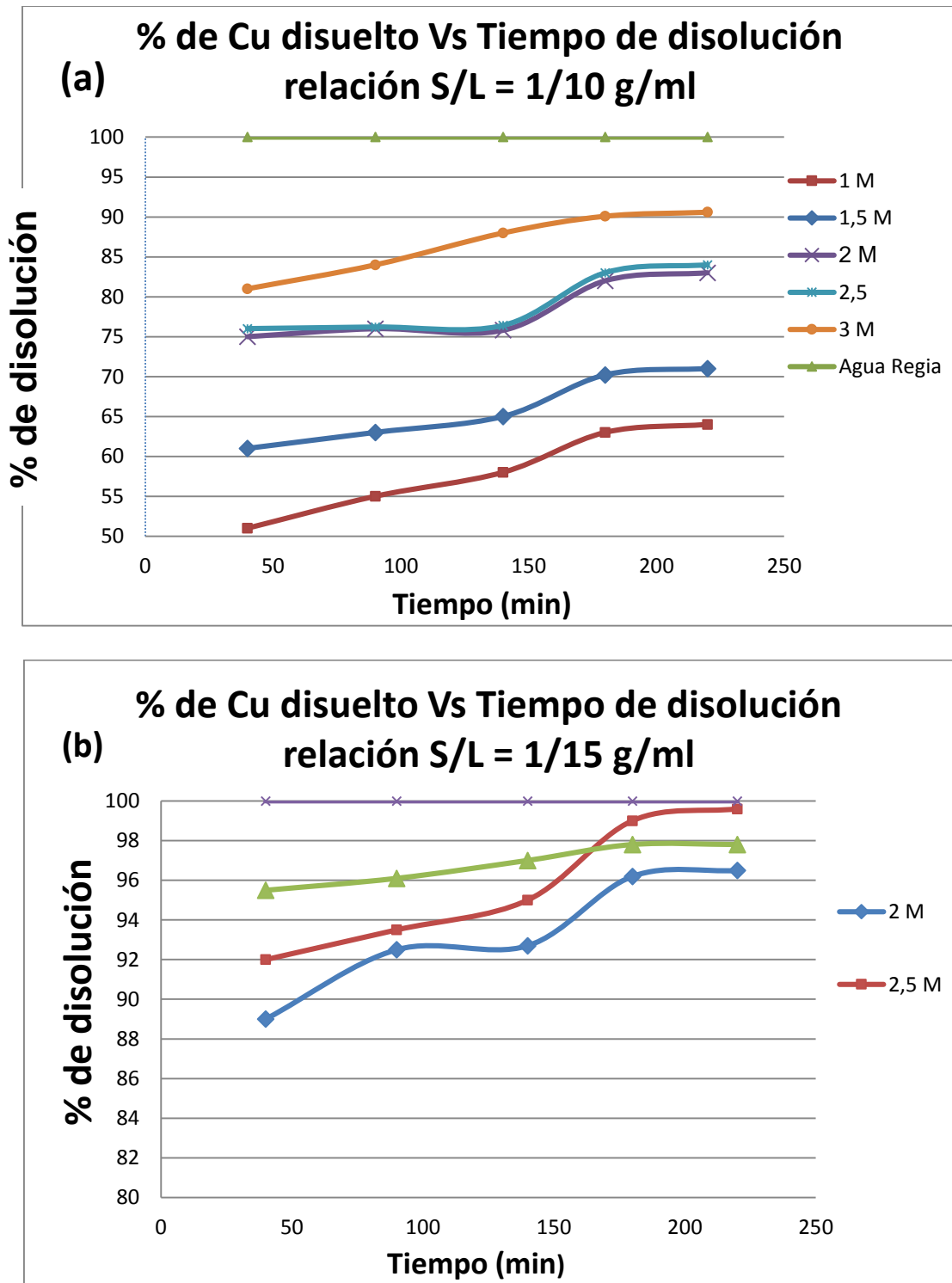


Figura 14. Disolución de cobre en relación lixiviante 1/10 g/ml (a) y 1/15 g/ml (b).

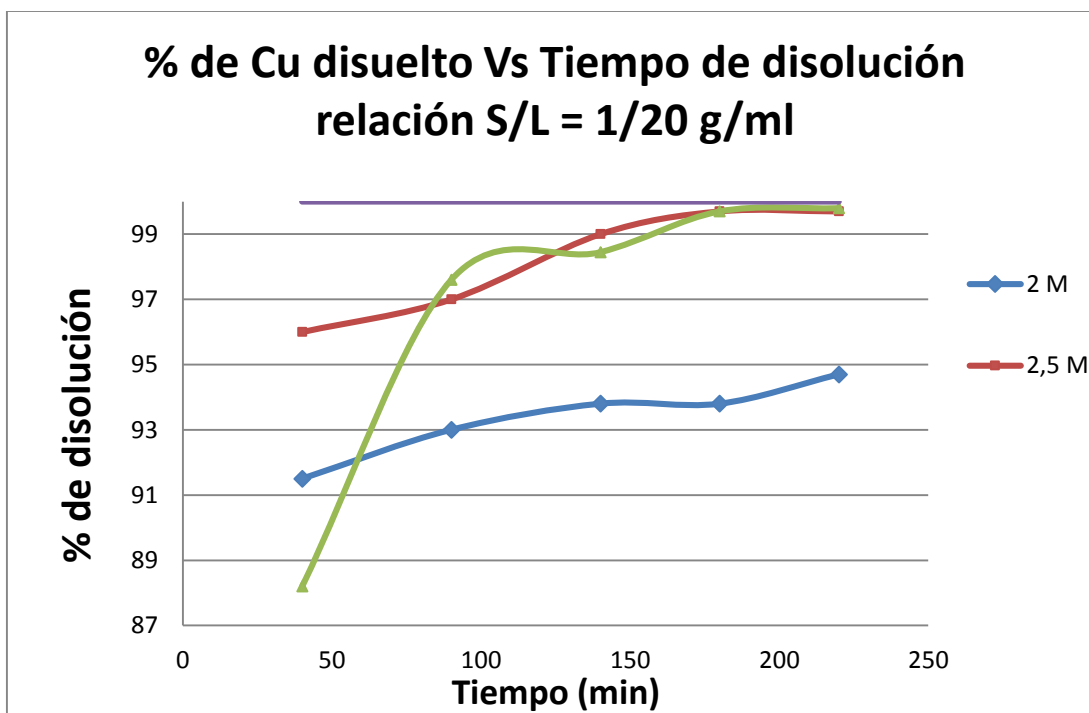


Figura 15. Mayor disolución de cobre, obtenida con una relación lixiviante 1/20 (g/ml).

Mejores condiciones de disolución ácida

Una vez definida la mezcla más adecuada de tamaños de partícula (D80 malla 100#,) y el volumen de solución adecuado (relación 1/20), se concluyó que disoluciones cercanas al 100% del cobre y 33,1% de plata (ver Figura 15) se logran con una primera etapa de disolución ácida con 2,5 M de ácido sulfúrico, 20% en volumen de peróxido de hidrogeno (35%) durante 3 horas de reacción a agitación contante. Una vez separados del licor de lixiviación, los residuos sólidos del material fueron lavados con agua destilada, secados y preparados para posteriores etapas del estudio de lixiviación.

Con una segunda disolución a las mismas condiciones se logran remover las trazas que pidiesen haber quedado de cobre y se logra un 40,3% de disolución adicional de la plata, que sumado a la primera disolución, se disuelve un total de 73,4% de la plata, Figura 16.

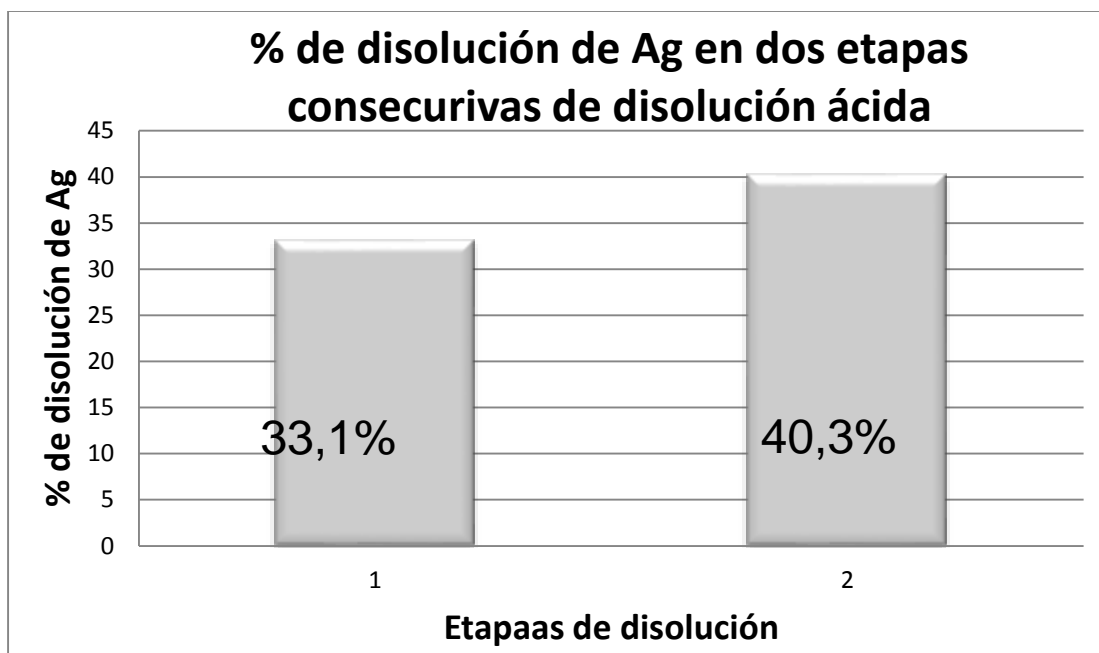


Figura 16. Disolución de plata con soluciones ácidas en dos etapas de lixiviación.

4.2.2 Disolución de plata y oro.

- **Estudio del efecto del tiempo en la disolución.**

Una vez llevado a cabo el procedimiento experimental de la cinética de la reacción usando tiosulfato en medio básico con pequeñas cantidades de cobre como catalizador, se pudo observar (ver figura 17(a)), que tiempos mayores a 4 horas no representan aumentos significativos en la disolución del oro y la plata.

- **Estudio de la concentración del tiosulfato de amonio.**

De estos ensayos se pudo concluir que la solución es efectiva para disolver el oro y plata en este tipo de residuos, y que el incremento de la concentración del tiosulfato en la solución lixivante de la primera etapa de disolución básica, favorece la cantidad de oro y plata disueltos, Figura 17(b). Puede apreciarse que concentraciones menores a 0,3 M de tiosulfato se disolvieron

mayoritariamente la plata, mientras que el oro se disuelve en cantidades no mayores al 60,0%, lo que sugiere el requerimiento de una mayor concentración de tiosulfato.

Desde otro punto de vista, una mayor disolución del oro fue obtenida cuando se aplicaron previamente dos etapas de disolución ácida antes de la lixiviación con tiosulfato; lo cual se aprecia en la Figura 17(b) y lo cual que deja claro la poca selectividad de la solución lixivante frente al oro en presencia de otros metales. Así, son necesarias dos disoluciones ácidas consecutivas que retiren la mayor cantidad de metales interferentes, de esta manera fue posible disolver hasta el 94 % del oro, en contraste con un 45 % aplicando una sola disolución ácida.

- **Segunda lixiviación básica.**

Los resultados de la disolución del oro y la plata con una segunda etapa de lixiviación con tiosulfato se presentan en la Figura 18. Como se podía esperar, se encontró que una segunda disolución de tiosulfato se lograría disolver el oro y plata restantes, sin embargo habría que evaluar la relación costo/beneficio a escala industrial.

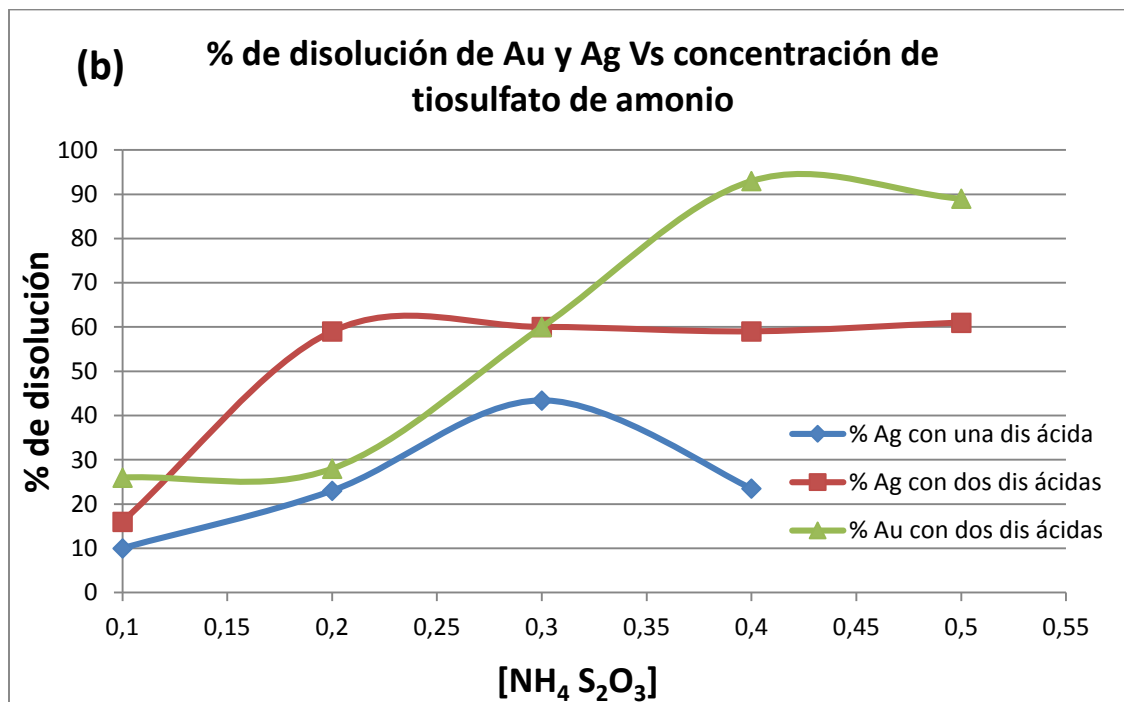
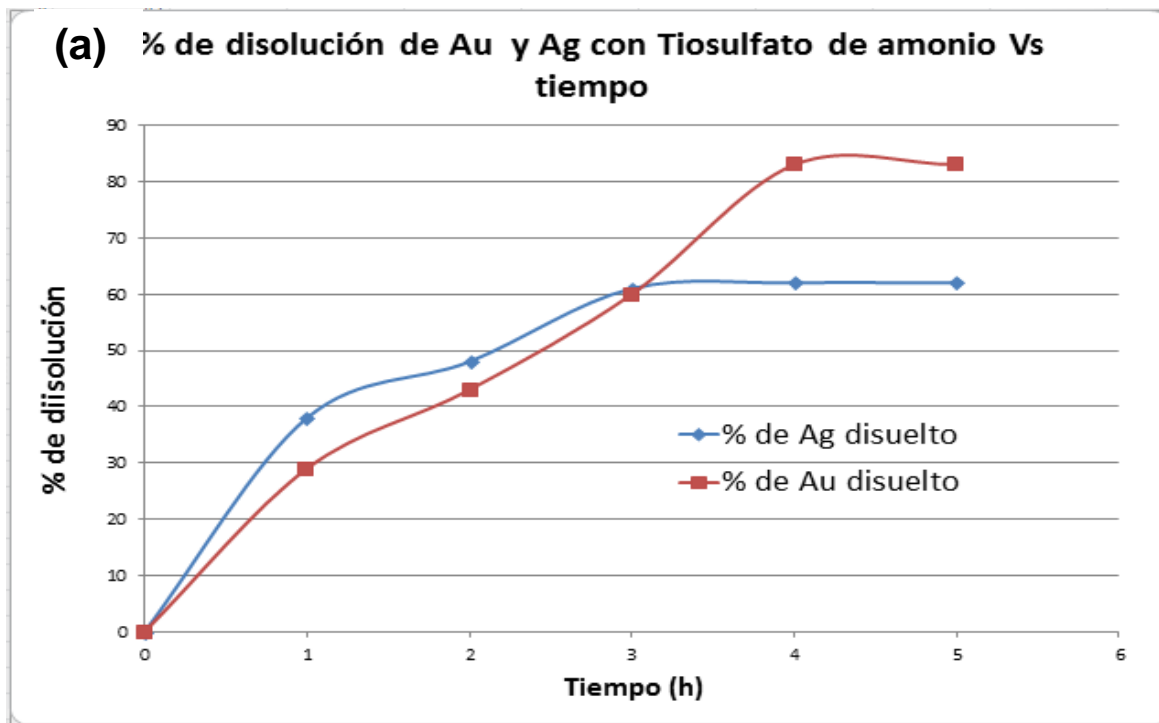


Figura 17. Disolución de oro y plata como función, (a) tiempo disolución, (b) concentración de tiosulfato.

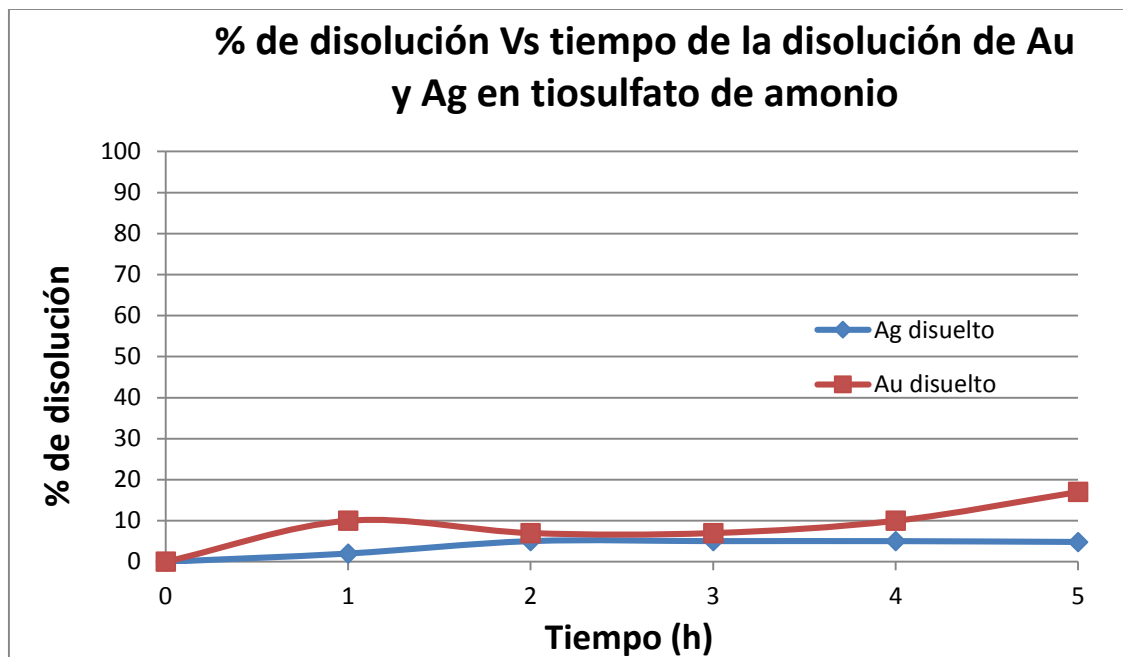


Figura 18. Segunda etapa de disolución de oro y plata con tiosulfato como función del tiempo.

- **Mejores condiciones de disolución del oro y la plata.**

Según los anteriores resultados, las mejores condiciones para la disolución del oro y la plata fueron: 0,4 M de tiosulfato de amonio, 20 mM de cobre (II) y un pH regulado con amoníaco de 10,5, durante 4 horas a agitación constante y en una única etapa de lixiviación, obteniendo disoluciones del 94,0% para el oro y 67,0% para la plata que no se logra disolver en las disoluciones acidas. Por otra parte, emplear dos etapas de lixiviación con tiosulfato, incluso a 0,4 M, respectivamente, no aporta mayores cantidades de oro y plata disueltos.

4.2.3 Filtración y lavado de los residuos sólidos.

- **Líquido retenido por los residuos sólidos en el proceso de filtración.**

En la Figura 19 se presentan los resultados de la cantidad de agua o cantidad de humedad retenida en los residuos sólidos de las diferentes etapas de lixiviación estudiadas; reportándose, 16,0% P/P para los residuos de la primera disolución ácida, 14,5% P/P para los de la segunda lixiviación ácida, 13,6% P/P para la primera y 12,9% P/P para la segunda lixiviación con tiosulfato, respectivamente. Así, por ejemplo para la primera lixiviación ácida, cantidades superiores a 0.8 mL de agua son necesarias para el lavado del residuo sólido cuando es empleada una muestra de 5 g.

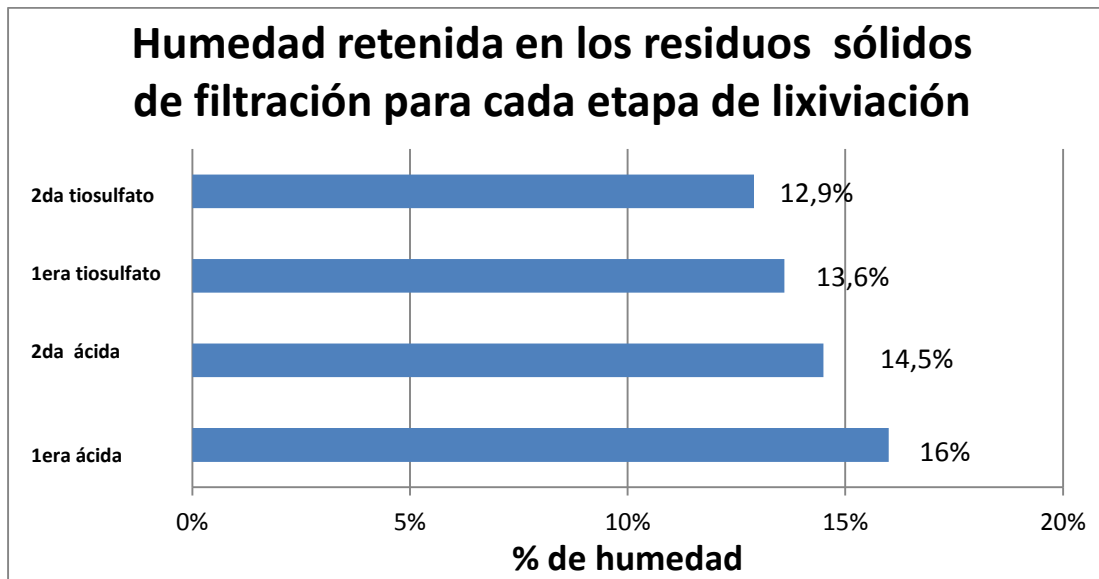


Figura 19. Porcentaje de líquido retenido en los residuos sólidos de lixiviación.

Extracción del cobre de los residuos sólidos por el agua de lavado en la primera lixiviación ácida.

La cantidad de cobre extraído con los diferentes volúmenes de agua y etapas de lavado se presenta en la tabla 10. Altos volúmenes de agua extraen una mayor cantidad del cobre (II) contenido en la humedad retenida por los residuos, debido a que mayores volúmenes generan que se libere mayor cantidad del líquido retenido. Con estos resultados, se puede intuir que dos lavados serían suficientes para lavar este tipo de residuos, empleando la mayor cantidad de agua dependiendo de su accesibilidad.

Tabla 10.

Extracción de cobre por lavado del residuo sólido de la primera lixiviación ácida.

		Volumen de agua				
[mg/L] Cu mg Cu (II)	10 mL	20 mL	30 mL	40 mL	50 mL	
Primer lavado	45.14 / 4.51	56.67 / 2.83	59.70 / 1.99	64.33 / 1.61	78.65 / 1.57	
Segundo lavado	4.51 / 1.04	0.60 / 0.60	0.74 / 0.49	0.76 / 0.38	0.75 / 0.30	
Tercer lavado	0.0014 / 0.14	0.0014 / 0.070	0.0011 / 0.040	0.0010 / 0.030	0.00030 / 0.010	
Cuarto lavado	0.00012 / 0.010	0.00011 / 0.010	0.00011 / 0.0040	0.00010 / 0.0030	0.00010 / 0.0010	

En la segunda columna de la Tabla 11 se presentan las concentraciones, en mM, del cobre (II) en las soluciones de lavado con los diferentes volúmenes de agua solamente para el primer lavado de la primera disolución ácida, con el fin de encontrar en una primera operación de lavado el volumen adecuado que contenga la concentración requerida de Cu (II) (20 mM) en la disolución con tiosulfato.

Según estos resultados, empleando volúmenes de agua entre 30 y 50 mL se pueden obtener soluciones de lavado con concentraciones entre 18 y 25 mM de Cu (II) las cuales podrían proveer el cobre (II) necesario en la disolución del oro y de la plata con tiosulfato.

Tabla 11.

Cobre extraído con diferentes volúmenes de agua de lavado de los residuos sólidos de la primera lixiviación ácida.

Volumen del lavado (ml)	[Cu (mM)] en sln de lavado	mg de Cu extraídos en el lavado
10	14,21	45,14
20	17,83	56,67
30	18,79	59,7
40	20,25	64,33
50	24,75	78,65

Estudio de la extracción de cobre y plata con la primera lixiviación ácida.

En la figura 20 se observan los porcentajes de cobre y plata retenidos en el sólido y extraídos con lavados de 50 ml de agua. 50 mL de agua equivale a 62,5 veces la humedad retenida por estos residuos (16% de la masa).

Como se observa, un 15,2% de cobre y el 8,8% de plata disuelto del material, y retenidos en la humedad son extraídos en un primer lavado que podrían mezclarse con el licor obtenido o utilizarse como aportantes del cobre necesario en la lixiviación con tiosulfato. Con el segundo lavado se extraen las pocas cantidades que quedan de estos metales; por lo que estas soluciones se podrían reutilizar como aguas de posteriores lavados. Después del segundo lavado quedan todavía presentes algunas trazas de los metales, por lo que un tercer y cuarto lavado deberían realizarse

con mucho menos volumen de agua para evitar consumos innecesarios de agua. De la suma del cobre extraído en el licor con el de las soluciones de lavado se puede deducir que el cobre prácticamente se disolvió en su totalidad, mientras que la plata solo un 33,12% en la primera etapa de lixiviación ácida.

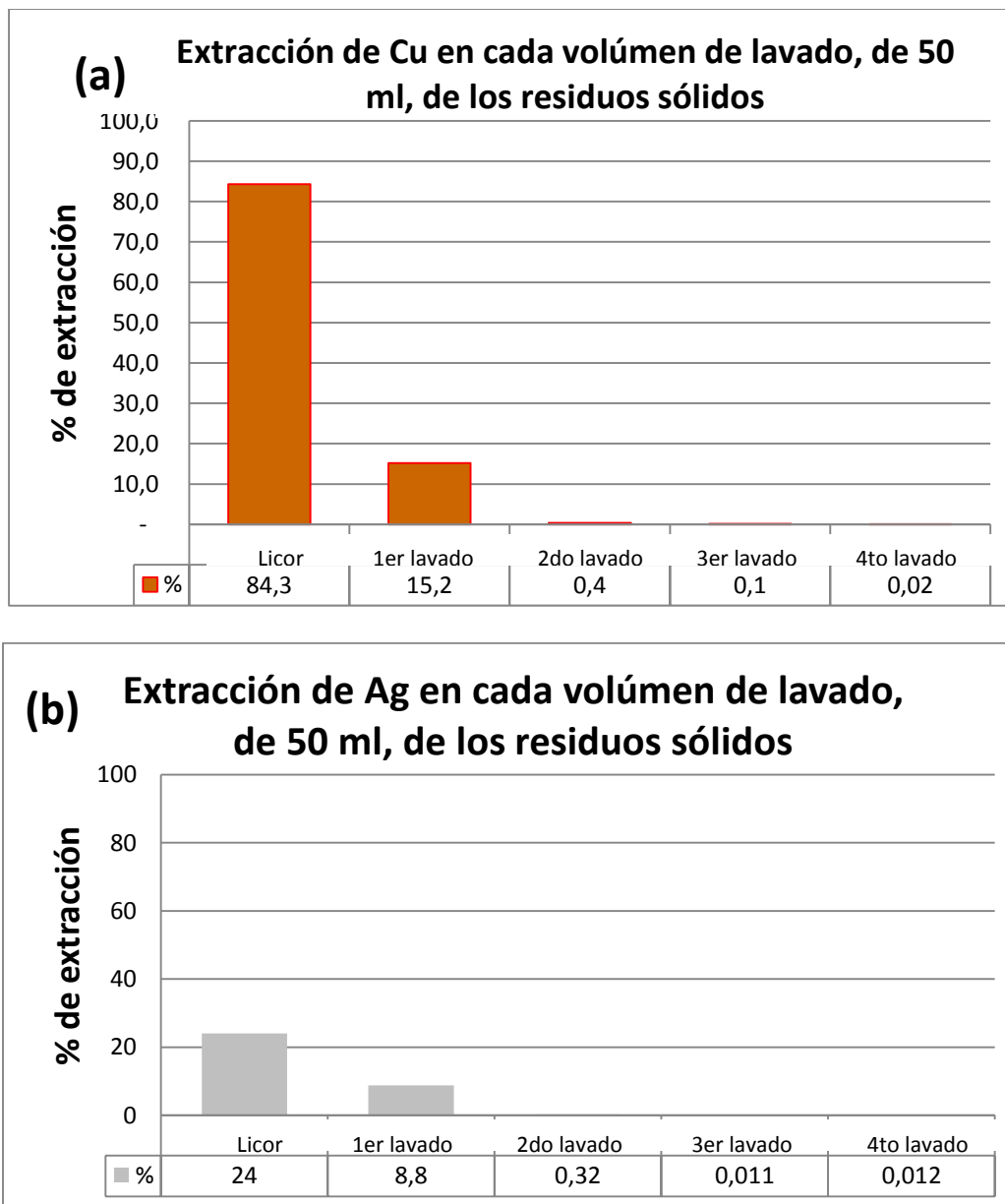


Figura 20. Extracción de cobre y plata en licor de primera lixiviación ácida y en sus soluciones de lavado, (a) cobre, (b) plata.

Estudio de la extracción de plata con la segunda lixiviación ácida.

En la figura 21 se observan los porcentajes de plata retenidos en el sólido después de la segunda disolución ácida y extraídos con lavados de 50 ml de agua.

Un primer lavado con 50 mL de agua extrae un 9,87% de la plata disuelto del material, y retenidos en la humedad por el residuo sólido. Un segundo lavado con el mismo volumen de agua extrae el 1,19% adicional. Con estos resultados será conveniente mezclar la solución de este primer lavado con el licor y reutilizar las soluciones del segundo lavado como aguas de posteriores lavados. Un tercer y cuarto lavado con ese volumen representaría un consumo innecesario de agua, por lo que podría lavarse con cantidades mucho más pequeñas.

De la suma de la plata extraída en el licor con el de las soluciones de lavado se puede calcular que alrededor del 40% de la plata se disolvió en esta segunda etapa de lixiviación ácida.

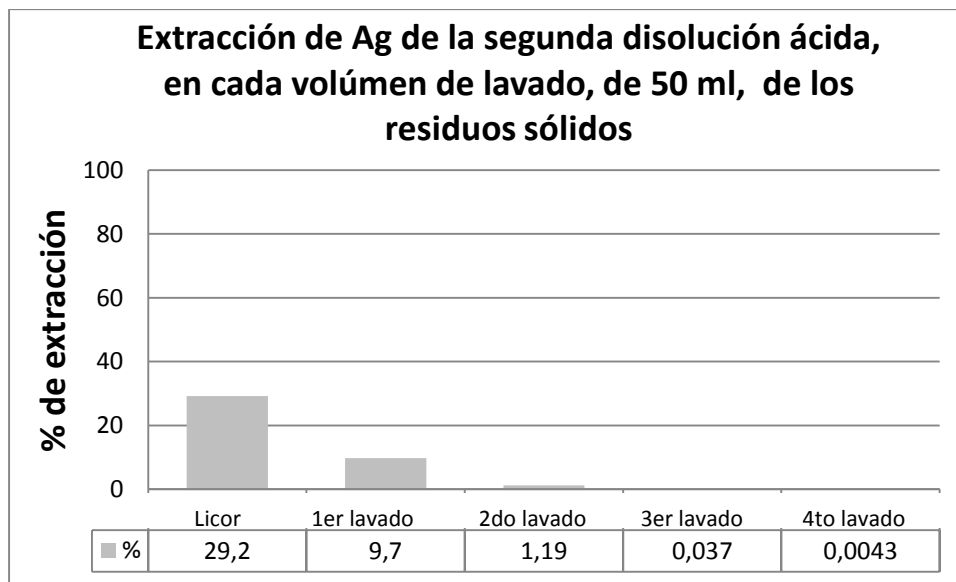


Figura 21. Extracción de plata en licor de segunda lixiviación ácida y en sus soluciones de lavado.

Estudio de la extracción de oro y plata con la primera lixiviación básica.

En la figura 22 se observan los porcentajes de oro y plata retenidos en el residuo sólido después de la disolución con tiosulfato y extraídos con lavados de 50 ml de agua.

En un primer y segundo lavado se extrae un 18,37% y 3,45% del oro disuelto y retenido por el residuo, respectivamente, por lo que es conveniente mezclar las soluciones de estos dos lavados con el licor inicial rico en oro y plata. Un tercer y cuarto lavado con 50 mL de agua extraen bajas cantidades de oro, sin embargo, por su alto valor es conveniente su reutilización como posteriores aguas de lavado pero tal vez con un volumen de agua mucho menor.

Para la plata, un primer y segundo lavado con 50 mL de agua extraen el 12,7% y 4,62% de metal disuelto, mientras que con el tercer y cuarto lavado las cantidades sobrantes son muy bajas. Por estar presente en las mismas soluciones junto con el oro, es válido el mismo tratamiento de destino de las aguas de lavado dado para el oro en el párrafo anterior.

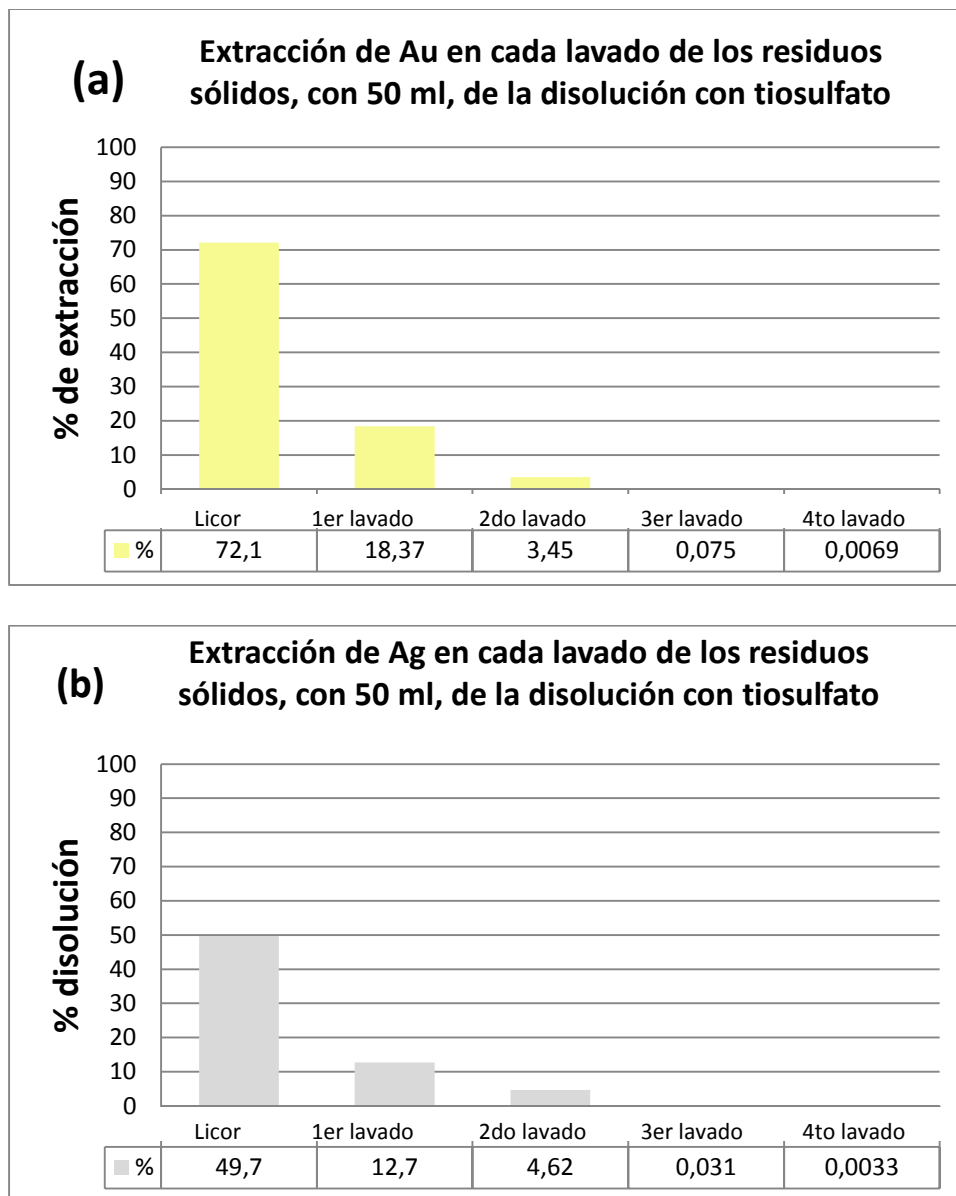


Figura 22. Extracción de oro y plata en licor de primera lixiviación con tiosulfato y en sus soluciones de lavado, (a) oro, (b) plata.

4.2.4 Estudio de la disolución de oro y plata con tiosulfato de amonio, empleando soluciones de lavado proveniente de la primera disolución ácida. Los resultados de esta experimentación se presentan en la Figura 23 utilizando las mejores condiciones halladas

anteriormente (0,4 M de tiosulfato de amonio, para pH a 10,5 ajustado con amoniaco y 4 horas de reacción).

Fueron obtenidos disoluciones del 84,8%, 86,8%, y 84,1% con 30, 40 y 50 ml, todas muy cercanas, sobresaliendo ligeramente la solución de los 40 ml de lavado, la cual posee la concentración más cercana a los 20 mM ideales (20,4 mM).

Por su parte, en el caso de la plata los porcentajes de recuperación fueron de 50,4%, 50,11% y 52,6% respectivamente a los mismos lavados

En comparación a estos resultados, con las eficiencias de 94% para el oro y el 73% para la plata utilizando agua destilada limpia, se obtuvo una reducción de la eficiencia de 7,6 puntos porcentuales para el oro y de 14,6 puntos porcentuales para la plata.

Esta reducción en la eficiencia puede deberse principalmente a la presencia de otros metales en la solución (más plata, hierro, entre otros no cuantificados en este trabajo) con los que

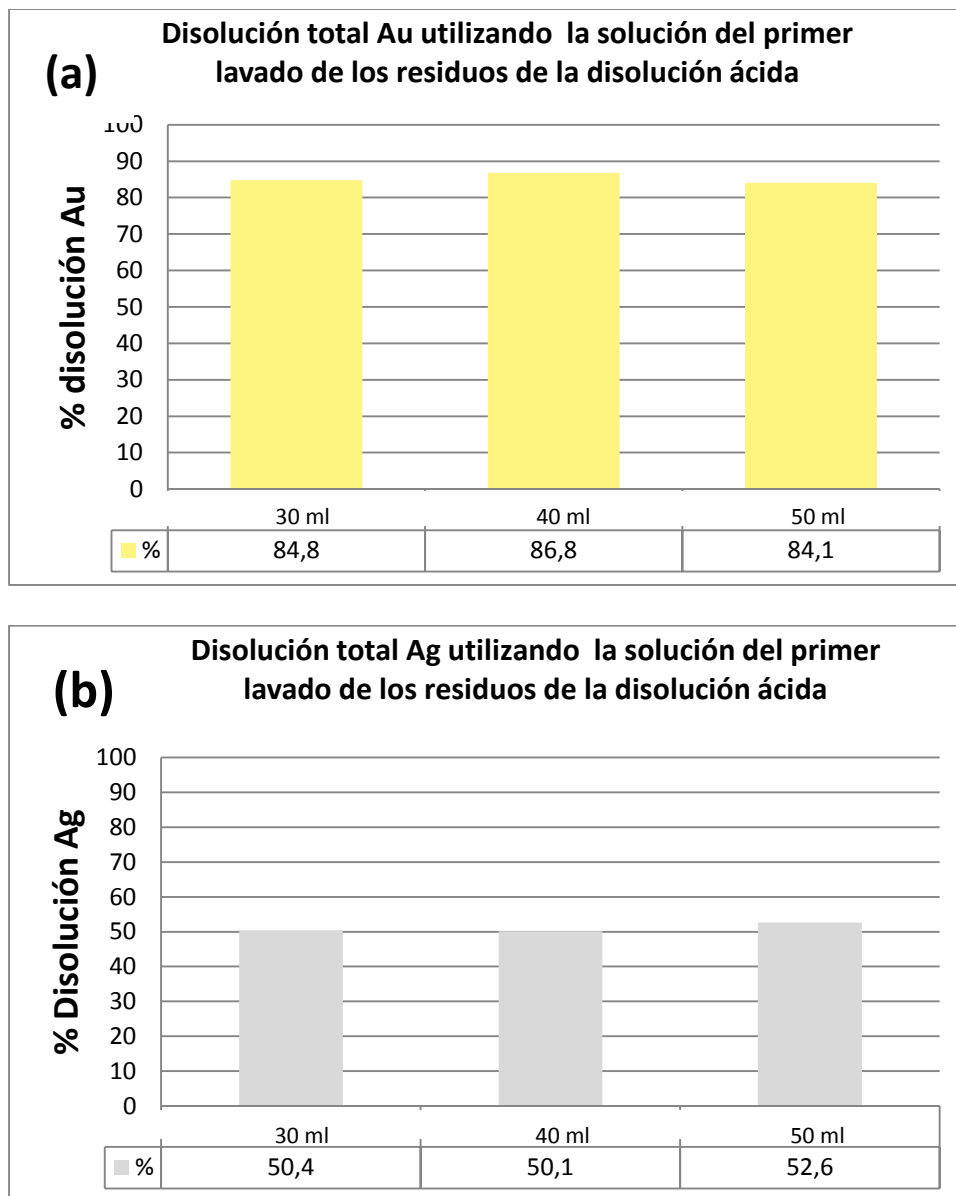


Figura 23. Disolución total de oro y plata empleando soluciones de lavado proveniente de la primera disolución ácida., (a) oro, (b) plata.

- **Estudio del efecto del aumento del tamaño de la muestra**

Una vez estudiado todo el proceso de lixiviación, se realizó un ensayo por triplicado de todo el proceso de lixiviación utilizando 80 gr de muestra. Durante las pruebas realizadas con 5 y 15 gr se había notado un incremento significativo de la temperatura de reacción, especialmente en la

primera disolución, y eficiencias más bajas, lo que permite intuir dificultades técnicas del proceso a escalas mayores que deben analizarse para el diseño de un reactor futuro para pruebas a escala piloto.

A una parte del material se le aplicó doble disolución con ácido sulfúrico a las mejores condiciones para determinar si de esta forma se podrían obtener mejores disoluciones de oro en la siguiente etapa.

Se realizó un primer ensayo preliminar con 95 gr de muestra, lo que permitió identificar que la energía liberada en esta primera etapa es tal que la temperatura puede superar los 80 °C centígrados, situación en la cual la presión de vapor del agua y en general la presión del sistema genera una efervescencia en la que la solución se derrama.



Figura 24. Ensayos preliminares de estabilidad en un contenedor plástico. A la derecha se puede observar cómo fue derretido el contenedor por el incremento de la temperatura.

Por ello se replanteó el montaje en el que se lleva a cabo la reacción en un sistema abierto, con agitación controlada mediante agitador de aspas, con reflujo parcial de los vapores generados

y con un suministro lento, a 3 ml/min, del peróxido de hidrogeno y a temperatura ambiente, con el fin de observar el comportamiento de la temperatura y la efervescencia del sistema (figura 25).

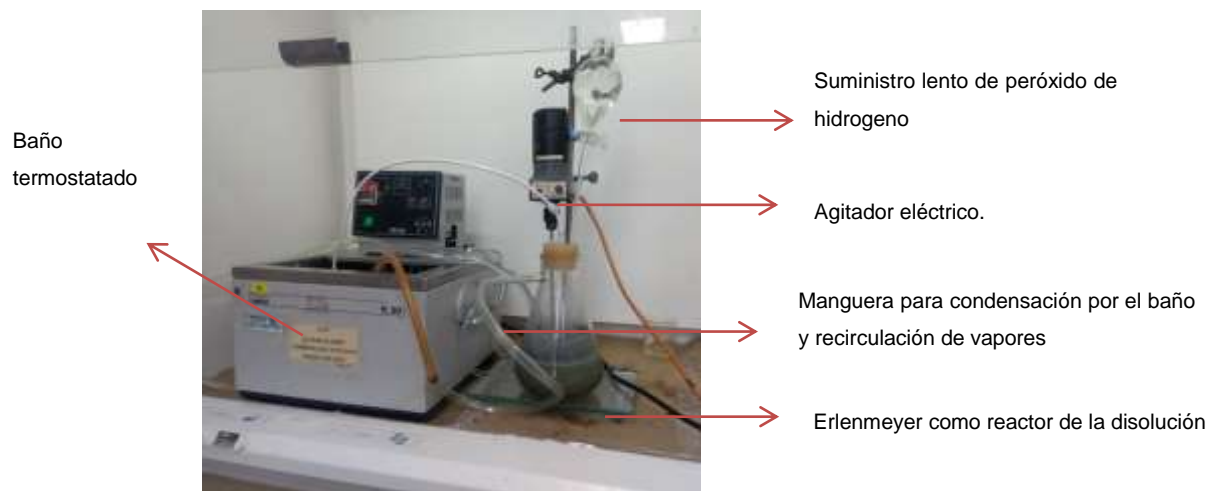


Figura 25. Segundo montaje para una muestra preliminar, donde la dosificación de peróxido de hidrogeno se realizó controladamente.

De este segundo montaje se encontró principalmente que por más que el peróxido se agregue lentamente, una vez agregado aproximadamente más del 50% del volumen de peróxido de hidrógeno, la temperatura del sistema se incrementa a más de 60 °C, momento en el cual comienza la efervescencia, la generación excesiva de espuma y el inminente derrame de la solución.

Por lo anterior, se optó por introducir el sistema en un baño termostático para controlar la temperatura y no dejarla subir por encima de los 26 °C. Se encontró que fue posible aumentar la velocidad con la que se agrega el peróxido de hidrogeno (50 ml/min) manteniendo el sistema a esta temperatura.

La cantidad de muestra utilizada a partir de este momento fue de 85 g.



Figura 26. Montaje final elegido, en el cual se controla la temperatura del sistema por medio del baño termostatado para impedir el derrame de la solución.

De lo anterior se puede concluir, a nivel operativo, que:

1. No se puede realizar la primera lixiviación a temperatura ambiente ni en recipiente cerrado, pues la temperatura y presión excesiva desbordan la solución de manera violenta.
2. En términos de diseño de un reactor a escala piloto con el que se deseen hacer pruebas posteriores se deberá elegir entre dos opciones:
 - Enfocarse en un diseño abierto, pudiendo controlar electrónicamente la temperatura del sistema en un baño de manera reproducible, a expensas de mayor tiempo de reacción, pudiendo hacer ensayos enfocados a encontrar el menor tiempo posible manteniendo la máxima eficiencia, al optimizar la velocidad con la que se agrega el peróxido sin que se

excedan los 50 °C, pues se sabe que a una temperatura mayor la pérdida de oxígeno es significativa afectando la oxidación de los metales.

- Enfocarse en un diseño tipo autoclave, con sistema de agitación, hermético o con liberación controlada de presión, que soporte altas presiones y temperaturas, agregando en una sola dosificación rápida
- todo el volumen de peróxido de hidrogeno sin sacrificar el tiempo de 3 horas necesario determinado a escala de laboratorio.

Ya en la segunda digestión ácida la temperatura de la solución apenas se incrementa a 29 °C y tampoco genera efervescencia, por lo que esta segunda etapa no representa ningún riesgo operativo y puede llevarse a cabo herméticamente a temperatura ambiente.

Una vez se pudo controlar el proceso, se repitieron ensayos por triplicado con 80 g de muestra.

Luego de cada reacción, se procedió a filtrar, lavar secar el residuo, pesarlo para identificar la reducción de masa producto de la disolución de los metales más las pérdidas que pueda haber en los filtros y por último se cuantifico la totalidad de los metales que pudiesen no haberse disuelto y que todavía estuviesen presentes en el residuo final.

Los resultados parciales y totales obtenidos en las tres disoluciones se presentan a continuación:

Tabla 12.

Resultados de disolución de Cu después de una doble disolución ácida.

Disolución de Cobre sobre 80 gr de muestra (D80 # 100)		
Disolución	Porcentaje de disolución (%)	$\pm \sigma$ (n=3)
Primera	49,1	1
Segunda	36,4	3
Total	85,5	3

Tabla 13.

Resultados de disolución de Ag en todo el proceso.

Disolución de Plata sobre 80 gr de muestra (D80 # 100)		
Disolución	Porcentaje de disolución (%)	$\pm \sigma$ (n=3)
Primera	10,2	0,5
Segunda	4,4	0,8
Tercera con tiosulfato	15,8	1
Total	30,3	1

Tabla 14.

Resultados de disolución de Au en todo el proceso.

Disolución de oro sobre 80 gr de muestra (D80 # 100)		
Disolución	Porcentaje de disolución (%)	$\pm \sigma$ (n=3)
Primera	0	-
Segunda	0	-
Tercera con tiosulfato	50,6	3
Total	50,6	3

Tabla 15.

Porcentajes de disolución de Fe durante todo el proceso.

Disolución de Hierro sobre 80 gr de muestra (D80 # 100)		
Disolución	Porcentaje de disolución (%)	$\pm \sigma$ (n=3)
Primera	72,5	-
Segunda	23,1	-
Tercera con tiosulfato	0	3
Total	95,7	3

Tabla 16.

Pérdidas de masa en cada disolución.

	Peso de la muestra (g)	% de reducción
Peso inicial	80	-
Luego de la primera lixiviación	48,90	38,9
Luego de la segunda lixiviación	43,11	46,1
Luego de la tercera lixiviación	42,67	46,7

4.3 Estudio de precipitación

4.3.1 Precipitación de cobre. A continuación se presentan los resultados obtenidos electrodeposición de cobre, en los licores obtenidos de ensayos de las primeras disoluciones,

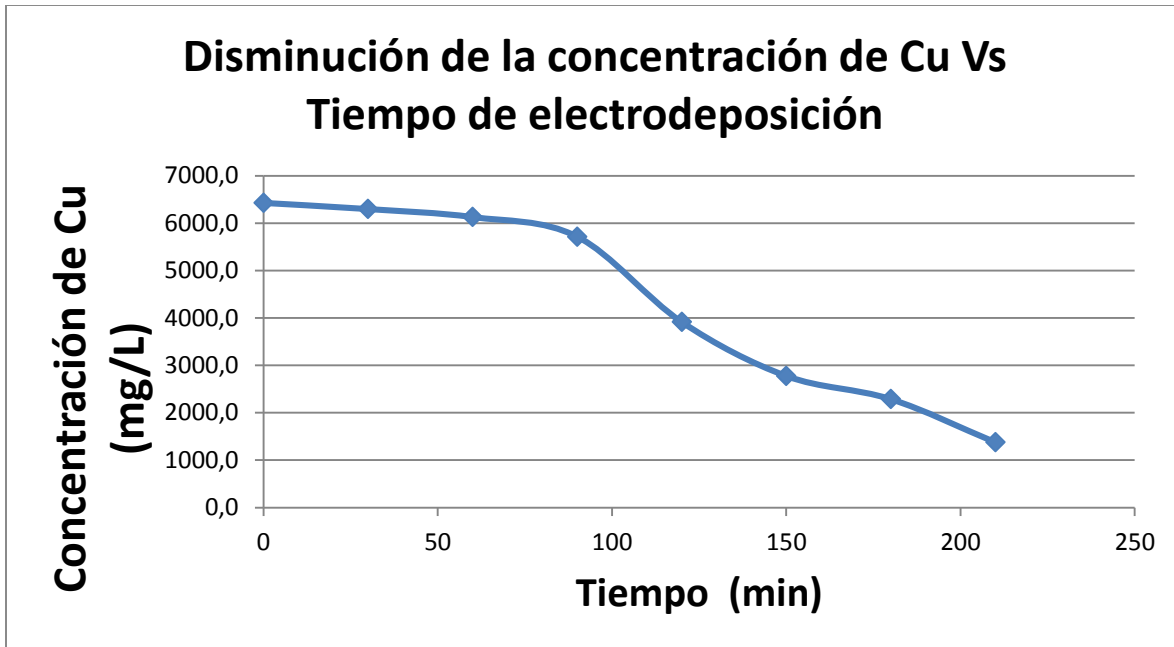


Figura 27. Disminución de la concentración de Cu Vs Tiempo de electrodeposición.

Cómo se puede observar, en tres horas y media, a 2,2 V, con un electrodo de acero inoxidable como cátodo y un electrodo de plomo como ánodo, ambos con un área aproximada de 29,75 cm², se había reducido y depositado en el cátodo el 78,54 % del cobre disuelto. Pasadas 48 horas se logró precipitar el 98,6%.

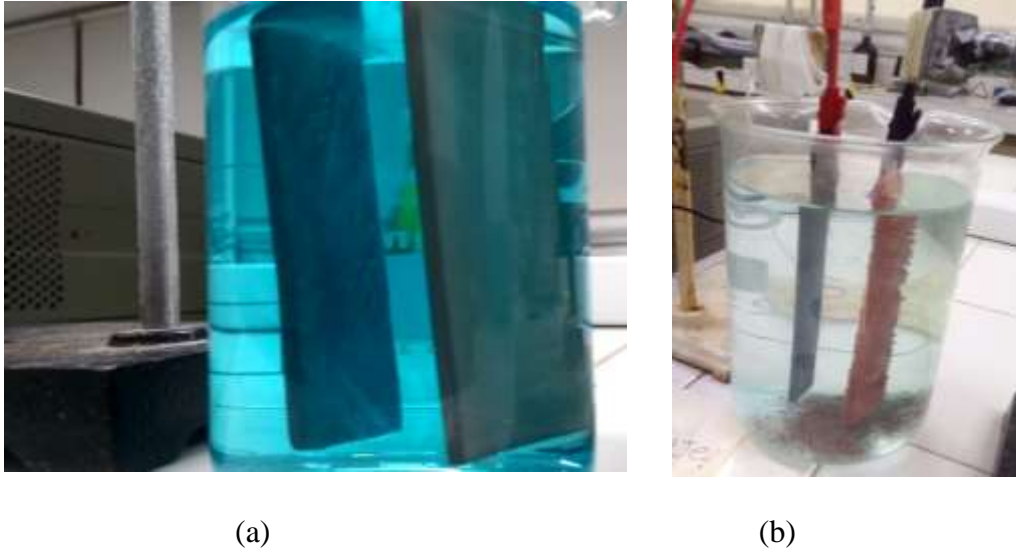


Figura 28. Electrodeposición del cobre disuelto en los licores de la primera lixiviación ácida. (a) Pocos minutos después de iniciada la reacción; (b) 48 horas después de iniciada la reacción.

4.3.2 Precipitación de oro y plata.

Estudio de la precipitación de oro y plata en función de la concentración de agente precipitante.

En primer lugar, se determinó la cantidad necesaria de ácido sulfúrico al 97% para llevar la solución básica de tiosulfato, de 35 ml, de pH 10,5 a pH 2,3. Este volumen fue de 1,4 ml, por lo que el volumen de cada ensayo aumento de 35 ml a 36,4 ml, y las concentraciones de oro y plata bajaron levente a 18,63 mg/L para el oro y 30,28 mg/L para la plata.

A continuación se presentan los resultados obtenidos de precipitación en función de la concentración a un tiempo fijo de 5 horas para el oro y la plata

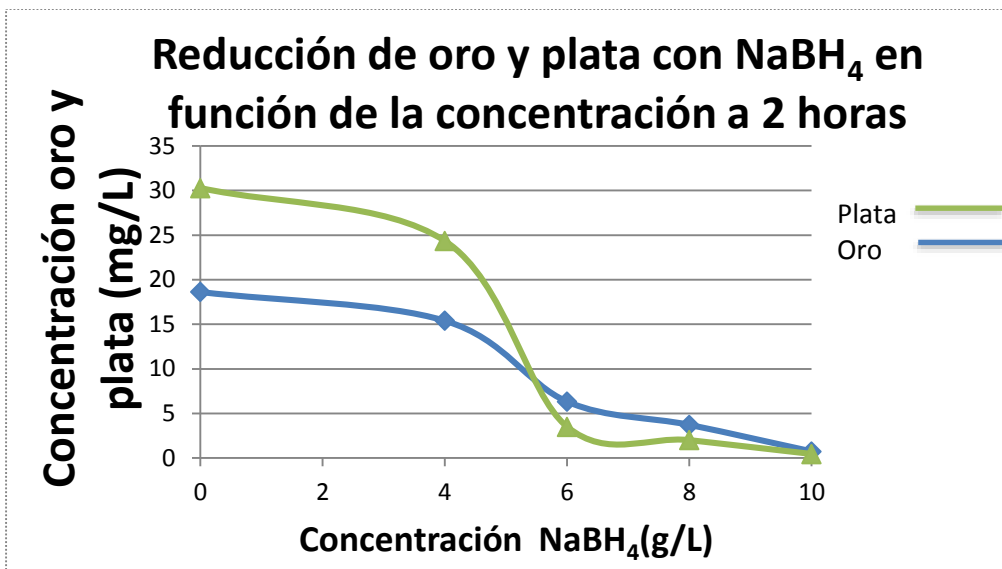


Figura 29. Reducción de oro y plata con NaBH₄ en el licor de la disolución con tiosulfato en función de la concentración. .

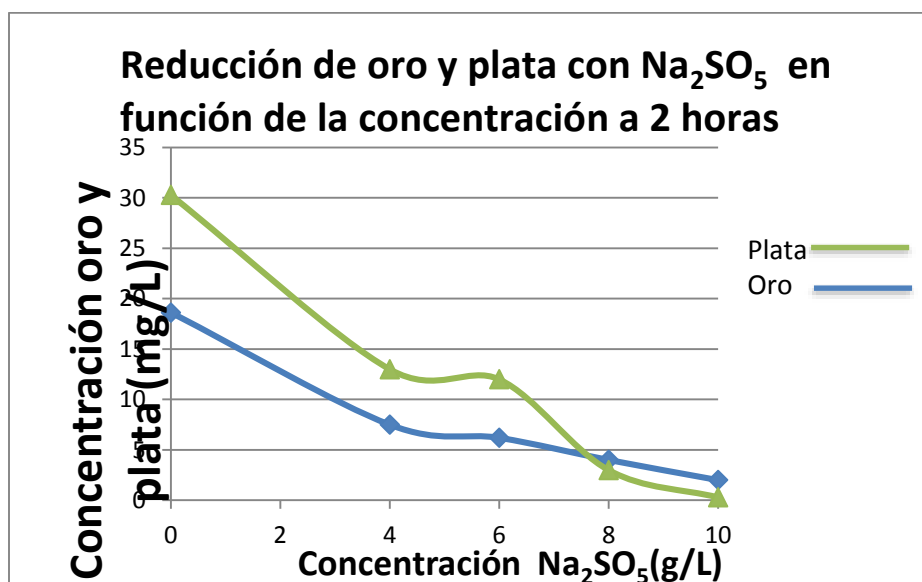


Figura 30. Reducción de oro y plata con NaBH₄ en el licor de la disolución con tiosulfato en función de la concentración.

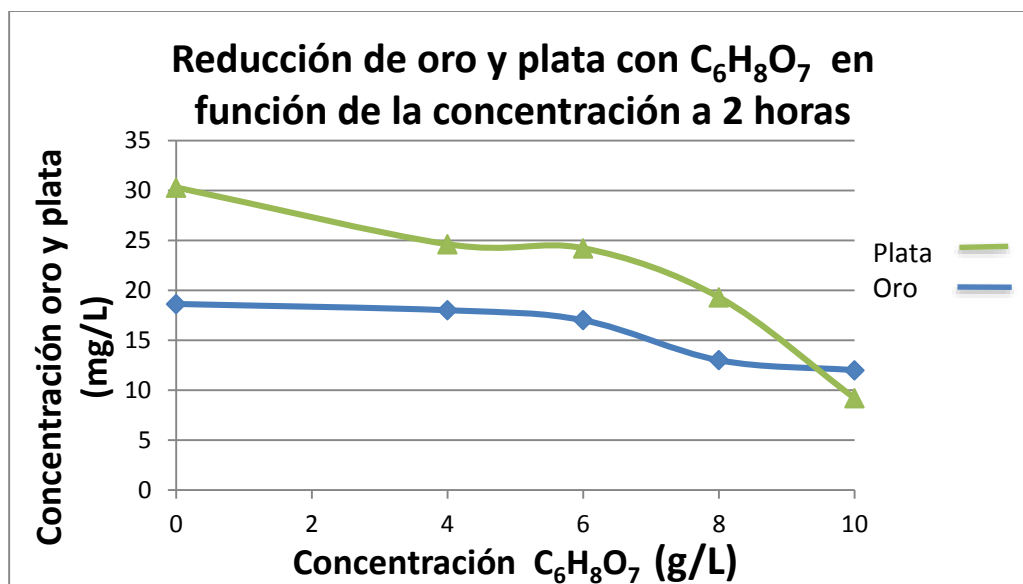


Figura 31. Reducción de oro y plata con $C_6H_8O_7$ en el licor de la disolución con tiosulfato en función de la concentración. .

Se puede observar que el $NaBH_4$ fue el mejor agente reductor a estas condiciones, todos presentaron su mejor resultado a la concentración máxima donde prácticamente más de 10g/L no se obtendría una mejora considerable. Solamente el $C_6H_8O_7$ no presentó una reducción considerable tanto para la plata como para el oro.

4.3.2 Estudio de la precipitación de oro y plata en función del tiempo. Una vez identificada que la mejor concentración es 10g/L, se procedió a realizar pruebas con esta concentración para todos los agentes precipitantes, pero tomando alícuotas de la reacción cada 30 min. Los resultados se muestran a continuación.

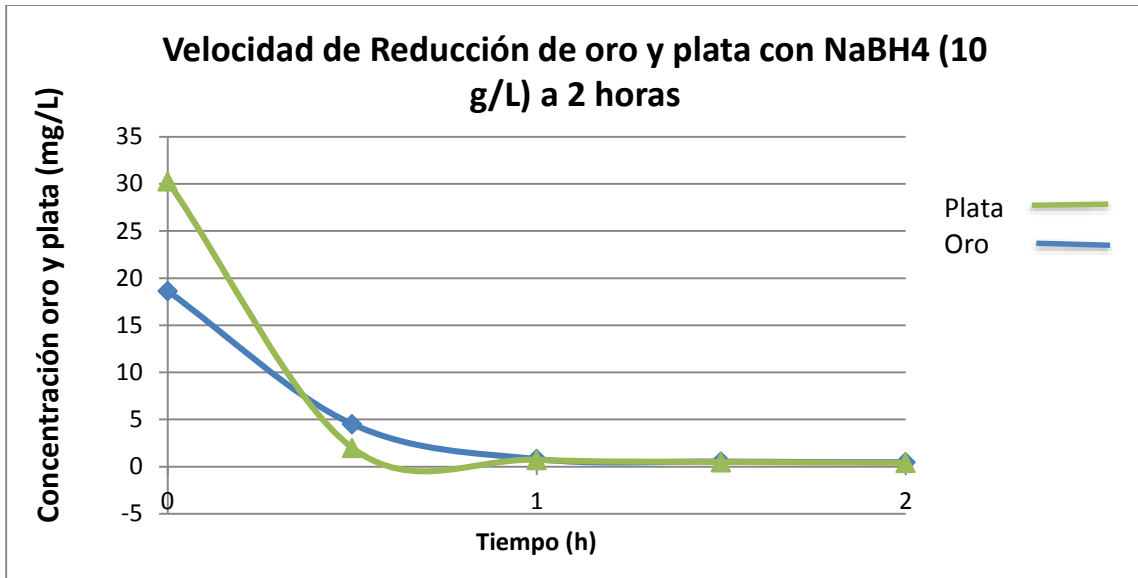


Figura 32. Velocidad de Reducción de oro y plata con NaBH4 (10 g/L) a 2 horas

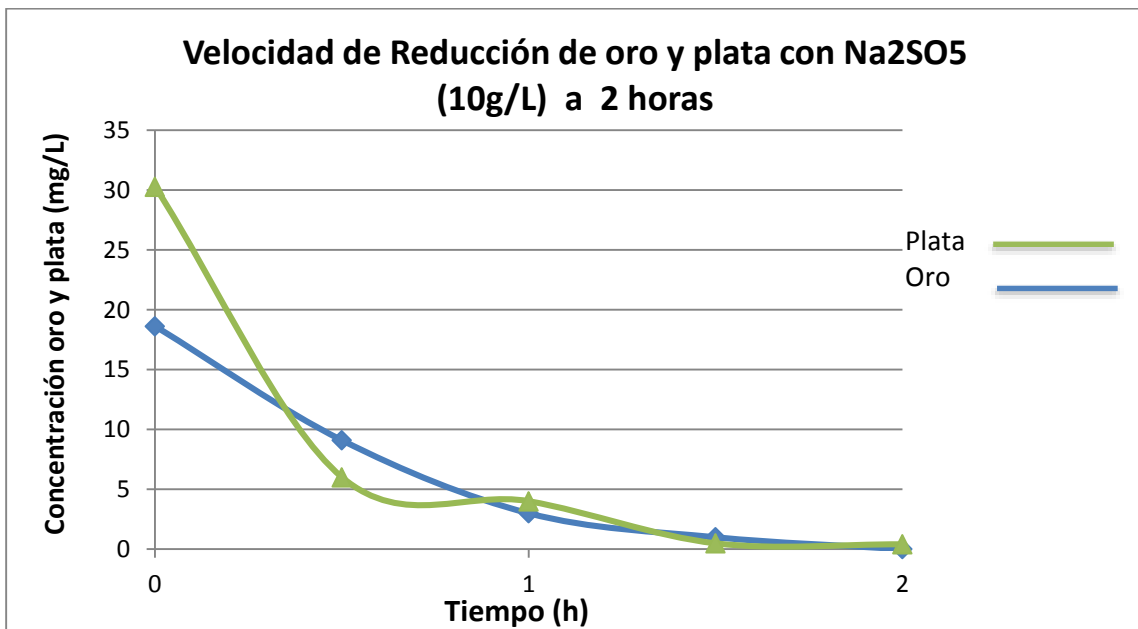


Figura 33. Velocidad de Reducción de oro y plata con Na2SO5 (10 g/L) a 2 horas

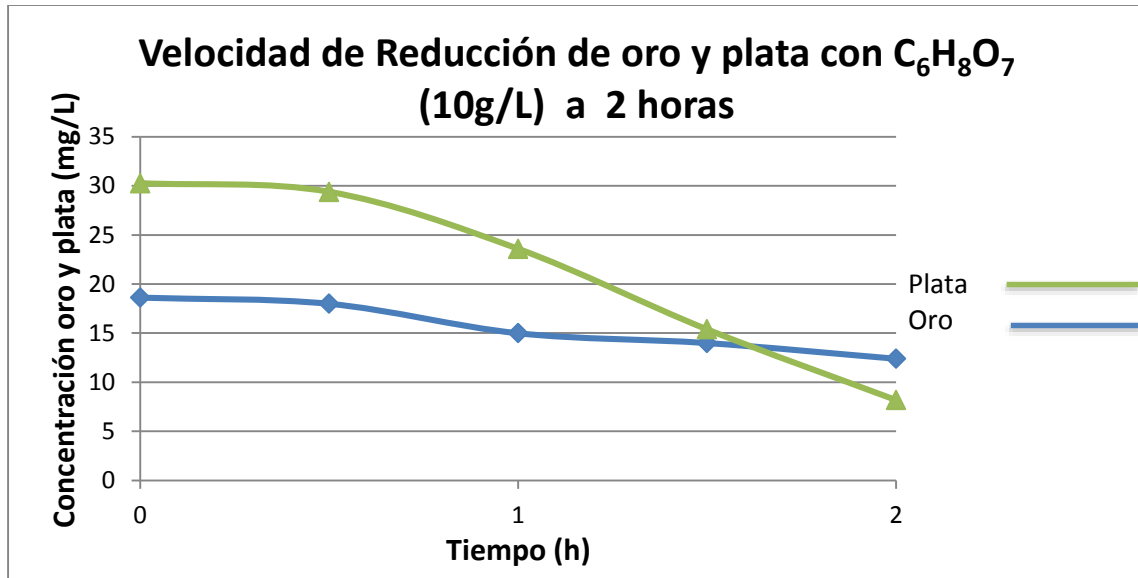


Figura 34. Velocidad de Reducción de oro y plata con $C_6H_8O_7$ (10 g/L) a 2 horas

Se logró identificar que en términos generales las cinéticas de reacción tanto para el borohidruro de sodio como para el metabisulfito de sodio son considerablemente rápidas y más del 75% de la reacción ocurre en los primeros 30 minutos.

4.4 Propuesta de un diagrama de flujo para la recuperación de cobre, plata y oro contenidos en tarjetas electrónicas de celulares

A continuación, se presenta el diagrama del proceso global.

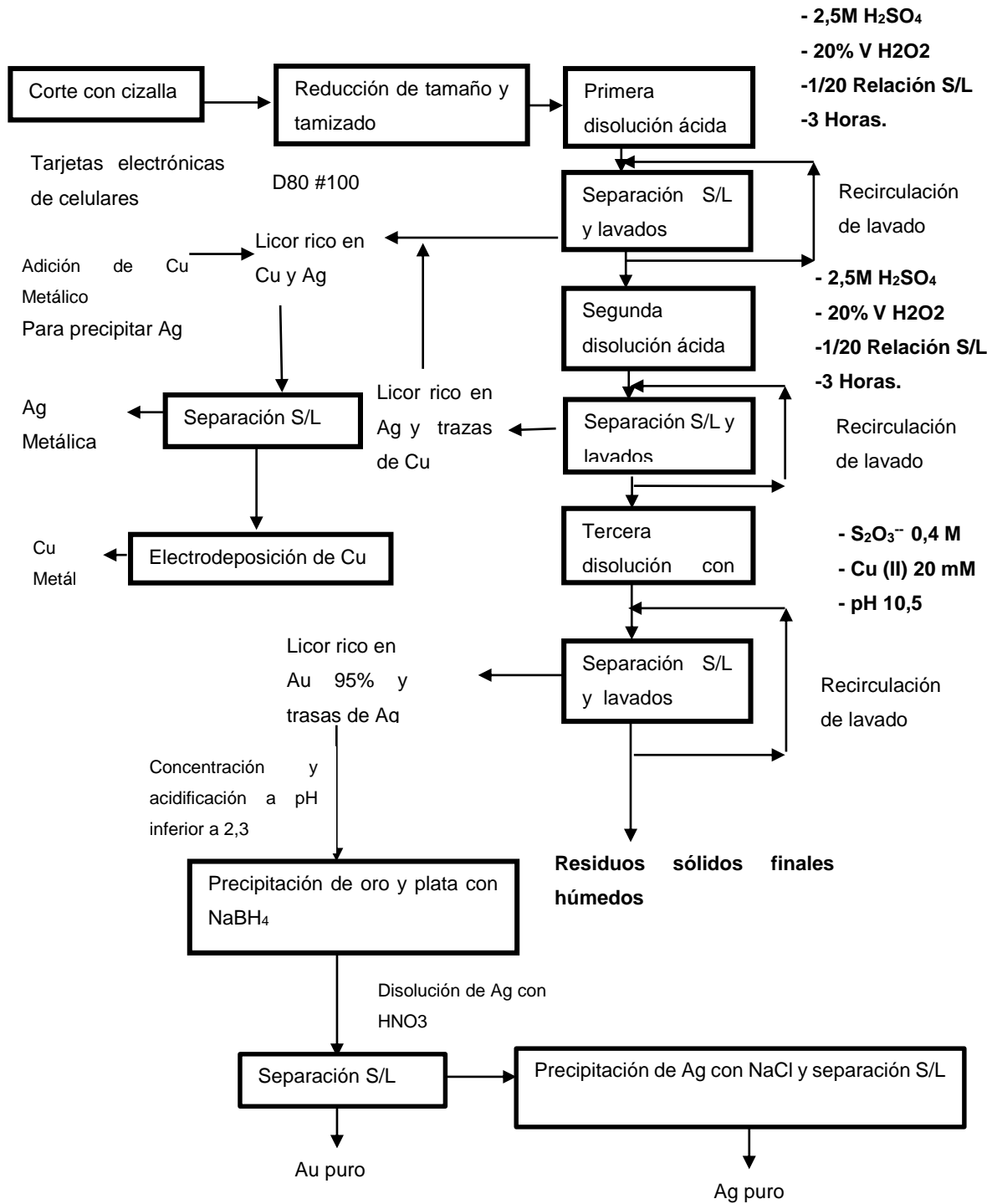


Figura 35. Propuesta del diagrama de flujo del proceso global.

5. Conclusiones

Con una composición granulométrica D80 #100 (80% pasante malla #100 y el resto de otros tamaños) se logró obtener un proceso, en dos disoluciones ácidas consecutivas y una tercera disolución en medio básico empleando tiosulfato de amonio, el cual disuelve el 99,9% del cobre y el 73% de la plata en las dos primeras disoluciones ácidas, y el 95% del oro y un 4% adicional de la plata (77% en total) en la tercera disolución con tiosulfato de amonio.

Las concentraciones de los reactivos y las condiciones con las que se obtuvo estos rendimientos fueron: relación S/L = 1/20 (g/mL), 2,5 M de H₂SO₄, 20% v/v de H₂O₂ al 35 % en 3 horas de disolución con agitación constante para las disoluciones ácidas, las cuales disuelven todos los metales base y un gran porcentaje de plata, y solución amoniacal de tiosulfato de amonio 0.4 M, cobre (II) 20 mM, pH = 10,5, relación S/L = 1/20 y 4 horas de reacción para la disolución de oro y plata.

El carácter fuertemente exotérmico de la primera disolución ácida plantea retos técnicos en ingeniería al momento de escalar el proceso, donde las variables presión y temperatura deben ser controladas para garantizar la seguridad operativa y se permita mantener la misma eficiencia del proceso.

Se logró recuperar mediante electrodeposición el 98,6 % del Cobre disuelto proveniente de la primera disolución ácida, empleando un electrodo de acero inoxidable como cátodo y un electrodo de plomo como ánodo, aplicando corriente directa a un voltaje constante de 2,2 V.

En las disoluciones de tiosulfato se logró precipitar el 96% del oro y el 99,51% de Ag con NaBH_4 89,26% de Au y 99,1% de Ag con Na_2SO_5 ; y 35,59% de Au y 69% de Ag con $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ en 2 horas de reacción y 10 g/L de concentración de los agentes precipitantes.

6. Recomendaciones

Se debe ampliar el número de metales estudiados y recuperados, en especial, paladio y platino, lo que a su vez permitirá identificar como la presencia de estos metales afecta la eficiencia de disolución de los otros metales.

Realizar estudios adicionales de la segunda etapa de lixiviación ácida que permitan obtener disoluciones completas de la plata, dejando lo más libre posible al oro para su lixiviación con tiosulfato.

Si bien se encontró que en las disoluciones ácidas el oxígeno se mantiene en concentraciones superiores a 27 mg/m³, sería ideal poder controlar su concentración realizando ensayos donde se pueda variar su concentración y evaluar su efecto sobre la eficiencia de disolución.

Diseñar un sistema tipo autoclave que permita soportar las condiciones de presión y temperatura de la primera lixiviación, donde pueda medirse con precisión la presión, la temperatura permitiendo a su vez una mezcla homogénea de toda la solución con la muestra, pudiendo así escalar el proceso sin reducir la eficiencia.

Es también deseable, que en dicho diseño se puedan medir mejor y simultáneamente variables como la concentración de oxígeno, el pH y la concentración

Realizar estudios donde se analice la pureza de los precipitados de oro y plata a mayores cantidades de NaBH_4 y Na_2SO_5

Realizar estudios más detallados de disolución con la reutilización de las aguas de lavado de los procesos de filtración, donde se aumenten en cantidades razonables los reactivos pudiendo mantener las mismas eficiencias de disolución.

Se recomienda eliminar por completo el hierro en los procesos de caracterización de las ya sea por disolución ácida, separación por solventes u otra técnica, con el objeto de evitar posibles interferencias en las lecturas del oro por absorción atómica.

Realizar ensayos para determinar la pureza del cobre en el proceso de electrodeposición.

Hacer ensayos de precipitación con concentraciones más amplias de los reactivos y evaluar otros agentes precipitantes para el oro. Así mismo, estudiar la alternativa de un proceso de electrodeposición para el oro.

Realizar ensayos con reactivos de grado comercial.

Referencias Bibliográficas

- Abbruzzese, C., Fornari, P., Mesidda, R., Veglió, F., Ubaldini, S, (1995). Thiosulphate leaching for gold hydrometallurgy. *Hydrometallurgy*. 39, 265–276.
- Akcil, A., et al. (2015). Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants – A review. *Waste Management*, <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>.
- Ruiz, A. Bautista. S., (2016). Factores influyentes en la generación de residuos de teléfonos móviles. Caso Colombia.
- American Society For Testing And Materials (ASTM), 2010. International ASTM D2216-10. Standard test methods for laboratory determination of water (Moisture) content of soil and rock by mass.
- Andrews, D., Raychaudhuri, A., Frias . (2000). Environmentally sound technologies for recycling secondary lead. *J. Power Sources* 88 (1). p. 124–129.
- Azzag M, Chatelut M Y Vittoru O. (1997). Electrodeposition of copper and nickel on InBi alloy electrodes. *Journal of applied electrochemistry*. Vol 27, pp 699-705.
- Behnamfard, A., Mehdi, M., Veglio, F, (2013). Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. En: *Waste Management*. Vol. 33, p. 2354-2363.
- Brandl, H., Bosshard, R., Weggmann, M., (2001). Computer-munching microbes: metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi. *Hydrometallurgy* 59 (23), 319–326.
- Chen, C.K., Lung, T.N., Wan, C.C., (1980). A study of the leaching of gold and silver by acidothioureation. *Hydrometallurgy* 5, p, 207–212.

- Choi, M.S., Cho, K.S., Kim, D.S., Kim, D.J., (2004). Microbial recovery of copper from printed circuit boards of waste computer by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *J. Environ. Sci. Health, Part A* 39 (11–12), 2973–2982.
- Chris, Y., Yuan, H., Zhang, C., McKenna, G., Korzeniewski, C., Li, J, (2003). Experimental studies on cryogenic recycling of printed circuit board. *J. Adv.Manuf. Technol.* 34, p. 657–666.
- Cui, J., Zhang, L., (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: a review. *J. Hazard. Mater.* 158 (2–3), 228–256.
- Gurung, M., Adhikari, B.B., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K., Alam, S., (2013). Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tanin. *Hydrometallurgy* 133, 84–93.
- Hagelüken C, (2006). Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling – A holistic approach for interface optimisation between pre-processing and integrated metals smelting and refining, *IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*, pp. 218–223.
- Hall, W.J., Williams, P.T., (2007). Separation and recovery of materials from scrap printed circuit boards. *Resour. Conversat. Recycling* 51 (3), 691–709.
- Hilson, G., Monhemius, A.J, (2006). Alternatives to cyanide in the gold mining industry: what prospects for the future. *J. Clean. Prod.* 14, 1158–1167.
- Huisman, J. WEEE, (2010). Recast: from 4 kg to 65%: the compliance consequences. 5 March, Bonn: United Nations University, Institute for Sustainability and Peace (UNU-ISP)..
- Ilyas, S., Anwar, M.A., Niazi, S.B., Ghauri, M.A., (2007). Bioleaching of metals from electronic scrap by moderately thermophilic acidophilic bacteria. *Hydrometallurgy* 88 (1–4), 180–188.
- Instituto Federal Suizo de la Prueba e Investigación de Materiales y Tecnologías (EMPA), (2008). Diagnóstico de computadores y celulares en Colombia.

International Telecommunication Union (ITU), (1999). World telecommunication development report 1999. Mobile Cellular. Disponible en: www.itu.int/en/ITU-D/Statistics/Pages/stat/default.aspx; consultado: diciembre de 2016.

International Telecommunication Union (ITU), (2016a). Time series of ICT data for the world. Disponible en: www.itu.int/en/ITU-D/Statistics/Pages/stat/default.aspx; consultado: diciembre de 2016.

Jeongb, J., Trung, H., Jhac, M., Hung, V., Leeb, Jae-Chun Thiosulfate leaching of gold from waste mobile phones, 2010. En: *Journal of Hazardous Materials*. Vol. 178, p. 1115-1119.

Karjaluoto, H., Karvonen, J., Kesti, M., Koivumäki, T., Manninen, M., Pakola, J., Ristola, A., Salo, J., (2005). Factors affecting consumer choice of mobile phones: two studies from Finland. *J. Euromarketing* 14, 59-82. DOI: 10.1300/J037v14n03_04.

Kenenneth, H., (2002). *Fundamentals of aqueous metallurgy*, Colorado: Society of mining, metallurgy and exploration.

Kim, B.-S., Lee, J., Seo, S.-P., Park, Y.-K., Sohn, H., (2004). A process for extracting precious metals from spent printed circuit boards and automobile catalyts. *J. Miner. Met. Mater. Soc.* 56 (2), 55–58

Kim, E., Kim, M., Lee, J., Jeong, J., Pandey, B.D., (2011). Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process. *J. Hazard. Mater.* 198, 206–215.

Lacoste-Bouchet, P., Deschênes, G., Ghali, E., (1998). Thiourea leaching of copper–gold ore using statistical design. *Hydrometallurgy* 47, 189–203.

Li, J., Lu, H., Guo, J., Xu, Z., Zhou, Y, 2007a. Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards. *Environ. Sci. Technol.* 41 (6), 1995–2000

Li, J., Miller, J.D., 2007. Reaction kinetics of gold dissolution in acid thiourea solution using ferric sulfate as oxidant. *Hydrometallurgy* 89, 279–288.

Li, J., Xu, Z., Zhou, Y., 2007b. Application of corona discharge and electrostatic force to separate metals and nonmetals from crushed particles of waste printed circuit boards. *J. Electrostat.* 65 (4), 233–238.

Lineamientos Técnicos para el Manejo de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos. 2010.

Madenoglu, H., 2005. Recovery of some metals from electronic scrap. Master Thesis, Ege University, Institute of Science, Izmir.

Marsden, J.O., House, C.I., 2006. *The Chemistry of Gold Extraction*, Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, second ed. Colorado, USA. MSDS for cyanide: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927707> MSDS for thiourea: <http://www.sciencelab.com/msds.php?msdsId=9927297> >.

Mecucci, A., Scott, K., 2002. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77 (4), 449–457.

Muir, D. Aylmore, M., 2005. Thiosulfate as an alternative lixiviant to cyanide for gold ores. En: *Advances in Gold Ore Processing*. Cap 3, p. 541-556.

Ott, D., 2008. Gestión de residuos electrónicos en Colombia. Diagnóstico de computadores y teléfonos celulares. *Ewaste*, Medellín, Colombia.

Paiano, A., Lagioia, G., Cataldo A., 2013. A critical analysis of the sustainability of mobile phone use. *Resour. Conserv. Recycling* 73, 162-171. DOI: 10.1016/j.resconrec.2013.02.008.

Pant, D., Joshi, D., Upreti, M.K., Kotnala, R.K., 2012. Chemical and biological extraction of metals present in E waste: a hybrid technology. *Waste Manage.* 32 (5), 979–990.

Peng, M., Layiding, W., Dong, X., Jiangang, G., Guanghong, D., 2004. A physical process for recycling and reusing waste printed circuit boards. In: *International Symposium on Electronics and Environment (ISEE)*, Washington, USA, pp. 237–242.

Perez, A. Galaviz, H., 1987. Method for recovery of precious metals from difficult ores with copper–ammonium thiosulfate. En: *US Patent 4654078*.p9.

Puckett, J., Byster, L., Westervelt, S., Gutierrez, R., Davis, S., Hussain, A., Dutta, M., 2002. Exporting Harm: The High-tech Trashing of Asia. Basel Action Network and Silicon Valley Toxics Coalition, pp. 1–51.

-Puente.L 2002. Precipitación química y adsorción en el tratamiento de efluentes conteniendo metales disueltos. Vol. 5 N° 09 3.-Perez.J.C.,2008. analisis termodinamico de especies cianuradas de oro, plata y cobre sometidas a cementacion con zinc y alumnio. Scientia et Technica Vol XIV,N°38 4.-Quiñones,J, 2009 Informe Microscopia Óptica del mineral sulfurado del Marañón5.-Calvo 1983. Cementacion de las Soluciones del Ion Tetra brommercuriato. Anales de Química.Vol 83,pg 390 – 393

Quinet, P., Proost, J., Van Lierde, A., 2005. Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. Miner. Metall. Process. 22 (1), 17–22.

Real Decreto 110 UE, de 20 de febrero, sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. 2015.

Real Decreto 110 UE, de 20 de febrero, sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. 2015.

Román, I., 2015. El aporte de los operadores móviles en la reducción de la basura electrónica. Caso de estudio. Disponible en: E-Waste en Colombia; GSMA, www.gsma.com/latinamerica/wp-content/uploads/2015/02/ewaste-colombia.pdf consultado: diciembre de 2016.

Senanayake, G., 2004. Gold leaching in non-cyanide lixiviant systems: critical issues on fundamentals and applications. Miner. Eng. 17, 785–801.

Serrano León, Cruz Becerra, 2013. Lixiviación con tiosulfato de minerales auroargentíferos santandereanos como método alternativo a la cianuración. Universidad Industrial de Santander.

Suckling, J., Lee, J., 2015. Redefining scope: the true environmental impact of smartphones? Int. J. LCA. 20,1181-1196. DOI: 10.1007/s11367-015-0909-4.

SYED, S. Recovery of gold from secondary sources-a review, 2012. En: Hydrometallurgy. p. 115-116, 30-51.

T. Lindhqvist, 2000; "Extended Producer Responsibility in Cleaner Production: Policy Principles to Promote Environmental Improvements of Product Systems". IEEE Lund University.

United Nation University (UNU). Global E-Waste Volume Hits New Peak in 2014: UNU Report. 2015. http://unu.edu/news/news/ewaste-2014-unu-report.html?utm_source=home&utm_medium=top&utm_term=news&utm_content=global-ewaste-monitor&utm_campaign=unu-ias.

US Department of Justice (USDOJ), 2015. Herfindahl-Hirschman index. Disponible en: <https://www.justice.gov/atr/herfindahl-hirschman-index>; consultado: diciembre de 2016.

US Environmental Protection Agency (USEPA), 2011. Electronics waste management in the United States through 2009. EPA 530-R-11-002. Washington DC.

Wen, X., Zhao, Y., Duan, C., Zhou, X., Jiao, H., Song, S., 2005. Study on Metals recovery from discarded printed circuit boards by physical methods. In: International Symposium on Electronics and the Environment (ISEE), Washington, USA, pp. 121–128.

Wildmer, R., Oswald-Krapf, H., Sinha-Khetriwal, D., Schnellmann, M., Böni, H., 2005. Global perspectives on e-waste. *Environ. Impact Assess. Rev.* 25 (5), 436–458.

Williamson, M. Rimstidt, J. 1993. The rate of decomposition of the ferric-thiosulfate complex in acidic aqueous solutions. En: *Geochim et Cosmochim Acta*. Vol, 57. p. 3555-3561.

Yang, T., Xu, Z., Wen, J., Yang, L., 2009. Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy* 97 (1–2), 29–32.

Yazici, E.Y., 2012. Recovery metals from electronic waste with physical and hydrometallurgical methods. Ph.D. Thesis, Karadeniz Technical University, Institute of Science, November, Trabzon.

Yu, J., Williams, E., Ju, M., 2010. Analysis of material and energy consumption of mobile phones in China. *Energy Policy* 38, 4135-4141. DOI: 10.1016/j.enpol.2010.03.041

Zhang, Y., Liu, S., Xie, S., Zeng, X., Li, J., 2012. Current status on leaching precious metals from waste printed circuit boards. In: The 7th International Conference on Waste Management and Technology, Procedia Environmental Sciences, vol.16, pp. 560–568

Zhao, Y., Wen, X., Li, B., 2004. Recovery of copper from waste printed circuit board. J. Miner. Metall. Process. 21, 99–102.

Apéndices

Apéndice A. Especificaciones del reactivo

Reactivo	Formula química	Especificación
Ácido clorhídrico	HCl	Merck/ 37%
Ácido nítrico	HNO ₃	Merck/ 65%
Ácido sulfúrico	H ₂ SO ₄	Merck/ 95-98%
Amoníaco	NH ₄	Merck/ 30%
Peróxido de hidrógeno	H ₂ O ₂	Tecnoquímicas/ 50%
Sulfato de cobre	CuSO ₄ *5H ₂ O	Merck/ 99%
Tiosulfato de amonio	NH ₄ (S ₂ O ₃)	Merck/ 98%
Boro hidruro de sodio	NaBH ₄	Merck/ 99%
Meta bisulfito de sodio	Na ₂ SO ₅	Merck/ 99%

Apéndice B. Principales equipos utilizados

	<p>Cizalla de banco para laminas metálicas</p> <p>Aplicación: Corte de las placas electrónicas. Tomado de: https://www.traverstool.com.mx/maq_18/61-251-041.html</p>
	<p>Molino de cuchillas</p> <p>Aplicación: Trituración de las tarjetas Tomado de: Autor</p>
	<p>Ro-Tap para análisis granulométrico</p> <p>Aplicación: Tamizado de tarjetas trituradas. Tomado de: http://lavallab.com/es/products/tamizadores-zarandas-tamices/tamizadoras-ro-tap/</p>
	<p>Agitador mecánico de rodillos</p> <p>Aplicación: Agitación constante de botellas con soluciones lixiviantes. Tomado de: Autor</p>

Apéndice C. Material clasificado en fracciones



+16# Ty (≥ 1.19 mm)



16/60# Ty (1.19 mm - 0.250 mm)



60/100# Ty (0.250 mm - 0.149 mm)



100/140# Ty (0.149 mm - 0.105 mm)

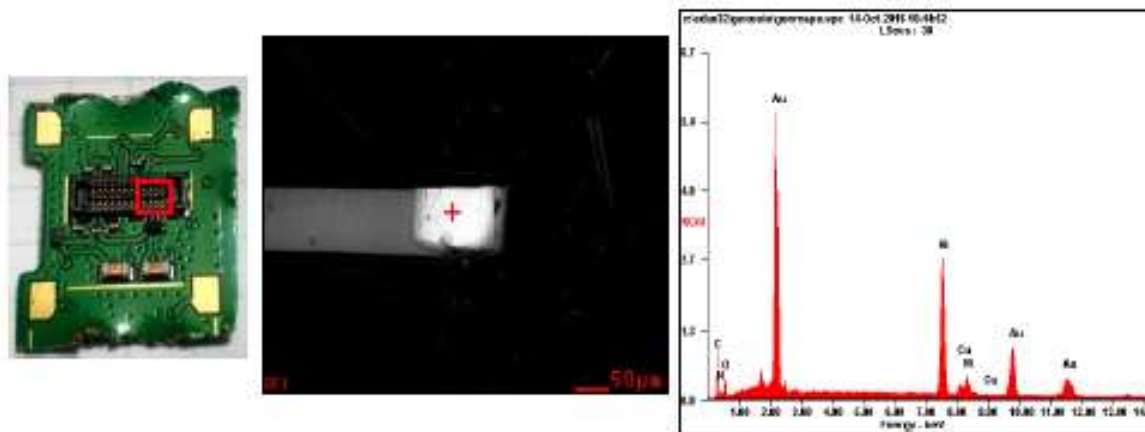
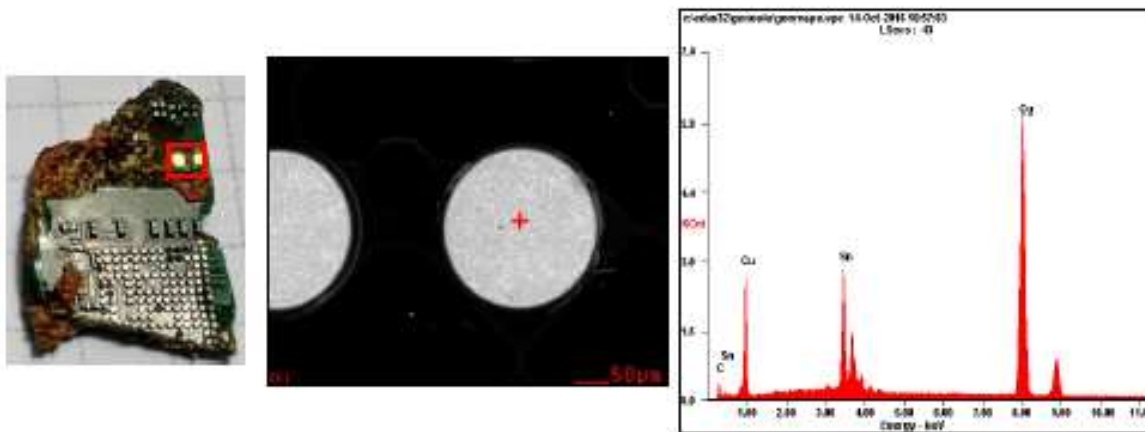
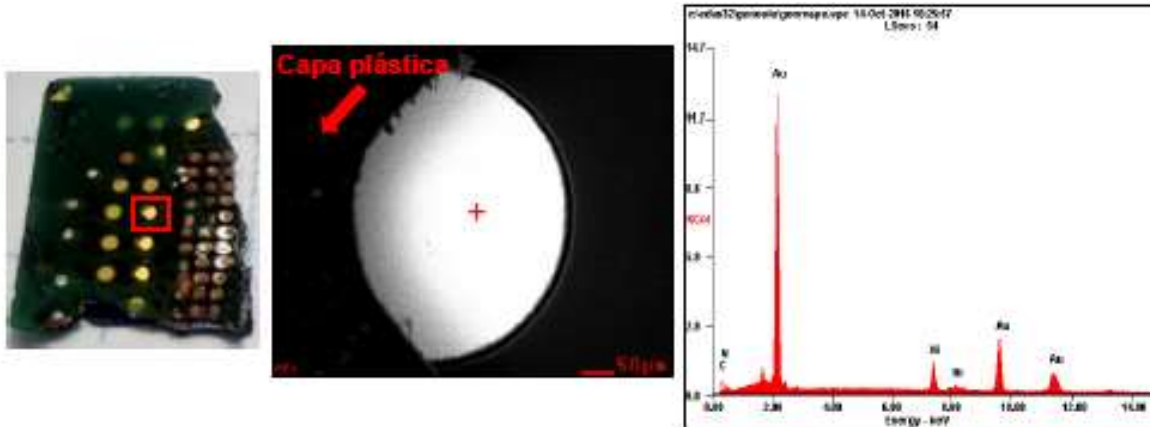


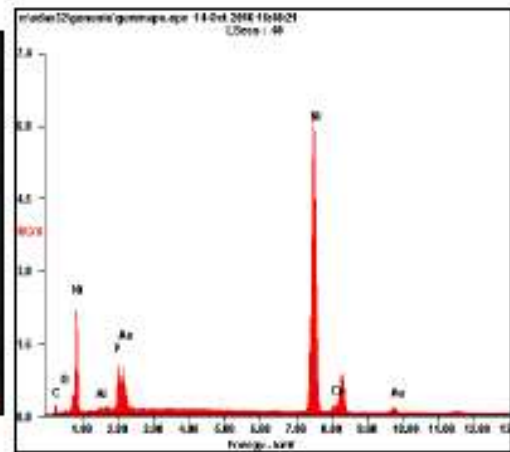
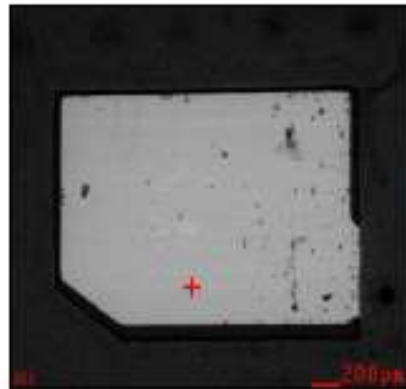
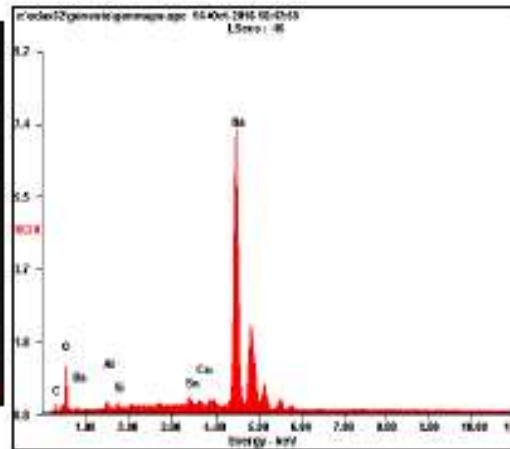
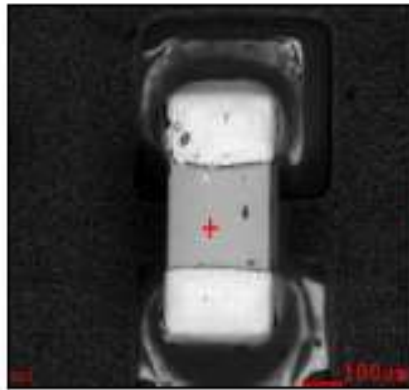
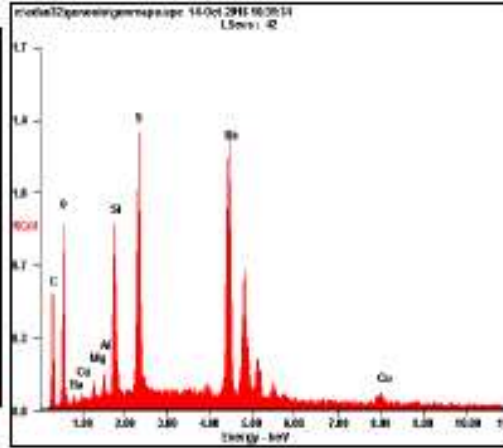
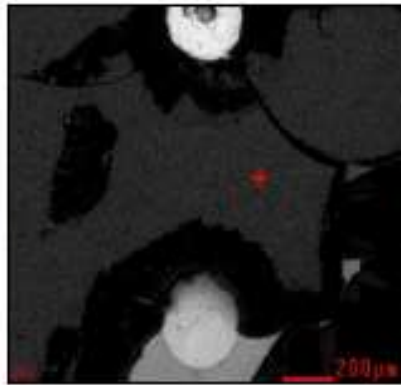
-140# Ty (≤ 0.105)



D80-100# Ty

Apéndice D. Micrografías sem y espectros eds de la muestra.





Apéndice E. Resultados de fluorescencia de rayos x.

Elemento	Concentración Total [%]
Au	0.070
Ag	0.271
Cu	35.173
Fe	1.426
Ni	12.290
Ba	9.910
Sn	9.600
Si	9.190
Ca	4.750
Al	4.330
Ti	3.450
Br	3.400
Zn	1.150
Zr	1.120
Pb	0.940
Cr	0.810
Otros	2.120

Apéndice F. Resultados de difracción de rayos x (drx)

FECHA	DIA	MES	AÑO	INFORME	INF-17245
	17	08	2017		

DATOS DEL CLIENTE			
Empresa	GIMBA-UNIVERSIDAD INDUSTRIAL DE SANTANDER		
Nombre	Julio Elías Pedraza Rosas		
Dirección	Km 2, vía el Refugio, Gautiguará	Nit o C.C	890201213-4
Ciudad	Piedecuesta- Santander	Orden de Compra	No aplica
E-mail	jpedraza@uis.edu.co	Teléfono	634400 Ext: 3504

METODOLOGIA DE TRABAJO	
Preparación de las muestras	<p>Los especímenes seleccionados de las muestras identificadas con códigos internos 17245006 y 17245007 fueron molturados en un mortero de ágata. Posteriormente, los especímenes seleccionados fueron montados en un portamuestra de polimetilmetacrilato (PMMA) mediante la técnica de llenado frontal.</p>
Condiciones de medición	<p>Se realizó en un difractómetro de polvo Geometría DaVinci bajo las siguientes condiciones:</p> <p>Voltaje 40 (kV) Corriente 40 (mA) Rendija de Divergencia 0,6 mm Rendijas Soller Primario y Secundario 2,5° Muestreo 0,02035° 2Theta Rango de Medición 3,5°-70,0° 2Theta</p> <p>Radiación CuKα1</p> <p>Filtro Níquel Uso de Anti-dispersor de Aire Si Detector Lineal LynxEye Tipo de barrido A pasos Tiempo de muestreo 0,6 segundos</p>

<p>Ensayo</p>	<ul style="list-style-type: none"> <input type="checkbox"/> Análisis Cualitativo Los análisis cualitativos de las fases presentes en los especímenes seleccionados de las muestras se realizaron mediante la comparación de los perfiles observados con los perfiles de difracción reportados en la base de datos PDF-2 (2014) del International Centre for Diffraction Data (ICDD). <input type="checkbox"/> Análisis Cuantitativo Los análisis cuantitativos de las fases encontradas se realizaron mediante el refinamiento
	<p>por el Método de Rietveld entre los perfiles observados y los perfiles de difracción reportados en la base de datos. Los porcentajes reportados corresponden a la relación entre las fases policristalinas refinadas sin considerar el porcentaje de material amorfo. El porcentaje de las fases adicionales que no pudieron ser identificadas o refinadas se encuentran dentro del material amorfo no determinado.</p>
<p>Tratamiento de las muestras</p>	<p>Químico <input type="checkbox"/> Térmico <input type="checkbox"/> Ninguno <input checked="" type="checkbox"/></p>

TOMA Y ANÁLISIS DE DATOS			
<p>Fecha de recepción de las muestras</p>	<p>2017-07-17</p>	<p>Fecha de medición</p>	<p>2017-07-25</p>
<p>Tipo de muestras</p>	<p>Inorgánicos</p>	<p>Fecha análisis de resultados</p>	<p>2017-08-14 2017-08-15</p>

RESULTADOS OBTENIDOS

En las Tablas 1 y 2, se describen cada una de las fases cristalinas presentes en los especímenes seleccionados de las muestras con códigos internos 17245006 y 17245007. Estas fases fueron identificadas con la base de datos PDF-2 (2014) del International Centre for Diffraction Data (ICDD). En las Figuras 1 y 2, se muestran los perfiles de difracción obtenidos con los análisis comparativos de las fases encontradas.

<p>Código interno de laboratorio</p>	<p>Referencia cliente</p>
<p>17245006</p>	<p>D80 DRX</p>
<p>17245007</p>	<p>M5 DRX</p>

Tabla 1. Fases cristalinas identificadas con ayuda de la base de datos PDF-2 (2014) del International Centre for Diffraction Data (ICDD) en el espécimen seleccionado de la muestra con código interno 17245006.

	FASE	PDF No.	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalino	Cu	010-71-4609	Cobre	65,4%
	Ba (S O4)	010-73-6401	Barita	7,6%
	Si O2	010-85-0865	Cuarzo	4,5%
	Si	010-89-2955	Silicio	1,7%
	Sn	010-86-2265	Estaño	2,4%
	Ba (Ti O3)	010-75-1608	Barioperovskita	1,8%
	Au	010-71-4615	Oro	0,7%
	Sr (Nb O3)	010-89-8400	Óxido de estroncio y niobio	1,1%
	Al (O H)3	010-74-1775	Gibbsita	13,2%
	Fe3 O4	010-76-7165	Magnetita	1,6%

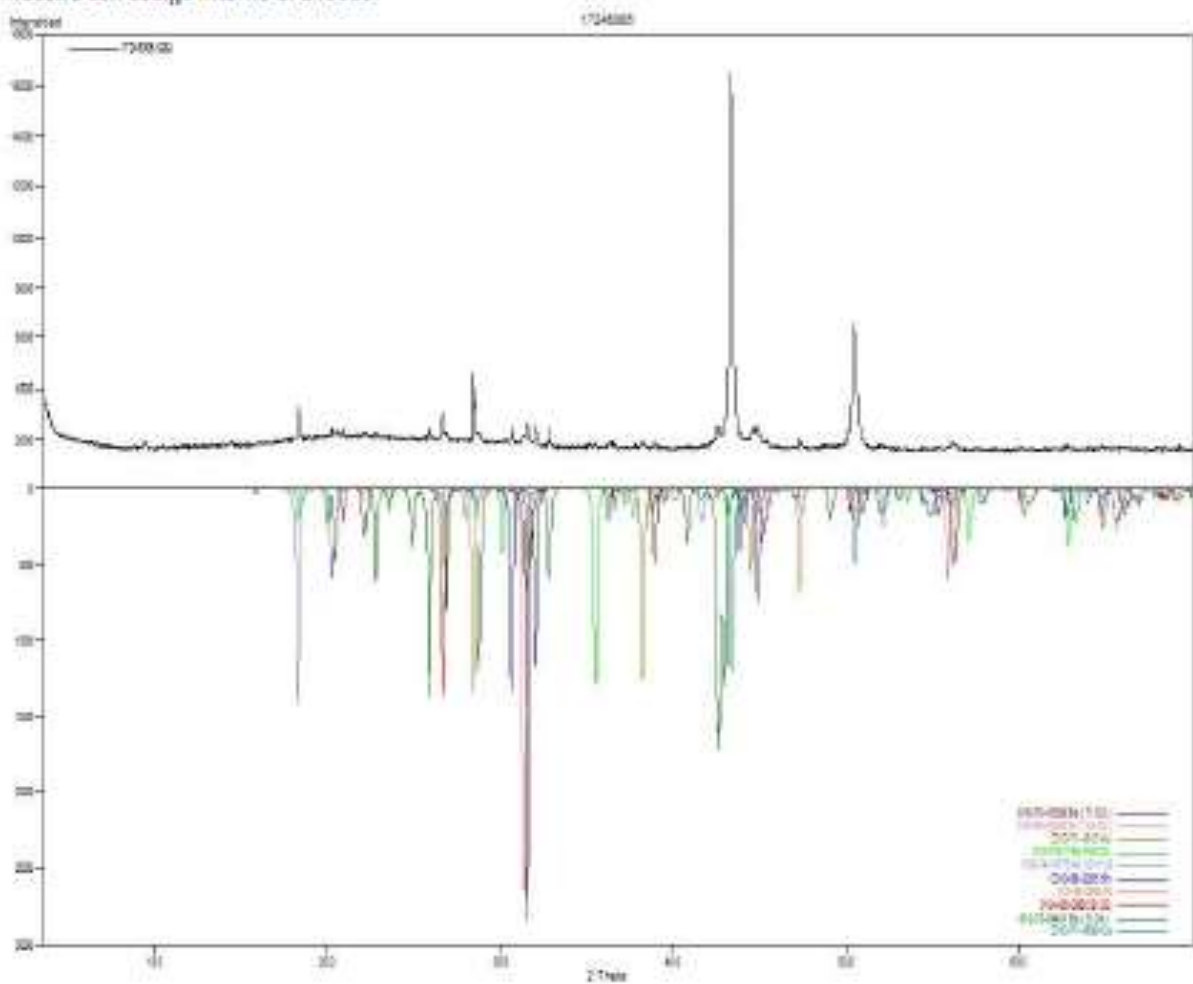
2. 17245007

Tabla 2. Fases cristalinas identificadas con ayuda de la base de datos PDF-2 (2014) del International Centre for Diffraction Data (ICDD) en el espécimen seleccionado de la muestra con código interno 17245007.

	FASE	PDF No.	NOMBRE	CUANTITATIVO
Cristalino	Ba (S O4)	010-73-6401	Barita	14,1%
	Sn	010-86-2265	Estaño	2,6%
	Cu	010-70-3039	Cobre	41,3%
	Si O2	010-85-0796	Cuarzo	8,0%

Si	010-89-2933	Silicio	5,2%
Ba (Ti O3)	010-75-1608	Barioperovskita	2,9%
Al (O H)3	010-74-1773	Gibbsita	20,3%
Fe3 O4	010-75-1372	Magnetita	1,6%
Au	010-71-4073	Oro	0,6%
Sr (Nb O3)	010-89-8400	Óxido de estroncio y niobio	2,2%
Ba (W O4)	010-75-7666	Óxido de bario y tungsteno	0,9%

Figura 1. Análisis comparativo por difracción de rayos-X de las fases identificadas en el espécimen seleccionado de la muestra con código interno 17243006.



Apéndice G. Datos de los ensayos de precipitación de oro y plata.

Datos Reducción de oro y plata con NABH₄ en el licor de la disolución con tiosulfato en función de la concentración.

Concentración NaBH ₄ (g/L)	Concentración Au (mg/L)	% de precipitación	Concentración Ag	% de precipitación
0	18,63	-	30,28	
4	15,4	17,34	24,34	20,62
6	6,32	66,08	3,49	89,47
8	3,71	80,09	2	94,39
10	0,73	96,08	0,45	99,51

Datos Reducción de oro y plata con Na₂SO₅ en el licor de la disolución con tiosulfato en función de la concentración.

Concentración Na ₂ SO ₅ (g/L)	Concentración Au (mg/L)	% de precipitación	Concentración Ag	% de precipitación
0	18,63	-	30,28	-
4	7,5	59,74	13	57,07
6	6,2	66,72	12	60,37
8	4	78,53	3	90,09
10	2	89,26	0,3	99,01

Datos Reducción de oro y plata con $C_6H_8O_7$ en el licor de la disolución con tiosulfato en función de la concentración.

Concentración $C_6H_8O_7$ (g/L)	Concentración Au (mg/L)	% de precipitación	Concentración Ag	% de precipitación
0	18,63	-	30,28	-
4	18	3,38	24,6	18,76
6	17	8,75	24,2	20,08
8	13	30,22	19,3	36,26
10	12	35,59	9,2	69,62

Datos Reducción de oro y plata con Na_2SO_5 en función del tiempo a 10g/L.

Tiempo precipitación con $NaBH_4$ (10g/L) (h)	Concentración Au (mg/L)	Concentración Ag
0	18,63	30,28
0,5	4,52	2
1	0,8	0,71
1,5	0,53	0,48
2	0,47	0,4

Datos Reducción de oro y plata con Na_2SO_5 en función del tiempo a 10g/L.

Tiempo precipitación con Na_2SO_5 (10g/L)	Concentración Au (mg/L)	Concentración Ag (mg/g)
0	18,63	30,28
0,5	9,1	6
1	3	4
1,5	1	0,48
2	0	0,4

Datos Reducción de oro y plata con Na_2SO_5 en función del tiempo a 10g/L

Tiempo precipitación con $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ (10g/L)	Concentración Au (mg/L)	Concentración Ag
0	18,63	30,28
0,5	18	29,4
1	15	23,6
1,5	14	15,4
2	12,4	8,2

(h)

Datos de la electrodeposición de cobre en los licores de la primera lixiviación ácida a 2,2V de voltaje aplicado.

Tiempo (min)	Concentración Cu en la solución (ppm)	Porcentaje depositado (%)
0	6430,0	0,00
30	6300,0	2,02
60	6131,3	4,65
90	5718,8	11,06
120	3918,8	39,06
150	2779,2	56,78

180	2290,0	64,39
210	1380,0	78,54
2880	89,98	98,60

Apéndice H. Tabla de resultados de pruebas de disolución ácida.

Prueba	Dato	Repetición 1	Repetición 2	Promedio	Desviación Estándar
Ácido 2.5 molar, relación 1/10 (g/ml)	1	71.28%	58.34%	64.81%	9.15%
	2	59.80%	59.75%	59.77%	0.04%
	3	52.60%	61.31%	56.96%	6.16%
	4	55.11%	66.72%	60.92%	8.21%
	5	65.65%	72.24%	68.94%	4.66%
Ácido 2.5 molar, relación 1/15 (g/ml)	1	95.49%	89.76%	92.62%	4.06%
	2	96.11%	90.96%	93.54%	3.64%
	3	96.90%	93.96%	95.43%	2.08%
	4	97.73%	95.11%	96.42%	1.86%
	5	97.76%	96.01%	96.88%	1.24%
Ácido 2.5 molar, relación 1/20 (g/ml)	1	89.76%	102.03%	95.89%	8.68%
	2	90.96%	103.02%	96.99%	8.53%
	3	93.96%	104.40%	99.18%	7.39%
	4	95.11%	104.60%	99.85%	6.71%
	5	96.01%	103.58%	99.79%	5.36%