



UNIVERSIDAD DE CONCEPCIÓN
FACULTAD DE INGENIERÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA QUÍMICA



Estudio del proceso de lixiviación de metales escasos y valiosos de residuos electrónicos

POR

Emilio Antonio Inzulza Moraga

Memoria de Título presentada a la Facultad de Ingeniería de la Universidad de Concepción para optar al título profesional de Ingeniero Civil Químico

Profesor Guía

Claudio Zaror Zaror

Septiembre 2023

Concepción (Chile)

Resumen

Los residuos electrónicos son de rápido crecimiento debido al avance tecnológico y consumismo presente en la sociedad. Las placas de circuito impreso (PCB, por sus siglas en inglés) son, en cuanto a funcionamiento, el componente principal de los aparatos electrónicos y aproximadamente el 90 % de su valor intrínseco corresponde a metales, especialmente preciosos (Au, Ag y Pd). Este trabajo se enmarca en este contexto y tiene como objetivo proponer un proceso hidrometalúrgico para el reciclaje de PCB residuales de ordenadores, con el fin de extraer los metales de valor presentes utilizando agentes lixiviantes amigables con el medio ambiente.

Se estudió un pretratamiento con NaOH en autoclave para eliminar el recubrimiento de las PCB, ya que éste dificulta el acceso de los agentes lixiviantes a los metales. En el proceso de lixiviación se estudió la aplicación de tiourea y tiosulfato de sodio como agentes lixiviantes y, por medio de diseño experimental, se analizó la influencia de la concentración, temperatura, relación sólido líquido, pH inicial, tamaño de partícula y tiempo de lixiviación, en la recuperación de metales. Este análisis se realizó empleando diferentes rutas de lixiviación, a saber, lixivación en una sola etapa con las PCB con su composición metálica original utilizando un diseño experimental de cribado de tipo Plackett-Burman, y otra en dos etapas; la primera de extracción de metales básicos aplicando HCl y HNO₃, mediante el uso de un diseño de cribado definitivo, y la segunda utilizando nuevamente tiourea y tiosulfato de sodio mediante un diseño experimental factorial fraccionado 2^{k-2} (un cuarto de fracción). Las mejores condiciones de operación fueron determinadas a partir de los modelos empíricos obtenidos.

El pretratamiento alcalino logró la eliminación del recubrimiento, pero conllevó a disolución de metales. Tanto la tiourea como el tiosulfato de sodio lograron lixiviar metales, aunque la tiourea presenta un mayor poder de disolución al ser aplicada en una etapa, llegando a cantidades predichas de 8,34 10⁴ mg/kg, 945 mg/kg y 1,52 10³ mg/kg de Cu, Sn y Pb, respectivamente. La aplicación de HNO₃ mostró resultados superiores a los obtenidos con HCl en la primera etapa de disolución de metales básicos. En la segunda etapa, al aplicar tiourea se consigue la mayor cantidad lixiviada de Au con una cantidad predicha de 0,75 mg/kg, y al aplicar tiosulfato de sodio la mayor cantidad de Pd y Ag con una cantidad predicha de 0,56 mg/kg y 245 mg/kg, respectivamente. Por último, la remoción de metales básicos con la lixiviación ácida fue beneficiosa en la posterior lixiviación de metales preciosos con los agentes aplicados, con aumentos significativos en las cantidades lixiviadas.

Abstract

Electronic waste is the fastest-growing waste due to technological advancement and consumerism present in society. Printed circuit boards (PCBs) are the main functional component of electronic devices, and approximately 90% of their intrinsic value corresponds to metals, especially precious metals (Au, Ag, and Pd). This work is framed within this context and aims to propose a hydrometallurgical process for recycling residual computer PCBs, with the goal of extracting valuable metals using environmentally friendly leaching agents.

A pre-treatment with NaOH in an autoclave was studied to remove the coating from the PCBs, as it hinders the access of leaching agents to the metals. In the leaching process, the application of thiourea and sodium thiosulfate as leaching agents was investigated, and through experimental design, the influence of concentration, temperature, solid-liquid ratio, initial pH, particle size, and leaching time on metal recovery was analyzed. This analysis was carried out using different leaching routes, namely single-stage leaching with the PCBs in their original metal composition using a Plackett-Burman screening experimental design, and another in two stages. The first stage involved the extraction of basic metals using HCl and HNO₃, employing a definitive screening design, while the second stage utilized thiourea and sodium thiosulfate again, through a 2^{k-2} fractional factorial experimental design. The best operating conditions were determined from the empirical models obtained.

The alkaline pre-treatment successfully removed the coating but resulted in metal dissolution. Both thiourea and sodium thiosulfate effectively leached metals, with thiourea demonstrating higher dissolution power when applied in a single stage, reaching predicted quantities of 8,34 10⁴ mg/kg, 945 mg/kg, and 1,52 10³ mg/kg of Cu, Sn, and Pb, respectively. The application of HNO₃ result in superior results compared to HCl in the first stage of basic metal dissolution. In the second stage, using thiourea led to the highest leaching amount of Au with a predicted quantity of Au leached with a predicted quantity of 0,75 mg/kg, while the application of sodium thiosulfate resulted in the highest leaching quantities of Pd and Ag with predicted amounts of 0,56 mg/kg and 245 mg/kg, respectively. Finally, the removal of basic metals through acidic leaching proved beneficial for subsequent leaching of precious metals with the applied agents, resulting in significant increases in the leached quantities.

ÍNDICE

Resumen	2
Abstract	3
1. Introducción.....	5
2. Objetivos	7
3. Antecedentes	8
3.1. Placas de circuito impreso (PCB).....	8
3.2. Procesamiento de las PCB.....	11
3.3. Remoción del recubrimiento	14
3.4. Lixiviación de las PCB.....	15
4. Metodología.....	21
4.1. Materiales	21
4.2. Preparación de las PCB	21
4.3. Eliminación del recubrimiento (<i>coating</i>).....	22
4.4. Molienda de las PCB.....	25
4.5. Experimentos de lixiviación	26
4.5.1. Caracterización de las PCB residuales.....	26
4.5.2. Lixiviación en una etapa con tiourea o tiosulfato de sodio	28
4.5.3. Lixiviación en dos etapas.....	31
4.5.3.1. Etapa de lixiviación ácida.....	31
4.5.3.2. Lixiviación con tiourea o tiosulfato de sodio	33
5. Resultados y discusión	36
5.1. Eliminación del recubrimiento	36
5.2. Caracterización de las PCB residuales	38
5.3. Lixiviación en una etapa con tiourea o tiosulfato de sodio	42
5.4. Lixiviación en dos etapas	46
5.4.1. Etapa de lixiviación ácida	46
5.4.2. Lixiviación con tiourea o tiosulfato de sodio.....	52
6. Conclusiones	60
6.1. Perspectivas futuras.....	62
7. Bibliografía.....	63
Anexo	73

1. Introducción

El rápido avance tecnológico, la mayor dependencia de la tecnología y el aumento en la renta disponible por la población, son los principales impulsores del incremento a nivel global de la demanda de aparatos eléctricos y electrónicos. Lo anterior, sumado a la combinación de la creciente adopción tecnológica, el consumo excesivo por parte de la sociedad y la baja vida útil de los aparatos electrónicos ha tenido como consecuencia la proliferación acelerada de residuos eléctricos y electrónicos que constituyen el tipo de residuos de más rápido crecimiento a nivel global (Charpentier et al., 2023; Salinas-Rodríguez et al., 2022; Silva et al., 2023; Van Yken et al., 2021).

Los residuos electrónicos son un término genérico que puede incluir a cualquier producto electrónico que ha sido descartado debido a que ha llegado al final de su vida útil o no tiene ningún valor para sus propietarios. En el año 2019, a nivel mundial se generaron aproximadamente 53,6 Mt de este tipo de residuos y está previsto que para el año 2030 esta cifra se incremente llegando a las 74,7 Mt. Es importante señalar que los países asiáticos contribuyen con casi el 50 % de la generación global de residuos, mientras que los mayores generadores de residuos electrónicos per cápita son la Unión Europea (16,2 kg) y Oceanía (16,1 kg). Desgraciadamente, la tasa de reciclaje para estos residuos es bastante baja, llegando a tan solo un 17,4 % en 2019, mientras que el 82,6 % restante no se recicló o no se registró formalmente su reciclaje (Mir y Dhawan, 2022; Needhidasan et al., 2014; Van Yken et al., 2021).

En general, las bajas tasas de reciclaje se deben tanto a una deficiente legislación por parte de los países productores de residuos electrónicos, como a la falta de condiciones adecuadas para el procesamiento de dichos residuos. Esto se confirma con los datos de la Unión Europea que, al tener una directiva de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos que cubre a toda la población y establece los estándares para el reciclaje de residuos electrónicos, presenta las tasas de reciclaje más altas a nivel mundial en 2019, destacando los casos de Alemania y Reino Unido que en el año 2017 llegaron a más del 50 % de reciclaje de sus residuos electrónicos (Portugaise et al., 2023; Van Yken et al., 2021).

La Unión Europea cuenta con legislación para residuos electrónicos desde la década de los 90 (de Oliveira Neto et al., 2022), con énfasis en la Directiva RAEE (2002/96/CE) (Unión Europea, 2003) y su versión revisada, Directiva RAEE (2012/19/UE) (Unión Europea, 2012); la Directiva (UE) 2017/2102 sobre restricción de sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos (Unión Europea, 2017); la Directiva marco de residuos de la UE (Directiva 2008/98/CE) (Unión Europea, 2008) y la directiva de la UE sobre productos que utilizan energía (Directiva 2009/125/CE) (Unión Europea, 2009).

Entre ellas destaca la RAEE (2012/19/UE) que tiene como principales objetivos contribuir a la producción y consumo sostenible, promoviendo, prioritariamente, la prevención de generación de residuos electrónicos y fomentando la preparación para su reutilización, estableciendo que es

importante avanzar en diseños que faciliten la reparación, reutilización y reciclado de los aparatos electrónicos; hacer un uso más eficiente de los recursos, promoviendo el reciclaje y considerando especialmente la recuperación de materias primas críticas contenidas en estos residuos; y, finalmente, mejorar el comportamiento medioambiental de los productores de aparatos electrónicos, distribuidores y consumidores, y, en particular, de los agentes implicados en su recogida y tratamiento (Unión Europea, 2012).

Es importante destacar que Chile posee en la actualidad un marco legal que establece la responsabilidad extendida del productor y fomento al reciclaje, dentro de la cual se identifica explícitamente los artículos eléctricos y electrónicos como productos prioritarios que deberán cumplir con metas de reciclaje (Ley 20.920, 2016). Esta iniciativa legal es complementada con la Hoja de Ruta para un Chile Circular al 2040 desarrollada en 2019, con participación multi-ministerial y representantes de la sociedad civil, la cual establece un conjunto de metas de largo plazo al 2040, incluyendo metas intermedias al año 2030 que se pretenden alcanzar a través de una serie de iniciativas agrupadas en torno a cuatro grandes ejes de acción; innovación circular, cultura circular, regulación circular y territorios circulares (MMA Chile, 2021). En la actualidad, se está en proceso de elaboración del reglamento que establecerá las metas de reciclaje de residuos de artículos eléctricos y electrónicos, así como los plazos para su cumplimiento.

Por otra parte, el proceso de reciclaje de los residuos electrónicos, enfocado principalmente a la recuperación de materiales, puede enfrentar desafíos considerables debido a la marcada heterogeneidad de estos residuos. Dicha heterogeneidad deriva de su variada composición relativa, donde aproximadamente el 38 % corresponde a metales ferrosos, el 28 % a metales no ferrosos, 19 % a plásticos, 4 % a vidrio, 1 % a madera y el 10 % restante a otros materiales (Salinas-Rodríguez et al., 2022). Entre éstos, las placas de circuito impreso (PCB, por sus siglas en inglés) merecen particular atención, ya que comprenden el 4-7 % de la masa total de los residuos electrónicos y su presencia suele ser mucho mayor en aquéllos de consumo, que van desde teléfonos móviles (20-30 %), ordenadores (~ 20 %) hasta televisores (~ 20 %). Lo atrayente de las PCB es que aproximadamente el 90 % de su valor intrínseco es su contenido de metales, principalmente preciosos (Li et al., 2018; Mir y Dhawan, 2022). Por tal motivo, la recuperación de metales a partir de las PCB ha atraído considerable actividad de investigación y desarrollo (Rao et al., 2021a; Ippolito et al., 2021; Birich et al., 2023; Chang y Halim 2019; Jeon et al., 2020; Hao et al., 2022a; Moosakazemi et al., 2019).

En este contexto, la presente memoria de título presenta resultados experimentales de recuperación de metales desde PCB residuales sometidas a un pretratamiento alcalino y lixiviación, bajo diferentes condiciones de operación, con vistas a aportar información para el diseño de sistemas de recuperación de bajo costo y mínimo impacto ambiental.

2. Objetivos

El objetivo general de este trabajo es proponer un proceso hidrometalúrgico para el reciclaje de residuos de placas de circuito impreso (PCB), que permita recuperar metales de valor básicos (Cu, Sn y Pb) y preciosos (Au, Ag y Pd) utilizando agentes lixiviantes amigables con el medio ambiente.

Para la consecución de este objetivo general, se definen los siguientes objetivos específicos:

- Evaluar el efecto de la aplicación de un tratamiento químico en la eliminación del recubrimiento presente en las PCB.
- Estudiar la lixiviación de los metales presentes en las PCB mediante un proceso en una etapa.
- Estudiar la lixiviación de los metales presentes en las PCB mediante un proceso en dos etapas.

En el caso de la lixiviación en una etapa, se evalúa la efectividad de la tiourea y el tiosulfato de sodio como agentes lixiviantes de bajo impacto ambiental, determinando las mejores condiciones de operación para la extracción de los metales utilizando un diseño experimental de cribado de tipo Plackett-Burman.

Para el proceso en dos etapas, se contempla una primera etapa ácida para la disolución de los metales básicos con HCl y HNO₃ utilizando un diseño experimental de cribado definitivo y una segunda etapa de disolución de metales preciosos empleando tiourea y tiosulfato de sodio mediante un diseño experimental factorial fraccionado 2^{k-2} (un cuarto de fracción), determinando en ambos casos las mejores condiciones de operación.

3. Antecedentes

En esta sección se presentan los antecedentes de literatura relevantes para el desarrollo de la presente memoria. En primer lugar, se presenta una breve revisión respecto a la composición de las PCB, y de su procesamiento orientado a la recuperación de materiales valiosos que estas presentan. En seguida, se resumen resultados que se han publicados en relación con la remoción del recubrimiento que presentan las PCB, y finalmente se abordan antecedentes acerca del proceso de lixiviación de metales presentes en PCB residuales.

3.1. Placas de circuito impreso (PCB)

Las PCB son el componente principal de los aparatos electrónicos, ya que soportan los componentes y los conectan para su correcto funcionamiento. Generalmente, están constituidas de componentes electrónicos (resistencias, condensadores, fusibles, rectificadores, transistores, entre otros), serigrafía, máscara de soldadura, materiales de unión, recubrimientos y capas metálicas, y sustrato polimérico (Li et al., 2018).

Como se mencionó previamente, la generación de residuos electrónicos ha experimentado un crecimiento importante a lo largo de los años, por lo que, en la actualidad, nos enfrentamos a la preocupante acumulación de éstos, y dado que las PCB son su componente principal esto trae como consecuencia una gran generación y acumulación de residuos de PCB en nuestro planeta.

La estructura básica de las PCB corresponde a un laminado revestido de cobre, que consiste en resina epoxi reforzada con vidrio y una serie de materiales metálicos, incluidos metales preciosos (Ghosh et al., 2015). En la Figura 1 se pueden ver las estructuras simplificadas correspondientes a cada tipo de PCB, donde se aprecia que la estructura básica que estas tienen en común es el cobre laminado dentro de las placas. A pesar de que todas las PCB, generalmente, comparten características similares, estas se pueden diferenciar según su estructura y tipo, tal como se describe en la Tabla 1.

En general, la composición de las PCB es aproximadamente 40 % de metales, 30 % de plásticos y 30 % de cerámica. Dentro de su contenido en metales, debido a que estas presentan más de 40 elementos diferentes, se incluyen una cantidad significativa de metales básicos (por ejemplo, Cu, Fe, Al y Sn) y metales preciosos (Au, Ag, Pd y Pt) (Das y Ting, 2017; Li et al., 2018).

Además, estas concentraciones, tanto de metales básicos como preciosos, son significativamente más altas que las de los depósitos naturales, pudiendo llegar a ser 10 veces mayores que éstas. A diferencia de los minerales naturales, las PCB tienen la gran ventaja de que su contenido en metales se encuentra en estado puro, sin combinar, y con una alta concentración de Cu, principalmente, lo que facilita su procesamiento final (Iglesias-González et al., 2021; Meng et al., 2018). Por todo lo anterior, el aprovechamiento de los residuos de las PCB presenta una gran

oportunidad de conseguir beneficios económicos y convierte a las PCB en un tipo de recursos minerales urbanos importantes.

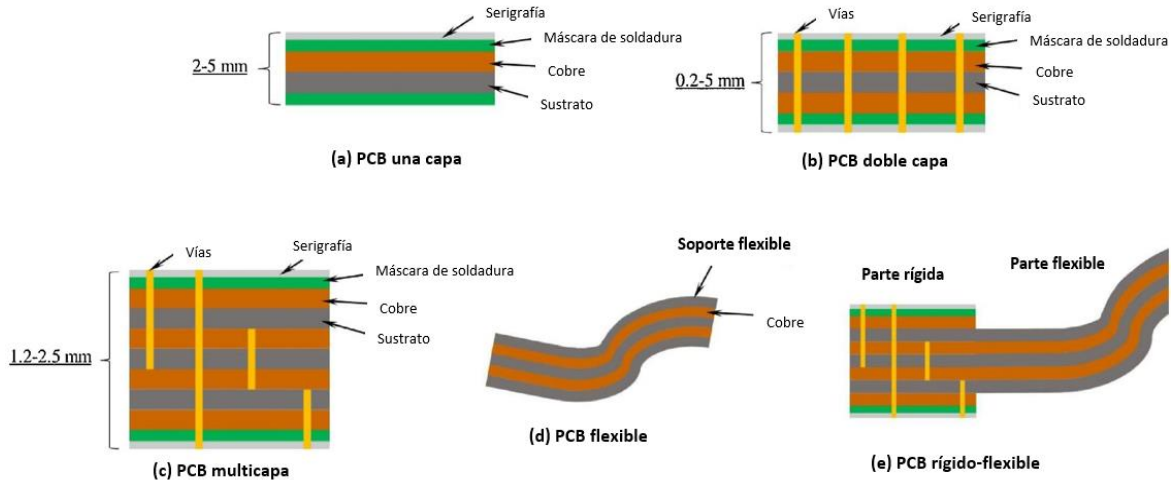


Figura 1 Estructuras simplificadas de tipos típicos de PCB, adaptado de Li et al. (2018).

Como es sabido, los métodos de minería tradicionales además de que han resultado en eventos catastróficos en el pasado y continúan amenazando el proceso de sostenibilidad del medioambiente, están agotando los recursos naturales disponibles en el planeta. Esto, como se ha comentado anteriormente, sumado a la gran disponibilidad de metales básicos y preciosos en los residuos electrónicos, particularmente en las PCB, hace que surja una necesidad de reciclarlos, recuperarlos y devolverlos a la cadena de suministro como materia prima secundaria sin causar daños al medioambiente, siendo posible bajo el concepto conocido como minería urbana (Murthy y Ramakrishna, 2022).

La minería urbana es la nueva tendencia en el procesamiento común de los residuos electrónicos y llevarlo a cabo en un sistema regulado es esencial para lograr una economía sostenible y circular. Además, el uso de la minería urbana, en relación con la minería tradicional para recuperar recursos, puede tener una serie de beneficios como, por ejemplo, ser más económica que la minería tradicional, ser más sostenible y eficaz, ayudar a preservar los recursos naturales, no dañar el medioambiente, proteger la salud y seguridad de las personas, y ayudar a lograr una economía circular descarbonizada (Murthy y Ramakrishna, 2022).

De hecho, la recuperación de metales a través de dicha minería urbana no solo retrasa el agotamiento de los minerales naturales, sino que se puede proporcionar una solución sostenible a los problemas de eliminación de estos residuos sólidos peligrosos, ya que la extracción de metales se realiza desde el vertedero y no de la naturaleza (Das y Ting, 2017).

Tabla 1 Características de las PCB según número de capas y forma de placa, adaptado de Li et al. (2018); Xu y Liu (2015).

Tipo	Tecnología	Características	Espesor [mm]	Aplicaciones
Número de capas				
Una capa	Hecho de cartón laminado y vidrio, procesamiento de placas de tela	Una sola capa de cableado impreso o sustrato, fácil diseño y fabricación, de bajo costo	2-5	Dispositivos electrónicos generales, como calculadoras, radio, impresoras, etc.
Doble capa	Hecho de tablero de resina epoxi y vidrio, procesamiento de placas de tela	Cableado impreso en ambos lados del sustrato	0,2-5	Equipos electrónicos complicados, como computadoras, instrumentación, iluminación LED etc.
Placa multicapa	Patrón conductor interno y una laminación adhesiva aislante prensada, la capa exterior está hecha de placa revestida	3 o más capas de cableado impreso, con orificios metalizados que conectan las diferentes capas	1,2-2,5	Componentes de gran capacidad, cable corto y recto, equipos electrónicos de alto rendimiento. Para diseños complicados como equipos médicos, GPS y sistemas satelitales, computadoras, etc.
Formulación de placa				
PCB flexible	Hecho de una capa blanda de plástico u otro material de aislamiento flexible	Flexión libre, plegado y fácil enrollado	0,25-1	Una capa simple, doble o multicapa, utilizada para requisitos especiales, como formas complicadas, impermeables, a prueba de golpes, etc.
PCB rígido	Lámina de cobre unida con prensa caliente a la placa de circuito impreso con pegamento especial	Con sustrato rígido, evitando que la placa se tuerza	-	Una capa simple, doble o multicapa, con las mismas aplicaciones antes mencionadas
PCB rígido-flexible	Combinación de placas PCB rígidas y flexibles	Adecuado para un diseño aerodinámico, lo que reduce el tamaño y peso total de la placa	-	Se utiliza en el caso de que el espacio o el peso sean preocupaciones principales, como teléfonos móviles, cámaras digitales, automóviles, etc.

En cuanto a su toxicidad, Ghosh et al. (2015) han planteado que los elementos pesados tóxicos, especialmente Pb, Cd, Sb, Br y Cr están presentes en las PCB y en cuanto a los efectos que estos elementos y otros componentes de las PCB pueden tener a la salud de las personas, se pueden mencionar los siguientes:

- Cromo: niveles elevados de Cr en la sangre se correlacionan con el daño en el ADN.

- Cadmio: una vez que el Cd ingresa al cuerpo puede interferir con el equilibrio fisiológico de otros metales divalentes, afectando la actividad biológica de macromoléculas y enzimas metálicas, causando lesiones multisistémicas y multiorgánicas.
- Plomo: está presente en las soldaduras de las PCB y una ingestión de este metal durante un largo periodo puede causar mal funcionamiento de los órganos y síndromes crónicos.
- Antimonio: puede estar presente como antimonita, es más tóxico que el Pb y puede estar presente con los polímeros como agente sinérgico retardante de llama como trióxido de antimonio, que se sospecha que es cancerígeno.
- Retardantes de llama bromados: pueden reaccionar con el oxígeno atmosférico en presencia de cobre para formar dioxinas y furanos bromados análogos y compuestos orgánicos bromados que agotan la capa de ozono como CH₃Br.

Sin embargo, la mayoría de los elementos peligrosos que están presentes en las PCB no representan una gran amenaza para el medioambiente como tal debido a sus bajas concentraciones, el problema surge cuando su concentración aumenta varias veces durante la quema a cielo abierto, el reciclaje no regulado o la acumulación en vertederos, provocando impactos ambientales e impactos asociados a la salud, particularmente para los niños (Ghosh et al., 2015; Rao et al., 2021a).

En base a lo anterior, surge la necesidad de dar un nuevo uso a los residuos de PCB, que están en constante acumulación o siendo reciclado de maneras no reguladas, causando daños a la salud y al medioambiente. Siempre que se aplique un proceso adecuado de tratamiento y recuperación, los residuos de PCB podrían servir como un recurso metálico secundario, otorgando beneficios económicos (Xia et al., 2017).

3.2. Procesamiento de las PCB

En la actualidad se han propuesto diversos métodos y procedimientos orientados a la recuperación de elementos valiosos contenidos en las PCB, especialmente aquellos de naturaleza metálica con potencial económico. Por lo general, estos tratamientos se componen de diferentes etapas, siendo la primera de ellas el pretratamiento, seguido por la etapa principal de extracción de metales presentes en las PCB y, en caso necesario, una etapa adicional de recuperación-purificación de estos.

En relación con los pretratamientos que faciliten la etapa principal de extracción de metales presentes en las PCB, existen métodos tanto de naturaleza mecánica como química, con el objetivo de preparar adecuadamente las placas antes de proceder a la recuperación de estos metales.

Por un lado, los métodos mecánicos consisten principalmente en desmontaje, reducción de tamaño y separación. El desmontaje se realiza para eliminar los componentes electrónicos presentes en las PCB de manera manual o calentando las soldaduras de los componentes de la placa, siendo este último causante de la liberación de sustancias tóxicas. Una vez eliminados los componentes

electrónicos, pueden ser sometidas a etapas de trituración o molienda para reducir su tamaño y liberar los metales presentes en ella, esta etapa se puede realizar en trituradoras, molienda criogénica, molino de martillos combinado con cuchillas, entre otras, siendo el principal problema la liberación de partículas tóxicas de pequeño tamaño. En cuanto a la separación, para asegurar una alimentación de tamaño uniforme se puede utilizar una etapa de tamizado y para enriquecer el contenido de metal en el material se puede utilizar separación por forma, magnética, basada en conductividad eléctrica o en la densidad, entre otras (Hao et al., 2020; Tembhare et al., 2022).

Por otro lado, debido a que la separación completa de las fracciones metálicas y no metálicas se ve dificultada aplicando procesos mecánicos, surge como alternativa o etapa complementaria el someter las PCB a métodos químicos de pretratamiento. Dado que la estructura de las PCB es laminada por capas (Figura 1), se pueden utilizar disolventes orgánicos como dimetilsulfóxido (DMSO), N-metilpirrolidona (NMP), dimetilacetamida (DMA) y dimetilformamida (DMF) para separar las láminas y lograr una mayor exposición de los metales. Para desmontar componentes electrónicos, se pueden utilizar ácidos, álcalis y líquidos iónicos, aunque esto puede requerir el uso de elevadas temperaturas y dar lugar a la generación de emisiones de sustancias tóxicas. Por último, para mejorar la accesibilidad a los metales, es posible emplear reactivos ácidos, álcalis y fluidos supercríticos para eliminar los recubrimientos químicos presentes en las PCB (Hao et al., 2020).

En lo que respecta a las etapas principales para extraer los metales contenidos en las PCB, particularmente en las residuales, se utilizan comúnmente procesos que abarcan la pirometalurgia, hidrometalurgia y biometalurgia. Cada uno de estos métodos representa enfoques distintos en la recuperación de los recursos presentes en los residuos electrónicos, permitiendo una gestión más eficiente y sostenible de estos materiales.

La pirometalurgia es el proceso tradicional para la recuperación de metales de los residuos de PCB, aunque este tipo de procesamiento dificulta la recuperación selectiva de metales individuales. Aquí los sólidos se funden, sin importar necesariamente la forma o el tipo de residuo que se está procesando, lo que resulta en la formación de escoria en la que se pueden acumular metales. La desventaja del proceso pirometalúrgico es la contaminación, principalmente por emisiones de humos de metales como Cu, Cd, Pb, entre otros, y el elevado consumo energético durante el proceso, debido a las altas temperaturas requeridas en la fundición (Ghosh et al., 2015; Tsydenova y Bengtsson, 2011).

La hidrometalurgia es el proceso de extracción de metales mediante el uso de reactivos químicos en solución acuosa, tanto ácidos como alcalinos, para lixiviar los metales objetivo presentes en la materia prima. En este proceso, se tiene como resultado una solución acuosa (lixiviado) que contiene los metales extraídos en disolución, siendo necesaria una posterior etapa para recuperarlos. Al aplicar este tipo de procesamiento, se pueden conseguir altas tasas de extracción y alta selectividad en la separación con el manejo adecuado de las variables implicadas en el proceso, siendo esta una de las principales ventajas, debido a que existe un buen control de los parámetros del proceso, como los tipos de agentes lixiviantes a utilizar, concentración de estos, temperatura, tiempo de lixiviación, entre

otros. De esta forma, es la técnica más competitiva para reciclar las PCB con la ayuda de un pretratamiento adecuado que facilite la lixiviación. Sin embargo, si no se tiene un buen control de los parámetros, el proceso puede llevar mucho tiempo y además se producen aguas residuales que requieren un posterior tratamiento que evite contaminaciones (Ning et al., 2017; Udayakumar et al., 2022).

La biometalurgia se considera una ruta alternativa y prometedora para la recuperación de metales, siendo una alternativa para ser aplicada en residuos de PCB. Si bien el proceso es similar a la hidrometalurgia, debido a que se basa en disolver metales en un medio acuoso, este se realiza a través de microorganismos, que pueden tener una alta selectividad hacia los metales a disolver. A pesar de que este tipo de procesamiento es prometedor y posiblemente de menor inversión que otros, tiene la desventaja de que al tratarse de microorganismos vivos estos se pueden ver afectados por los iones metálicos presentes en la solución y su crecimiento inhibido por los componentes no metálicos presentes en las PCB, además los tiempos de biolixiviación pueden llegar a ser de días, dificultando su aplicación a una mayor escala (Hao et al., 2020; Van Yken et al., 2023; X. Zhang et al., 2023).

Es por lo antes planteado, que la vía hidrometalúrgica se presenta como una alternativa de interés frente a los otros métodos, destacando sobre la vía pirometalurgia, por sus bajas emisiones de gases tóxicos y metales volátiles, menor generación de partículas de pequeño tamaño, menor consumo energético, altas tasas de extracción, ausencia de escoria, excepto por la presencia de algunos plásticos, y se puede trabajar bajo condiciones menos severas. Además, a pesar de que el procesamiento biometalúrgico es similar al hidrometalúrgico, este último presenta la gran ventaja de menores tiempos de tratamiento y mejor control del proceso, al no estar involucrados organismos vivos durante el proceso (Akcil et al., 2015; Andrade et al., 2022; Chu et al., 2022).

Cuando se emplean procesos de hidrometalurgia o biometalurgia es necesario llevar a cabo una etapa adicional para recuperar los metales que se encuentran en la disolución. Un desafío importante en este paso es lograr una recuperación selectiva de estos metales con una alta pureza, a partir de una mezcla heterogénea de metales presentes en el lixiviado obtenido tras la etapa principal. Entre las técnicas estudiadas para la recuperación de los metales destacan: extracción con disolvente (orgánicos o líquidos iónicos), precipitación, intercambio iónico, membrana de inclusión de polímero y adsorción. Entre ellas destaca la adsorción, debido a que se puede aplicar mediante el uso de carbones activados sintetizados a partir de residuos de biomasa de bajo costo y respetuosos con el medioambiente, aportando aspectos positivos a procesos relacionados con la economía circular, además, es sabido que la modificación de estos carbones puede aumentar la capacidad de adsorción y conllevar una más alta recuperación de los metales en disolución (Chen et al., 2020; Gurung et al., 2013; Mir y Dhawan, 2022).

3.3. Remoción del recubrimiento

Las PCB presentan en su estructura un recubrimiento de resina epoxi, generalmente halogenadas o bromadas, que cubre su superficie metálica protegiéndolas de la humedad y el polvo. Este recubrimiento, tiene un efecto negativo en el posterior proceso de lixiviación, debido a que provoca una inhibición del contacto entre el agente lixivante y los metales que a extraer de las PCB (Hao et al., 2020; Jadhav y Hocheng, 2015). Es por esto que en diferentes estudios se ha planteado el uso de diferentes agentes que cumplan la función de eliminar este recubrimiento, mejorando así la accesibilidad a los metales disponibles. Dentro de los agentes estudiados se encuentra el **DMSO** (Zhu et al., 2013), una solución acuosa de **dietilenglicol** e **hidróxido de potasio** (Rodrigues et al., 2015), el **DMF** (Tatarants et al., 2017), diversos **disolventes (etanol, carbinol, acetona, tween-80, alcohol bencílico)** y **ácidos (clorhídrico, nítrico y sulfúrico)** (Senophiyah-Mary et al., 2018), destacando entre ellos el uso del **NaOH** debido a su menor toxicidad y la capacidad de lograr resultados satisfactorios con concentraciones relativamente más bajas (Sodha et al., 2020). A continuación, se presentan resultados publicados por otros autores en cuanto a la remoción de este recubrimiento aplicando NaOH, que es el agente utilizado en este trabajo.

Adhapure et al. (2014) no lograron la disolución de metales de las PCB con una lixiviación directa y, propusieron un tratamiento alcalino para la eliminación del recubrimiento. Las PCB, sin una reducción excesiva de tamaño, se pusieron en contacto con una solución de **NaOH** 10 M durante 24 horas en condiciones estáticas y se logró la eliminación del recubrimiento. Por su parte, Jadhav et al. (2016) aplicaron el pretratamiento alcalino antes planteado a piezas de 4x4 cm² obteniendo una remoción casi total del recubrimiento, pero conllevó una disolución significativa de Al.

Senophiyah-Mary et al. (2018) compararon diferentes agentes en la eliminación del recubrimiento: **NaOH** (en diferentes concentraciones), **disolventes: etanol, carbinol, acetona, tween-80, alcohol bencílico**, y **ácidos: clorhídrico, nítrico y sulfúrico**. Pusieron en contacto piezas de PCB de 1,5x1 cm² con el agente seleccionado y se mantuvieron bajo condiciones estáticas durante 12 horas. El mejor resultado se obtuvo al aplicar NaOH, debido a que el recubrimiento epoxi se desprendió como una piel gracias al debilitamiento o ruptura de los enlaces. Proponen un proceso en dos etapas en el que primero se ponen en contacto las PCB con NaOH 5 N durante 8 horas y a continuación se someten a un tratamiento con ultrasonidos durante 5 min, donde las ondas sonoras facilitan la eliminación del recubrimiento a causa de la cavitación que estas provocan.

Sodha et al. (2020) también aplicaron **NaOH** para la eliminación del recubrimiento de PCB con un tamaño de 6x19 cm², empleando concentraciones entre 1 y 10 M durante 24 horas. Para todos los casos estudiados, obtuvieron una eliminación casi completa del recubrimiento y plantean que una concentración entre 1 y 2 M de NaOH es suficiente para tratar las PCB. Para corroborar lo planteado, realizaron ensayos a mayor escala (tratamiento de 2 kg de PCB con 7 L de NaOH 2 M) con resultados exitosos y, además, plantean que es posible una reutilización de la solución alcalina en el proceso.

Por último, Balaji et al. (2021) evaluaron el uso de **NaOH** (en diferentes concentraciones) en PCB cortadas a un tamaño de 3x3 cm². Realizando el tratamiento en autoclave a 121 °C y 1,1 kg/cm² de presión. Encontraron que con concentraciones entre 2 y 4 N el recubrimiento se despegaba completamente como una lámina, mientras que con concentraciones entre 0,25 y 1 N se separaba el recubrimiento, pero era necesario aplicar una fuerza física en el lavado de las PCB para conseguir su eliminación completa de la superficie de las PCB dispersándose en la solución. El principal aporte de este estudio es que se logró reducir significativamente la concentración de NaOH, hasta 0,25 N, en comparación con otros autores (Adhapure et al., 2014; Jadhav et al., 2016; Senophiyah-Mary et al., 2018; Sodha et al., 2020).

En este trabajo, estos antecedentes han servido para tener la certeza que el contacto de las PCB con una solución alcalina de NaOH, bajo diversas condiciones de operación, consigue la eliminación del recubrimiento de manera exitosa. Además, como se ha sugerido que investigar la combinación de técnicas o el reciclaje en serie puede maximizar los beneficios del reciclaje de las PCB (Ning et al., 2017), se ha identificado el uso del autoclave como una opción prometedora, ya que logra la eliminación del recubrimiento con bajas concentraciones de NaOH. Por lo tanto, en el trabajo propuesto se ha replicado de manera similar lo realizado por Balaji et al. (2021) y desarrollado en un trabajo previo del grupo de investigación (Rahimi et al., 2022), con una concentración baja de NaOH (2 %) y una relación sólido líquido establecida (200 g/L) para evaluar el efecto del tratamiento y comprobar si ocurre disolución de metales en esta etapa.

3.4. Lixiviación de las PCB

La lixiviación es la etapa principal y un paso inevitable en un proceso hidrometalúrgico, donde se extraen componentes solubles, en este caso metálicos, contenidos en un sólido por medio de un solvente (agente lixivante) (Cui y Zhang, 2008; Li et al., 2018). En la Figura 2 se muestra una representación del proceso de lixiviación, donde en primer momento una fase sólida, que contiene la sustancia (solute) que se desea extraer, entra en contacto con una fase líquida (agente lixivante) que separa la sustancia de la fase sólida, dando como resultado una fase sólida lixiviada con menor contenido de soluto y una fase líquida que contiene el soluto extraído en disolución.

Como este proceso corresponde a una extracción sólido líquido, mientras más contacto haya entre ellos más se facilitará la operación, siendo necesario en la mayoría de los casos un aumento de la superficie del sólido que esté en contacto con el agente lixivante, o para el caso de la lixiviación de las PCB, una liberación de los metales (Mir y Dhawan, 2022).

Para el caso particular de la disolución de metales a partir de los residuos de PCB, los agentes lixivantes comúnmente utilizados y estudiados en la etapa de lixiviación son ácidos inorgánicos como ácido sulfúrico, ácido clorhídrico y ácido nítrico, para la lixiviación de metales básicos (Cu, Pb, Sn),

y agua regia, tiourea, cianuro y tiosulfato para la extracción de metales preciosos (Au, Ag, Pd) (Mir y Dhawan, 2022).

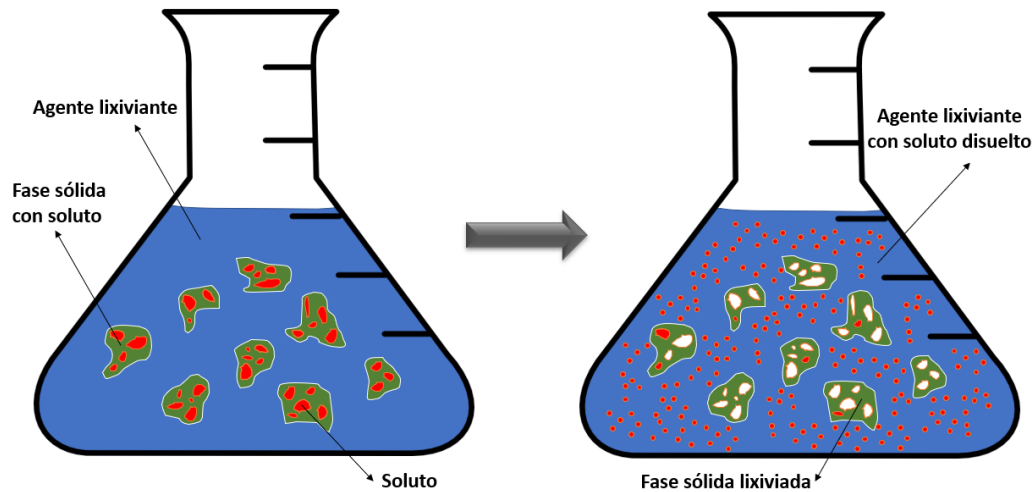


Figura 2 Representación del proceso de lixiviación, elaboración propia.

Comúnmente la **cianuración** ha sido el principal método hidrometalúrgico para el tratamiento del mineral de Au y también se ha utilizado en el tratamiento de fuentes secundarias. A pesar de su bajo costo y la formación de complejos de Au, el uso del cianuro puede ser problemático debido a la formación de cianuro de hidrógeno altamente tóxico, conllevar un alto consumo químico y la producción de grandes cantidades de aguas residuales (Akcil et al., 2015; Behnamfard et al., 2013; Birich et al., 2023; Birloaga et al., 2013; Syed, 2012). Por su parte, el **agua regia** se aplica generalmente solo en la investigación experimental (Ippolito et al., 2021; Jadhav y Hocheng, 2015; Jeon et al., 2020; Long Le et al., 2011; Rao et al., 2021a), principalmente en la caracterización del contenido metálico presente en las PCB por su baja selectividad en la disolución de metales. Además, con este agente se realizan pocas aplicaciones a gran escala debido a la fuerte oxidación y alta corrosión de los equipos (Akcil et al., 2015; Behnamfard et al., 2013; Jeon et al., 2020; Jing-ying et al., 2012).

Los agentes comúnmente utilizados suelen presentar problemas de toxicidad para la salud humana y problemas medioambientales por la generación de efluentes, principalmente en el caso de extracción de metales preciosos. Es por esto que se ha planteado como alternativa de agentes lixiviantes el uso de **tiourea** y **tiosulfato**, que son los agentes seleccionados en este trabajo para ser aplicados en la lixiviación de metales presentes en las PCB en una y dos etapas, debido a sus menores impactos ambientales, menor toxicidad, reacciones más rápidas y costos relativamente bajos (Akcil et al., 2015; Ghosh et al., 2015; Jeon et al., 2020; Jing-ying et al., 2012; Ray et al., 2022; Syed, 2012). Además, para el caso de la lixiviación en dos etapas, se seleccionó el **HCl** y el **HNO₃** como los agentes

a utilizar en la primera etapa, debido a que son agentes comúnmente utilizados (Havlik et al., 2010; Long Le et al., 2011; Moosakazemi et al., 2019; Rao et al., 2021a), para remover y extraer metales básicos presentes en las PCB.

Muchos de estos métodos, solos o en combinación con otras técnicas, como métodos de lixiviación de múltiples etapas, han sido ampliamente estudiados en la literatura (Yousefzadeh et al., 2020). A continuación, se presentan resultados de extracciones de metales presentes en PCB residuales publicados por otros autores, focalizando en los agentes lixiviantes estudiados en este trabajo.

Jadhav y Hocheng (2015) propusieron un proceso hidrometalúrgico utilizando piezas de PCB libres de recubrimiento y de mayor tamaño (4x4 cm²) en lugar de pulverizadas. Estudiaron la aplicación de 5 ácidos (**clorhídrico, nítrico, sulfúrico, acético y cítrico**) con una concentración 1 M, encontrando que tanto el HCl como el HNO₃ lograron una disolución total del metal presente en las piezas, siendo el HCl el que requirió un menor tiempo de contacto (22 h), con una agitación de 150 rpm a temperatura ambiente. Además, concluyeron que la velocidad de agitación tiene un efecto pronunciado en la disolución de metales, debido a que el HCl es un ácido no oxidante y bajo agitación el oxígeno presente en la atmósfera entra en la solución y actúa como oxidante (Havlik et al., 2010).

Por otro lado, Moosakazemi et al. (2019) investigaron los efectos de la velocidad de agitación, concentración de **HCl** y temperatura en la disolución de Pb y Sn, presentes en PCB de computadoras previamente desmontadas y molidas. Los autores establecieron que, un aumento en la agitación significa un gasto de energía sin mejoras significativas, que a la más alta concentración estudiada (3 M) las disoluciones son más bajas y que temperaturas muy bajas otorgan disoluciones bajas, pero que un aumento excesivo de esta no tiene efectos significativos en la lixiviación. Además, establecieron como condiciones óptimas 500 rpm de agitación, concentración de HCl 2 M y 75 °C de temperatura con una relación sólido líquido de 100 g/L durante 240 horas de lixiviación, logrando disolver un 88 % de Sn, 99 % de Pb, 88,6 % de Al y sin detectar disolución de Cu, Au y Ag.

Hao et al. (2022a) estudiaron los efectos de la temperatura, velocidad de agitación, relación sólido líquido y concentración de **HCl** en la lixiviación de Sn presente en polvos de PCB residuales de teléfonos móviles previamente desmontados, triturados y seleccionados por gravedad, separando la fracción no metálica, mediante un diseño de experimentos. Los autores establecieron que la temperatura, concentración y velocidad de agitación tienen un efecto positivo y la relación sólido líquido un efecto negativo, además, encontraron como condiciones óptimas de operación una temperatura 74,1 °C, una agitación de 495,5 rpm, una relación sólido líquido de 80 g/L y una concentración 4,94 M de ácido, con las que esperaban una lixiviación del 99,6 % del Sn y experimentalmente consiguieron un 97,6 %.

La influencia de un pretratamiento térmico en la lixiviación de metales presentes en partículas de PCB fue estudiada por Havlik et al. (2010), empleando **HCl** 1 M a 80 °C, bajo agitación constante y con una relación sólido líquido de 7,6 g/L. Los autores reportaron que el Sn se lixivia

satisfactoriamente sin necesidad de tratamiento térmico mientras que la lixiviación del Cu aumenta del 6 % al 98 % con una combustión previa de las partículas, debido a que el Cu se libera y oxida, y los óxidos de Cu se lixivian relativamente bien en un ambiente no oxidante con HCl.

La lixiviación selectiva de Cu y Ni, minimizando la disolución de Au, presentes en PCB residuales de teléfonos móviles, previamente pretratadas por delaminación, fue estudiada por Rao et al. (2021a) empleando HNO_3 . Analizaron la influencia de la temperatura, tiempo de lixiviación, concentración, relación sólido líquido y velocidad de agitación en la lixiviación, y encontraron que la concentración tiene un efecto positivo en la lixiviación de los metales, un aumento en la temperatura beneficia la lixiviación, pero provoca una mayor disolución de Au, una relación sólido líquido muy alta disminuye la lixiviación por una ineficiente transferencia de masa, y la velocidad de agitación provoca, hasta cierto punto, un aumento en la extracción de metales. Aplicando la metodología de superficie de respuestas establecieron como condiciones óptimas una concentración de HNO_3 2,92 M, una temperatura de 30 °C, bajo una agitación de 490 rpm con una relación sólido líquido de 50 g/L durante 190 min de operación, con una lixiviación de Cu, Ni, Zn, Pb, Al y Pd mayor al 99 %, con una limitada lixiviación de Ag y ninguna de Au.

Ippolito et al. (2021) analizaron la influencia de la eliminación previa de Cu sobre la disolución de Au en PCB residuales de teléfonos móviles. Para ello realizaron una primera etapa con HNO_3 y H_2SO_4 , empleando H_2O_2 como agente oxidante para la eliminación de Cu y una segunda etapa con **tiourea**. Los autores encontraron que la alta presencia de Cu implica en una baja lixiviación de Au (<12 %) empleando tiourea como agente lixivante y que la aplicación de un tratamiento previo de remoción de Cu produce una mejora significativa en la extracción (81 %), pero establecen que una remoción del 100 % de Cu no implica mejoras significativas, en comparación con una menor remoción de Cu. Consiguen una extracción del 85,2 % de Au aplicando una solución de tiourea con concentración de 60 g/L y pH 1, con una relación sólido líquido de 1/10 y bajo agitación de 250 rpm.

Los efectos de la temperatura, relación sólido líquido y concentración de HNO_3 en la extracción selectiva de Cu presente en PCB residuales de ordenadores molidas y pretratadas en un separador de aire tipo columna para enriquecer la fracción metálica fue examinada por Long Le et al. (2011) y determinaron que, un aumento en la temperatura no muestra diferencias significativas en la lixiviación, hay una disminución en la extracción cuando se utiliza una relación sólido líquido muy alta y que el aumentar la concentración de ácido beneficia el proceso, consiguiendo la extracción en un menor tiempo. Los autores sostienen que el 99 % de Cu se extrae aplicando una solución de concentración 3,5 M a una temperatura de 50 °C, una relación sólido líquido de 120 g/L y bajo una agitación de 300 rpm, durante una hora.

Para la extracción de Au presente en PCB de memorias RAM pretratadas mediante pirólisis, reducción de tamaño y lixiviación ácida para una eliminación de metales básicos, Birich et al. (2023) establecieron que una alta presencia de metales básicos tiene un efecto negativo en la extracción de Au. Es por esto que los autores plantearon una remoción de metales básicos mediante una etapa con

H₂SO₄ y otra con **HCl**, logrando remover hasta un 97,7 % de Cu y más del 85 % de Ni, Zn y Sn. Luego de la remoción de estos metales, tanto con **tiourea** como con **tiosulfato**, obtienen una extracción de un 97 % de Au aplicando: tiourea 0,3 M, sulfato de hierro (III) 10 mM y ácido sulfúrico 0,1 M; sulfato de cobre (II) 5 mM, amoníaco 0,2 M y tiosulfato de amonio 0,2 M.

Los efectos de la concentración de **tiourea**, temperatura, tiempo y concentración de Fe⁺³ en la extracción de Au y Ag, presentes en las PCB residuales de teléfonos móviles, fueron investigados por Chang y Halim (2019). Los autores determinaron que la concentración y el tiempo tienen un efecto positivo en la extracción de los metales, mientras que la temperatura, debido a la descomposición de la tiourea, presenta un efecto negativo. En cuanto a la concentración de Fe⁺³ establecen que una baja concentración conlleva una baja lixiviación de Au y Ag. Como condiciones óptimas establecieron que una extracción del 96 % de Au y 90 % de Ag se obtiene al poner en contacto las PCB con una solución de tiourea con concentración 20 g/L, 8 % (vol.) de Fe⁺³ durante 4 horas, a 25 °C y bajo agitación constante de 200 rpm.

La lixiviación de Au y Ag presentes en PCB residuales de teléfonos móviles previamente trituradas fue estudiada por Jing-ying et al. (2012), analizando el efecto del tamaño de partícula, la temperatura, la concentración de **tiourea** y la concentración de Fe⁺³. Los autores establecen que, un menor tamaño de partícula conduce a una mejor lixiviación de Au y Ag, una alta concentración del agente lixivante y elevada temperatura de operación puede causar la descomposición de tiourea limitando la lixiviación, y que la concentración de Fe⁺³ juega un papel fundamental en la lixiviación, debido a que una baja dosis conduce a menores tasas de lixiviación de los metales. Además, logran extraer un 90 % de Au y 50 % de Ag empleando una solución de tiourea con concentración 24 g/L y 0,6 % de Fe⁺³, bajo agitación durante 2 horas a temperatura ambiente.

La aplicación de **tiosulfato** de amonio en la extracción de Au presente en PCB residuales de teléfonos móviles previamente triturados fue analizada por Jeon et al. (2020). Se estudió el efecto del tiempo, presencia/ausencia de oxígeno, relación sólido líquido, concentración de CuSO₄, concentración de Na₂S₂O₃ y concentración total de amonio/amoniaco. Los autores consiguen una extracción del 99 % de Au al poner en contacto las PCB con una solución de Na₂S₂O₃ 1 M, CuSO₄ 10 mM, amonio/amoniaco 1 M, bajo agitación de 250 rpm a una relación sólido líquido de 10 g/L durante 24 horas a 25 °C, en presencia de oxígeno. Además, determinaron que la presencia de oxígeno facilita la lixiviación por oxidación, la relación sólido líquido presenta un efecto negativo, la concentración de CuSO₄ tiene un efecto positivo debido a que cataliza la disolución de Au, una alta concentración de Na₂S₂O₃ produce una menor lixiviación y una alta concentración de amonio/amoniaco favorece la extracción de Au.

Por último, Xiang et al. (2018) estudiaron la lixiviación de Au presente en PCB residuales de teléfonos móviles, con un tamaño de partícula reducido y pretratadas térmicamente y con **H₂SO₄** en presencia de H₂O₂ como agente oxidante para la eliminación previa de metales básicos. Los autores obtuvieron que, la lixiviación se ve favorecida al aumentar la concentración de **tiosulfato** hasta cierto

punto (0,5 M), el ion cobre juega un papel fundamental en el proceso al ser añadido de manera controlada, un aumento en la concentración de amonio tiene efectos positivos en la extracción de Au, pero en valores muy elevados puede resultar una desventaja, y que el tiempo de contacto entre el agente lixivante y las partículas presenta un efecto positivo. Además, reportan una extracción del 95,3 % de Au utilizando una solución de tiosulfato 0,5 M, amonio 1,2 M, ion cobre 0,04 M y Na_2SO_3 0,1 M a un pH 10, bajo agitación de 300 rpm a de 35 °C, durante 4 horas.

Aunque se han publicado numerosos estudios, todavía falta investigación exhaustiva sobre la evolución completa de estos métodos. Es necesaria una evaluación y comparación de su eficacia en condiciones equitativas para identificar el mejor método de extracción. Este proceso de selección no solo debe basarse en su eficiencia y rendimiento, sino también tener en cuenta todos los parámetros que podrían influir en dicha elección (Yousefzadeh et al., 2020).

En base a lo anterior, pese a que en la mayoría de los estudios se ha planteado el aplicar tanto tiourea como tiosulfato junto a componentes adicionales, o luego de una etapa previa de remoción de metales básicos, resulta interesante estudiar la aplicación de estos agentes de manera directa mediante el análisis de la influencia de una serie de variables (concentración, temperatura, relación sólido líquido, pH inicial, tamaño de partícula y tiempo de lixiviación), ampliando lo típicamente estudiado por otros autores. Además, como se ha planteado en bibliografía que la presencia de metales básicos puede tener efectos negativos en la posterior aplicación de tiourea o tiosulfato, es atractivo de igual manera el estudio de una lixiviación en dos etapas, comparando la aplicación en una primera etapa de remoción de metales básicos con HCl y HNO_3 en igualdad de condiciones, y luego analizar la influencia de las variables al aplicar tanto tiourea como tiosulfato de sodio en una segunda etapa de lixiviación de metales preciosos remanentes.

4. Metodología

4.1. Materiales

Los residuos de PCB derivados de ordenadores, al final de su vida útil, fueron suministrados por la empresa Revertia, ubicada en la provincia de Pontevedra (Galicia, España) y dedicada a la gestión integral de residuos. En cuanto a reactivos, se utilizó hidróxido de sodio (NaOH 98 %, Sigma Aldrich), solución estándar de cobre (1000 ppm, Panreac) ácido clorhídrico (HCl 35 %, Prolabo), ácido nítrico (HNO₃ 65 %, Panreac), tiourea (CH₄N₂S >99 %, Thermo Scientific) y tiosulfato de sodio (Na₂S₂O₃ >98 %, Probus).

4.2. Preparación de las PCB

En la Figura 3 (A) se muestra una de las PCB utilizadas, tal y como fueron recibidas. Para eliminar la evidente suciedad presente en las PCB, se lavaron con agua de grifo y se dejaron secar a temperatura ambiente durante toda una noche, como se muestra en la Figura 3 (B).

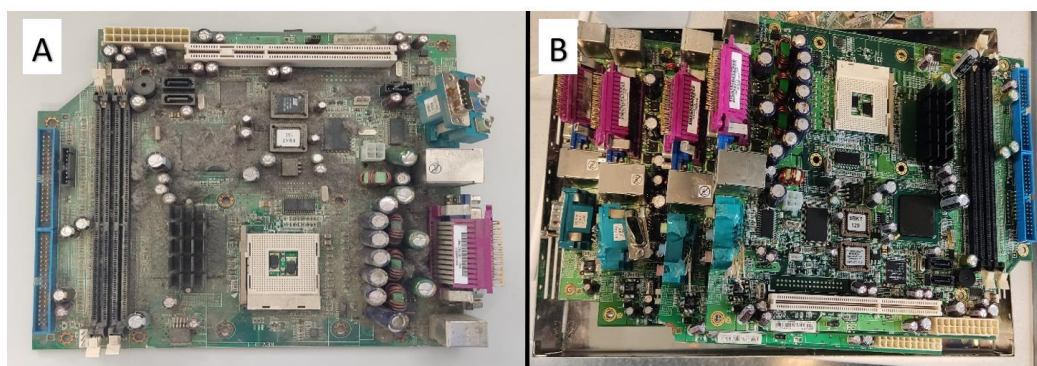


Figura 3 Residuos de PCB de ordenador suministrado por la empresa “Revertia”, antes (A) y después (B) de ser lavados y secados a temperatura ambiente.

Como los metales que interesa extraer son los contenidos en la propia placa, fue necesario eliminar los componentes electrónicos presentes en las PCB. Estos componentes se desmantelaron manualmente con la ayuda de alicates, martillo y cincel. De esta manera se obtuvieron placas libres de condensadores, resistencias, baterías, ranuras para chips y piezas plásticas que componen las PCB (Figura 4 (A)).

Una vez removidos los componentes electrónicos, las placas fueron lavadas nuevamente con agua de grifo y agua destilada para asegurar que estuviesen libres de cualquier grasa, suciedad u otros

contaminantes. A continuación, se dejaron durante toda una noche en estufa a 50 °C para eliminar la humedad presente, y después se enfriaron con la estufa apagada, para que la temperatura descendiera poco a poco, hasta temperatura ambiente. En la Figura 4 se muestra un ejemplo de la parte delantera (A) y trasera (B) de una PCB sin componentes electrónicos, lavada y seca.

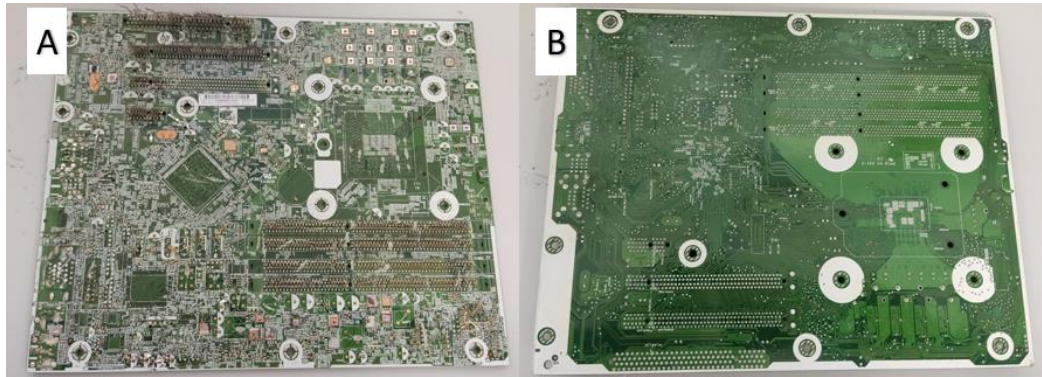


Figura 4 Parte delantera (A) y trasera (B) de PCB de ordenador sin aparatos electrónicos, lavada y seca.

4.3. Eliminación del recubrimiento (*coating*)

Previo a la etapa de eliminación del recubrimiento, las PCB una vez lavadas y secas, se cortaron en rectángulos de manera manual y mecánica, con la ayuda de una cortadora de hojalata. De esta manera se redujo el tamaño y se facilitó la posterior eliminación, debido a que esta etapa se realizó en botellas Schott, tal como se muestra en la Figura 5.



Figura 5 PCB con tamaño reducido en botellas Schott para eliminación del recubrimiento.

Las PCB presentan en su estructura un recubrimiento que, generalmente, está hecho de resina epoxi, dificultando que el agente de lixiviación penetre en las partículas y produciendo un menor contacto para la disolución de los metales presentes en las placas base (Jadhav y Hocheng, 2015). Algunos investigadores (Adhapure et al., 2014; Jadhav y Hocheng, 2015; Sodha et al., 2020) han planteado que un pretratamiento alcalino con NaOH es capaz de eliminar este recubrimiento, facilitando la posterior interacción entre el agente lixivante y las PCB.

Es, por lo anterior, que las PCB se sometieron a un pretratamiento desarrollado en un trabajo previo del grupo de investigación (Rahimi et al., 2022), que consiste en poner en contacto las PCB en tamaño reducido y cortadas en rectángulos, como se indicó anteriormente, con una solución alcalina de NaOH en autoclave, cuyo procedimiento se detalla a continuación:

Se añadieron 400 mL de una solución de NaOH al 2 % a una botella Schott de 500 mL que contenía 80 g de PCB (Figura 5), resultando una relación de 200 g/L (g de PCB por tratar/L de solución alcalina). Luego, las botellas fueron sometidas a un ciclo de autoclave (MICROCLAVE, España) a 121 °C y 1,1 bar durante una hora. Es importante mencionar que este paso se realizó por lotes de 3 botellas debido al tamaño del autoclave utilizado.

Una vez terminado el ciclo y con la presión liberada, las botellas se dejaron reposar durante 10 min antes de ser retiradas del autoclave. En la Figura 6 se muestran las PCB sumergidas en la solución alcalina antes (A) y después (B) de ser sometidas a un ciclo de autoclave.

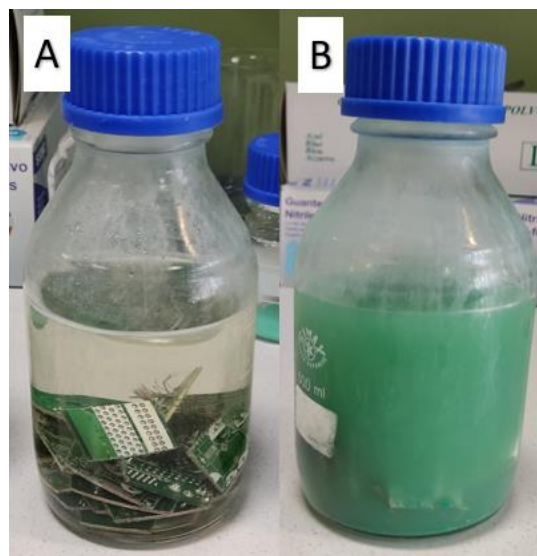


Figura 6 PCB en solución alcalina antes (A) y después (B) de un ciclo de autoclave a 121 °C y 1,1 bar.

Las botellas luego de ser retiradas del autoclave, se dejaron enfriar a temperatura ambiente. Una vez temperadas, se agitaron manualmente, ayudando de esta manera en la remoción del recubrimiento, se vaciaron y con la ayuda de un cepillo se les eliminó en su totalidad el recubrimiento.

Finalmente, las PCB libres de recubrimiento se enjuagaron con agua de grifo y 5 veces con agua destilada (Adhapure et al., 2014), asegurando de esta manera la eliminación del NaOH remanente en las PCB. Para eliminar la humedad presente en las PCB luego de los lavados, estas se secaron en estufa a 50 °C durante toda una noche. Las PCB secas y libres de recubrimiento se muestran en la Figura 7.



Figura 7 PCB luego del pretratamiento de eliminación del recubrimiento.

Para determinar si el tratamiento realizado dio lugar a la disolución de metales, la solución obtenida se analizó mediante ICP-MS (Agilent 7700, Estados Unidos) en la “Unidad de Análise Instrumental” de la Universidad de Santiago de Compostela (Campus TERRA, Lugo). Con los valores obtenidos de concentración, determinados por curvas de calibrado, y la Ecuación 1, se obtiene la cantidad de metal *i* disuelto por unidad de masa de PCB tratada con NaOH.

Ecuación 1

$$C_i \cdot \frac{V_{sol}}{M_{PCB,t}} = \frac{M_i}{M_{PCB}}$$

Donde,

- C_i es la concentración del metal *i* en la solución, $\left[\frac{\mu g}{L}\right]$
- V_{sol} es el volumen total de la solución, [L]
- $M_{PCB,t}$ es la masa de PCB tratados con solución de NaOH, [g]
- $\frac{M_i}{M_{PCB}}$ es la cantidad de metal *i* disuelto por unidad de masa de PCB $\left[\frac{\mu g}{g} = \frac{mg}{kg}\right]$

4.4. Molienda de las PCB

Dado que la estructura de las PCB es por capas, la mayoría de los investigadores emplean máquinas mecánicas para reducir el tamaño de las PCB, que es un proceso similar al procesamiento de minerales en la industria minera, mejorando de esta manera el contacto entre los metales y el agente lixivante (Li et al., 2018). Es por lo anterior que se realizó una etapa de molienda, resultando en la reducción del tamaño de partícula de las PCB y, en consecuencia, en un aumento de la superficie disponible del sólido para estar en contacto con los diferentes agentes lixiviantes.

La molienda de las PCB se realizó en un molino de cuchillas (MultiDrive basic, Alemania), por lotes de 5 piezas, a una velocidad de 10000 rpm durante 2 minutos. Terminado un primer ciclo de molienda, se separaron manualmente las piezas de mayor tamaño y se sometieron a un nuevo ciclo de molienda bajo las mismas condiciones, reservando las de menor tamaño.

Después de los dos ciclos de molienda mencionados anteriormente, el sólido obtenido, que se muestra en la Figura 8 (A), se sometió a una etapa de tamizado que se realizó en un tamizador electromagnético digital (IRIS, España) bajo las condiciones de “potencia 4” y durante 15 minutos. De esta manera se consiguió separar las PCB previamente molidas según su tamaño de partícula (<0,1; 0,1-0,5; 0,5-1; 1-2; >2 mm), tal como se muestra en la Figura 8 (B-F).

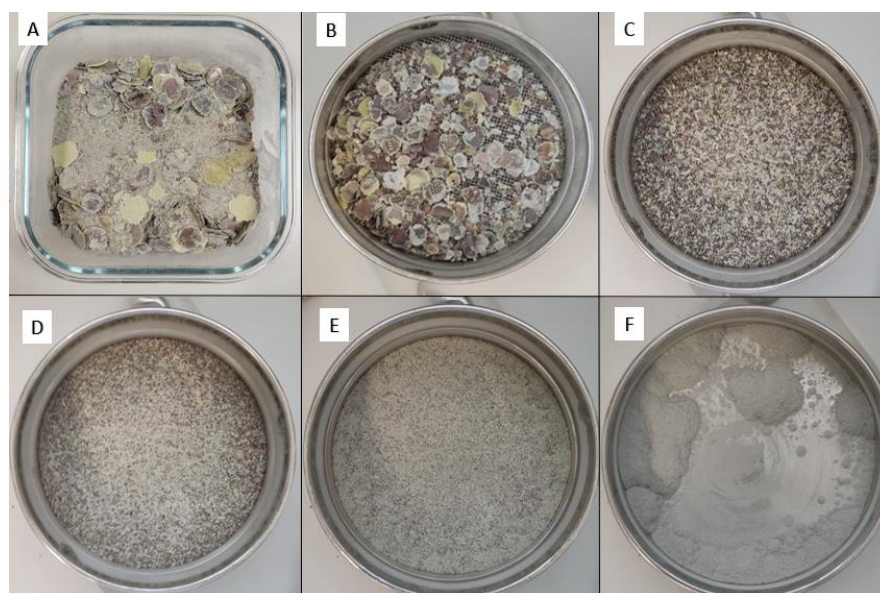


Figura 8 PCB luego de 2 ciclos de molienda a 10 000 rpm durante 2 min: sin tamizar (A), malla >2 mm (B), malla 1-2 mm (C), malla 1-0,5 mm (D), malla 0,5-0,1 mm (E), malla <0,1 mm (F).

Para las partículas con un tamaño >2 mm, fue necesaria nueva etapa de molienda y tamizado de manera repetitiva a 10000 rpm durante 2 minutos y tamizando en “potencia 4” durante 15 minutos hasta conseguir que la mayor parte del material tuviera un tamaño <2 mm.

4.5. Experimentos de lixiviación

Se llevaron a cabo una serie de experimentos para estudiar el proceso de lixiviación de PCB residuales con el objetivo de extraer metales. El primer paso consistió en realizar diversas lixivitaciones ácidas para obtener un método de lixiviación de referencia que permitiera caracterizar las PCB y establecer valores de referencia para su composición inicial.

Posteriormente, se propuso un diseño de experimentos para la lixiviación en una sola etapa aplicando tiourea o tiosulfato de sodio como agentes lixiviantes alternativos, debido a sus menores impactos ambientales y menor toxicidad, en comparación a lo comúnmente aplicado (Akci et al., 2015; Ghosh et al., 2015; Jeon et al., 2020; Jing-ying et al., 2012; Ray et al., 2022; Syed, 2012). El objetivo fue determinar si estos agentes podrían ser efectivos en la lixiviación de metales y, al mismo tiempo, analizar las variables significativas que podrían influir en el proceso.

Luego, se planteó un proceso en dos etapas. En la primera, se utilizó ácido (HNO_3 o HCl), que son agentes comúnmente utilizados (Havlik et al., 2010; Long Le et al., 2011; Moosakazemi et al., 2019; Rao et al., 2021a), para remover y extraer metales básicos presentes en las PCB. Mediante diseño de experimentos, se evaluaron los ácidos para determinar cuál de ellos tiene una mayor capacidad de lixiviación de metales básicos y analizar las variables significativas involucradas en el proceso.

Para la segunda etapa, se preparó el material requerido bajo condiciones optimizadas con el ácido antes seleccionado y se planteó otro diseño de experimentos para analizar las variables que afectan la lixiviación de los metales preciosos utilizando tiourea o tiosulfato de sodio como agentes lixiviantes.

4.5.1. Caracterización de las PCB residuales

Las PCB libres de recubrimiento, molidas y separadas según su tamaño de partícula se sometieron a cuatro procedimientos de lixiviación distintos, con el objetivo de lixiviar la mayor cantidad de metales presentes en ellas y de esta manera tener una composición inicial aproximada que sea representativa de los metales presentes en las PCB iniciales.

En primer lugar, el contenido en metales de las cuatro fracciones clasificadas por tamaño de partícula se analizó en la “Unidad de Análisis Instrumental” de la Universidad de Santiago de Compostela (Campus TERRA, Lugo) por ICP-MS tras un proceso de digestión asistida por microondas de las muestras con HNO_3 . Se pusieron en contacto 0,25 g de muestra sólida con 3 mL de HNO_3 69 % (Hiperpur, Panreac) y 2 mL de agua ultrapura y se realizó una digestión en microondas (Milestone, Ultrawave) a 260 °C, 1500 W y 40 bar durante 40 min. Una vez digeridas se llevaron las soluciones a un volumen final de 50 mL con agua Milli-Q donde se midió la concentración de metales.

Por otro lado, para las tres fracciones (>0,1 mm) se realizaron, lixiviaciones ácidas con HNO₃, HCl y agua regia preparada en el momento, con una relación en volumen de 3 HCl:1 HNO₃, de manera independiente y por etapas, con el propósito de verificar la presencia de metales remanentes (Silvas et al., 2015). Las condiciones experimentales se establecieron en igualdad de condiciones para todos los ácidos utilizados y similar a lo publicado para caracterizar muestras de PCB con agua regia (Hao et al., 2022b; Ippolito et al., 2021; Jeon et al., 2020; Petter et al., 2014). Para el caso de la lixiviación por etapas, se siguió el orden de agua regia, ácido clorhídrico y finalizando con ácido nítrico, como se detalla a continuación.

Se pesó 1 g de cada tamaño de partícula de PCB y se agregó a un matraz Erlenmeyer al que se añadieron 20 mL de agua regia, HCl (35 %) o HNO₃ (65 %), según correspondiese. En los casos en que la lixiviación no se realizó por etapas, se pusieron los matraces en una placa calefactora durante 5 h a 80 °C, 500 rpm de agitación magnética y conectados a un condensador vertical con agua fría como refrigerante, para evitar pérdidas de la solución. Una vez transcurridas las 5 horas de lixiviación, las muestras se filtraron a vacío, obteniendo una solución que contiene metales disueltos y una fracción sólida.

En los casos de lixiviación por etapas, se siguió el mismo procedimiento comentado anteriormente y bajo las mismas condiciones (80 °C y 500 rpm), con la única diferencia que la primera etapa se realizó con agua regia durante 5 h, luego se realizó una etapa con HCl durante 3 h y finalmente una etapa con HNO₃ durante 3 h. Siempre lavando, secando y pesando la fracción sólida antes de continuar con la etapa siguiente, para tener la masa inicial de material en cada etapa.

Todas las soluciones obtenidas se conservaron en nevera hasta ser analizadas mediante ICP-MS, para obtener la concentración de metales en solución. Luego, la cantidad de metales lixiviados por unidad de masa de PCB se determinó a partir de la Ecuación 2 para las lixiviaciones en un solo paso y con la Ecuación 3 para la lixiviación por etapas.

Ecuación 2

$$C_i \cdot \frac{V_{sol}}{M_{PCB,in}} = \frac{M_i}{M_{PCB}}$$

Donde,

- C_i es la concentración del metal i en solución, $\left[\frac{\mu g}{L}\right]$
- V_{sol} es el volumen total de la solución, $[L]$
- $M_{PCB,in}$ es la masa inicial de PCB sometida a la lixiviación, $[g]$
- $\frac{M_i}{M_{PCB}}$ es la cantidad del metal i lixiviado por unidad de masa de PCB $\left[\frac{\mu g}{g} = \frac{mg}{kg}\right]$

Ecuación 3

$$\left(\frac{C_{i,AR}}{M_{PCB,AR}} + \frac{C_{i,HCl}}{M_{PCB,HCl}} + \frac{C_{i,HNO3}}{M_{PCB,HNO3}} \right) \cdot V_{sol} = \frac{M_i}{M_{PCB}}$$

Donde,

- $C_{i,AR}$ es la concentración del metal i en solución de agua regia, $\left[\frac{\mu g}{L}\right]$
- $C_{i,HCl}$ es la concentración del metal i en solución de ácido clorhídrico, $\left[\frac{\mu g}{L}\right]$
- C_{i,HNO_3} es la concentración del metal i en solución de ácido nítrico, $\left[\frac{\mu g}{L}\right]$
- $M_{PCB,AR}$ es la masa de PCB sometida a lixiviación con agua regia, $[g]$
- $M_{PCB,HCl}$ es la masa de PCB sometida a lixiviación con HCl, $[g]$
- M_{PCB,HNO_3} es la masa de PCB sometida a lixiviación con HNO₃, $[g]$
- V_{sol} es el volumen de la solución (igual en los tres casos), $[L]$
- $\frac{M_i}{M_{PCB}}$ es la cantidad de metal i lixiviado por unidad de masa de PCB $\left[\frac{\mu g}{g} = \frac{mg}{kg}\right]$

Finalmente, una vez obtenida la cantidad de metal lixiviado referida a la masa inicial de PCB y con la masa utilizada de PCB, se obtiene la cantidad de metales presentes en las distintas fracciones de PCB y con la Ecuación 4 se puede calcular la eficiencia de lixiviación, calculando la masa de metal en las PCB antes de la lixiviación, que es la calculada a partir del método de lixiviación por etapas (agua regia, HCl y HNO₃), seleccionado como representativo para determinar la composición inicial de las PCB.

Ecuación 4

$$E\% = \frac{M_{i,S}}{M_{i,PCB}} \cdot 100$$

Donde,

- $E\%$ es la eficiencia de la lixiviación, $[\%]$
- $M_{i,S}$ es la masa del metal i en el lixiviado, $[mg]$
- $M_{i,PCB}$ es la masa del metal i en las PCB antes de la lixiviación, $[mg]$

4.5.2. Lixiviación en una etapa con tiourea o tiosulfato de sodio

Se realizaron ensayos de lixiviación con tiourea o tiosulfato de sodio en una sola etapa. Los experimentos se planificaron de acuerdo con un diseño experimental de cribado tipo “Plackett-Burman”, con el que con un número reducido de experimentos se puede determinar cuáles son las variables significativas que más afectan a la variable de respuesta (Vanaja y Shobha Rani, 2007). Además de determinar la influencia de las variables, con este diseño experimental se tendrá certeza si los agentes lixiviantes utilizados efectivamente tienen la capacidad de disolver los metales de interés presentes en las PCB.

En la Tabla 2 se muestran las variables independientes seleccionadas con sus respectivos rangos de estudio, similar a lo utilizado por otros autores (Chang y Halim, 2019; Ippolito et al., 2021;

Jeon et al., 2020; Jing-ying et al., 2012; Petter et al., 2014; Xiang et al., 2018), que corresponden a la concentración de tiourea y tiosulfato (por separado), temperatura, relación sólido líquido, tamaño de partícula, tiempo de lixiviación y pH inicial de la solución de agente lixivante, que por estabilidad es ácido para la tiourea y básico para el tiosulfato (Akcil et al., 2015; Ghosh et al., 2015). Además, se seleccionó como variable de respuesta la cantidad lixiviada de Cu, Sn y Pb debido a su alta presencia en la composición inicial de las PCB y por los efectos perjudiciales a la salud humana y el ambiente que producen, particularmente el Pb (Parvez et al., 2021). De esta manera, con el diseño experimental planteado para el presente caso, se puede analizar la influencia de las 6 variables independientes sobre la respuesta con un número reducido de experimentos que se muestran en la Tabla 3.

Tabla 2 Variables y niveles en experimentos del diseño “Plackett-Burman” con tiourea y tiosulfato de sodio.

Variable	Unidades	Nivel	
		Bajo (-1)	Alto (+1)
Concentración	[g/L]	10	50
Temperatura	[°C]	20	60
Relación sólido líquido	[g/L]	50	150
pH inicial	[pH]	1 ^a /8 ^b	5 ^a /12 ^b
Tamaño de partícula	[mm]	0,1 - 0,5	1 - 2
Tiempo de lixiviación	[h]	4	10

Nota: - Los valores de pH inicial corresponden a tiourea^a y tiosulfato de sodio^b

Una vez realizados los experimentos y mediante análisis estadístico, con la ayuda del programa “Statgraphics 19”, se obtiene un modelo lineal como el que se presenta en la Ecuación 5 y se determina de cuáles son las variables significativas y como son sus efectos sobre la variable de respuesta, corroborando la posible aplicación de los agentes lixivante.

Los ensayos de lixiviación en una etapa se realizaron en matraces con tapa de 100 mL con 25 mL de solución de agente lixivante y bajo agitación mecánica orbital constante de 100 rpm, siguiendo el mismo procedimiento en todos los casos.

Para la realización de los experimentos, se prepararon disoluciones acuosas de los agentes lixivantes a la concentración deseada, se midió el pH con pH metro (Edge, Estados Unidos) y se ajustó al fijado en cada experimento empleando disoluciones de HCl o NaOH.

Las PCB molidas se pesaron y se añadieron a un matraz Erlenmeyer de 100 mL con tapa. Luego, se añadió la solución del agente lixivante en la cantidad necesaria de acuerdo con la relación sólido líquido fijada y se introdujo con la tapa semi cerrada en un baño de agua termostático (UNITRONIC OR, España), a la temperatura correspondiente y bajo agitación mecánica orbital constante de 100 rpm durante el tiempo requerido en cada ensayo.

Tabla 3 Matriz de diseño experimental “Plackett-Burman” para la lixiviación en una etapa con tiourea y tiosulfato de sodio.

Experimento	Concentración	Temperatura	Relación sólido líquido	pH inicial	Tamaño de partícula ^c	Tiempo
	[g/L]	[°C]	[g/L]	[pH]	[mm]	[h]
1	50	20	50	1 ^a / 8 ^b	1,5	10
2	10	60	50	1 / 8	0,3	10
3	10	20	150	5 / 12	1,5	4
4	50	60	150	1 / 8	1,5	10
5	10	60	150	5 / 12	0,3	10
6	10	20	50	1 / 8	0,3	4
7	50	60	50	5 / 12	1,5	4
8	10	20	50	5 / 12	1,5	10
9	50	60	50	5 / 12	0,3	4
10	50	20	150	5 / 12	0,3	10
11	50	20	150	1 / 8	0,3	4
12	10	60	150	1 / 8	1,5	4

Nota: - Los valores de pH inicial corresponden a tiourea^a y tiosulfato de sodio^b; Se usan los valores medios en el intervalo como referencia^c

Ecuación 5

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i \cdot x_i$$

Donde,

- Y es la cantidad de metal lixiviado (respuesta)
- β_0 es el término independiente (constante)
- β_i es el coeficiente lineal de la variable independiente i
- x_i es el nivel de la variable independiente i

Transcurrido el tiempo de lixiviación establecido se separó la fracción sólida de la líquida, siendo esta última la de interés, ya que contiene los metales lixiviados en solución. La separación se realizó en primera instancia con pipeta, donde se separó una fracción líquida de los sólidos de mayor tamaño, y luego con una etapa de centrifugación a 10000 rpm durante 10 min se obtuvo la fracción líquida deseada libre de sólidos.

La fracción líquida de interés se conservó en nevera, hasta ser analizadas mediante ICP-MS para determinar la concentración de metales lixiviados en solución. Conocida esta concentración se calculó a partir de la Ecuación 2 la cantidad de metales lixiviados por unidad de masa de PCB y con la Ecuación 4 la eficiencia de la lixiviación.

4.5.3. Lixiviación en dos etapas

4.5.3.1. Etapa de lixiviación ácida

La primera etapa ácida de lixiviación se llevó a cabo con HNO₃ o HCl. Para su estudio se plantea un diseño experimental de cribado definitivo a tres niveles, con el que es posible determinar los efectos que tienen las variaciones de las variables independientes sobre la variable de respuesta y también predecir interacciones entre dos factores con un número significativamente reducido de experimentos para realizar el análisis estadístico (Boutoute et al., 2021).

En la Tabla 4 se muestran las variables independientes seleccionadas con sus rangos de estudio, seleccionados en base a lo publicado por otros autores (Bas et al., 2014; Moosakazemi et al., 2019; Naseri Joda y Rashchi, 2012; Rao et al., 2021a; Yousefzadeh et al., 2020), que corresponden a la concentración de HNO₃ o HCl, temperatura, relación sólido líquido y tiempo de lixiviación. Además, como el objetivo de esta primera etapa es la extracción de metales básicos presentes en las PCB para facilitar una segunda etapa en la que se lixivien principalmente metales preciosos, se seleccionaron como variables de respuesta las cantidades lixiviadas de Cu, Pb, Pd, Ag y Au con el fin de maximizarlas para los metales básicos y minimizarlas para los preciosos. De esta manera, con el diseño experimental planteado, se puede analizar la influencia de las variables independientes sobre las respuestas con un número reducido de experimentos que se muestran en la Tabla 5.

Tabla 4 Variables y niveles en experimentos del diseño de cribado definitivo para HNO₃ y HCl.

Variable	Unidades	Nivel		
		Bajo (-1)	Medio (0)	Alto (+1)
Concentración	[mol/L]	2	3	4
Temperatura	[°C]	30	40	50
Relación sólido líquido	[g/L]	30	60	90
Tamaño de partícula	[mm]	0,1 - 0,5	0,5 - 1	1 - 2
Tiempo de lixiviación	[h]	2	4	6

Una vez realizados los experimentos y mediante análisis estadístico, con la ayuda del programa “Statgraphics 19”, se obtiene un modelo de segundo orden como el que se presenta en la Ecuación 6, además de cuáles son las variables significativas, como son sus efectos sobre la variable de respuesta y una optimización de las variables de respuesta.

Los ensayos de la etapa ácida se realizaron por duplicado, en matraces Erlenmeyer con tapa de 100 mL empleando la cantidad de PCB y 50 mL de agente lixivante (HNO₃ o HCl) de concentración según lo establecido en cada experimento. Los matraces semi cerrados se introdujeron en un baño de agua termostático (Hydro H 20, Alemania), a la temperatura seleccionada y con agitación mecánica orbital constante de 250 rpm durante el tiempo establecido en cada ensayo.

Tabla 5 Matriz de diseño experimental de cribado definitivo para la etapa ácida de lixiviación con HNO₃ y HCl.

Experimento	Concentración de ácido	Temperatura	Relación sólido líquido	Tamaño de Partícula ^a	Tiempo
	[mol/L]	[°C]	[g/L]	[mm]	[h]
1	2	30	90	0,9	2
2	3	30	30	0,3	2
3	3	50	90	1,5	6
4	4	50	30	0,9	6
5	2	40	30	0,3	6
6	4	40	90	1,5	2
7	2	50	90	0,3	4
8	4	30	30	1,5	4
9	4	30	90	0,3	6
10	4	50	60	0,3	2
11	2	30	60	1,5	6
12	2	50	30	1,5	2
13	3	40	60	0,9	4
14	3	40	60	0,9	4
15	3	40	60	0,9	4
16	3	40	60	0,9	4

Nota: - Se usan los valores medios en el intervalo como referencia^a

Ecuación 6

$$Y = \beta_0 + \sum \beta_i \cdot x_i + \sum \beta_{ii} \cdot x_i^2 + \sum \beta_{jk} \cdot x_j \cdot x_k$$

Donde,

- Y es la concentración de metales en el lixiviado (respuesta)
- β_0 es el término independiente del modelo (constante)
- β_i es el coeficiente lineal de la variable independiente i
- β_{ii} es el coeficiente cuadrático de la variable independiente i
- β_{jk} es el coeficiente de interacción doble de las variables independiente j y k
- x_i es el nivel de la variable independiente i

Transcurrido el tiempo para cada experimento, se retiraron los matraces del baño de agua y la suspensión contenida en su interior se filtró a vacío para obtener la fase sólida separada del agente lixivante con el soluto disuelto. El sólido se lavó con agua destilada hasta que el agua de lavado llegara a un pH cercano a 5, una vez seco a temperatura ambiente se reservó y la solución obtenida se conservó en nevera hasta su análisis mediante ICP-MS, donde se obtuvieron concentraciones de los

metales presentes en las soluciones y con la Ecuación 2 se obtuvo la cantidad de metales lixiviados por unidad de masa de PCB y con la Ecuación 4 la eficiencia de la lixiviación. Es importante mencionar que debido a problemas en las mediciones con ICP-MS en el experimento 1 con HNO₃, las concentraciones de Cu presente en el lixiviado se determinaron mediante espectroscopía de absorción atómica (GBC 932 AA, Australia). Las rectas de calibrado se prepararon con disoluciones acuosas de solución estándar de Cu de concentración entre 0,5-4,9 ppm.

4.5.3.2. Lixiviación con tiourea o tiosulfato de sodio

Para la segunda etapa de lixiviación con tiourea o tiosulfato de sodio, se plantea un diseño experimental factorial fraccionado 2^{k-2} (un cuarto de fracción) a dos niveles, con el que es posible determinar las variables significativas que tienen efecto sobre la respuesta.

En la Tabla 6 se muestran las variables independientes seleccionadas con sus respectivos rangos estudiados, que corresponden a la concentración de tiourea o tiosulfato de sodio, temperatura, relación sólido líquido, pH inicial y tiempo de lixiviación. Además, como el objetivo de esta segunda etapa de lixiviación es principalmente obtener en solución los metales preciosos remanentes de las PCB, se seleccionó como variable de respuesta la cantidad lixiviada de metales preciosos (Au, Ag y Pd). De esta manera, con el diseño experimental planteado se puede analizar la influencia de las variables independientes sobre las respuestas con un número reducido de experimentos, mostrados en la Tabla 7.

Una vez realizados los experimentos y mediante análisis estadístico, con la ayuda del programa “*Statgraphics 19*”, se obtiene un modelo lineal como el que se presenta en la Ecuación 5, además de cuáles son las variables significativas y como son sus efectos sobre las variables de respuesta.

El material necesario para los experimentos correspondientes a esta segunda etapa se preparó según las mejores condiciones obtenidas a partir de la primera etapa. En este caso, se trataron 450 g de PCB de tamaño de partícula 1-2 mm en 5 L de solución de HNO₃, con concentración 3,4 mol/L, tal y como se describe a continuación. Los 5 L de solución ácida se agregaron a un balón de 10 L con camisa calefactora, control de temperatura a 35 °C, condensador vertical con agua fría como refrigerante para evitar pérdidas en vapores y agitación mecánica constante de 250 rpm, tal como se muestra en la Figura 9. Una vez la solución se encontraba a 35 °C, se agregaron 450 g de PCB con tamaño de partícula de 1-2 mm (relación sólido líquido de 90 g/L) y se dejó en contacto con la solución durante 2 h.

Una vez finalizado el tiempo de reacción, se detuvo la agitación mecánica y la suspensión contenida en el reactor se filtró a vacío. Por un lado, el filtrado obtenido se conservó en nevera hasta ser analizado por cuadruplicado, su contenido en metales en solución mediante ICP-MS, con la Ecuación 2 se obtuvo la cantidad de metales lixiviados por unidad de masa de PCB y con la Ecuación 4 la eficiencia de la lixiviación. Por otro lado, como en este caso el sólido sigue siendo de interés por la

siguiente etapa con tiourea o tiosulfato de sodio, este se lavó con agua destilada para eliminar el ácido remanente hasta conseguir un pH cercano a 5. Finalmente, las partículas sólidas de PCB tratadas con HNO₃ y lavadas con agua destilada se secaron en estufa a 50 °C durante toda una noche para eliminar la humedad presente en ellas y ser utilizadas en la siguiente etapa.

Tabla 6 Variables y niveles en experimentos del diseño factorial fraccionado 2^{k-2} (un cuarto de fracción) con tiourea y tiosulfato de sodio.

Variable	Unidades	Nivel	
		Bajo (-1)	Alto (+1)
Concentración	[g/L]	10	50
Temperatura	[°C]	30	50
Relación sólido líquido	[g/L]	30	90
pH inicial	[pH]	1 ^a /8 ^b	3 ^a /10 ^b
Tiempo de lixiviación	[h]	2	6

Nota: - Los valores de pH inicial corresponden a tiourea^a y tiosulfato de sodio^b

Tabla 7 Matriz de diseño experimental factorial fraccionado 2^{k-2} (un cuarto de fracción) para la segunda etapa de lixiviación con tiourea y tiosulfato de sodio.

Experimento	Concentración	Temperatura	Relación sólido líquido	pH inicial	Tiempo
	[g/L]	[°C]	[g/L]	[pH]	[h]
1	10	50	30	1 ^a /8 ^b	6
2	10	30	90	3/10	2
3	10	30	30	3/10	6
4	50	30	90	1/8	6
5	10	50	90	1/8	2
6	50	30	30	1/8	2
7	50	50	90	3/10	6
8	50	50	30	3/10	2

Notas: - Los valores de pH inicial corresponden a tiourea^a y tiosulfato de sodio^b

En la segunda etapa cada experimento se realizó por triplicado, en matraces Erlenmeyer con tapa de 100 mL empleando la cantidad de PCB tratada de la primera etapa y 50 mL de agente lixivante (tiourea o tiosulfato de sodio) de concentración y pH según lo establecido en cada experimento, bajo agitación mecánica orbital constante de 250 rpm en un baño de agua termostático (Hydro H 20, Alemania) a la temperatura y durante el tiempo que correspondió en cada caso.



Figura 9 Reactor utilizado en la etapa de preparación de material con HNO_3 .

Ecuación 7

$$E\% = \frac{M_{i,S}}{\left(\frac{M_{i,PCB} - M_{i,\acute{a}c}}{M_{PCB,\acute{a}c}}\right) \cdot M_{PCB,in}} \cdot 100$$

Donde,

- $E\%$ es la eficiencia de la lixiviación, [%]
- $M_{i,S}$ es la masa del metal i en el lixiviado, [mg]
- $M_{i,PCB}$ es la masa del metal i en las PCB antes de la etapa ácida, [mg]
- $M_{i,\acute{a}c}$ es la masa del metal i en el lixiviado de la etapa ácida, [mg]
- $M_{PCB,\acute{a}c}$ es la masa del residuo de PCB luego de la etapa ácida, [g]
- $M_{PCB,in}$ es la masa de PCB sometida a la segunda etapa con tiourea o tiosulfato de sodio, [g]

Una vez transcurrido el tiempo seleccionado, la suspensión se filtró a vacío y la solución obtenida conteniendo los metales lixiviados se conservó en nevera hasta su análisis mediante ICP-MS. Obtenida la concentración de cada metal en el lixiviado, mediante la Ecuación 2 se calculó la cantidad de metal lixiviado por unidad de masa de PCB sometido a esta etapa de lixiviación y debido a que la composición del sólido sometido a esta etapa de lixiviación cambia respecto a la de las PCB iniciales, las eficiencias de lixiviación se calculan considerando la etapa ácida de extracción de metales mediante la Ecuación 7.

5. Resultados y discusión

En esta sección se presentan los resultados experimentales que se obtuvieron en este trabajo. En primer lugar, se abordan los resultados acerca la eliminación del recubrimiento presente en las PCB, mediante el pretratamiento alcalino en autoclave planteado. Luego, se presentan los resultados de una serie de lixiviaciones ácidas a las que fueron sometidas las PCB, con el fin de tener una caracterización en cuanto a su contenido metálico inicial. En seguida, se muestran los resultados de los experimentos de lixiviación realizados en una etapa tanto con tiourea como con tiosulfato de sodio. Finalmente, se abordan los resultados de las lixiviaciones realizadas en dos etapas, la primera etapa de lixiviación ácida (HCl y HNO₃) con el fin de disolver metales básicos, y la segunda etapa de lixiviación con tiourea y tiosulfato de sodio para disolver los metales preciosos remanentes.

5.1. Eliminación del recubrimiento

Una vez eliminados manualmente los componentes electrónicos presentes en las PCB y libres de toda la suciedad presente, se realizó un pretratamiento alcalino con NaOH para eliminar el recubrimiento epoxi presente en las placas.

La Figura 10 muestra las piezas de PCB antes (A) y después (B) del tratamiento alcalino aplicado en este estudio con las condiciones previamente mencionadas en la sección de Metodología. Cualitativamente se observa que el tratamiento aplicado elimina el recubrimiento químico presente en las PCB en su totalidad, lo que permitirá una mejor acción del agente lixivante en el posterior proceso de lixiviación. Esta eliminación del recubrimiento se debe a que al poner en contacto la disolución de NaOH con las PCB se rompen enlaces de la resina epoxi, por la acción del álcali, formándose una película delgada de óxido permitiendo que el recubrimiento se despegue de las PCB. Además, al realizarse en autoclave, el aumento de la temperatura y de la presión favorece que el agua presente pase a fase vapor, ayudando a atacar la superficie epoxi de las piezas de PCB inmersas en la disolución alcalina (Balaji et al., 2021; Senophiyah-Mary et al., 2018).

Comparando con un trabajo realizado por otros autores (Jadhav y Hocheng, 2015), donde las PCB se someten a una disolución de NaOH 10 M durante 24 h a temperatura ambiente se aprecia que el tratamiento aplicado en el presente estudio, y similar al realizado por Balaji et al. (2021) en PCB de ordenadores con NaOH 0,25 N (1%) a 121°C y 1,1 kg/cm², es más efectivo, ya que conduce a una mayor remoción del recubrimiento aun trabajando con una concentración 20 veces menor de NaOH, siendo la principal diferencia entre ambos el uso de autoclave. Sin embargo, se ha encontrado que, si bien trabajar con una concentración de NaOH al 1%, como Balaji et al. (2021), conduce a la eliminación del 100 % del recubrimiento, se necesita realizar una ligera fuerza física en la etapa posterior de lavado. Por ello, teniendo en cuenta los resultados encontrados, se propone que las mejores condiciones para el tratamiento de las piezas de PCB en medio alcalino es trabajar en

autoclave, al operar a más alta temperatura y presión con una concentración de NaOH al 2 % y a un menor tiempo de contacto (1 h) entre la disolución y las PCB tratadas.

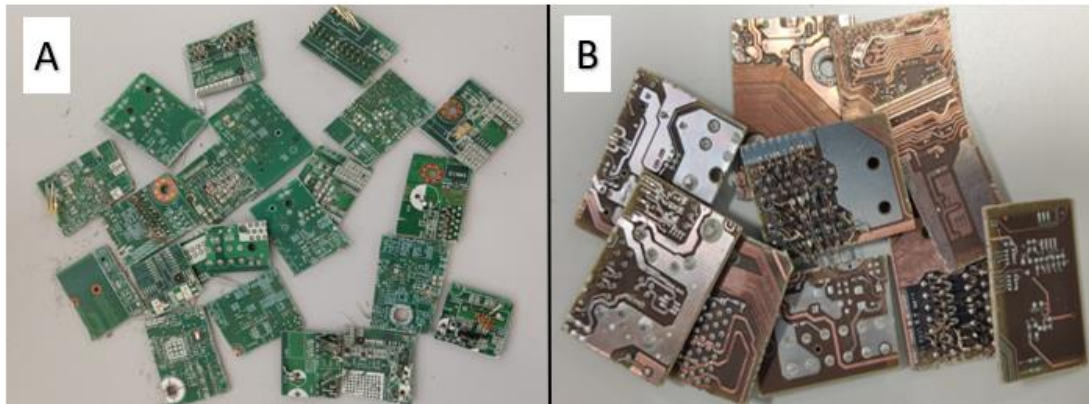


Figura 10 PCB antes (A) y después (B) del tratamiento alcalino con autoclave (NaOH al 2 % durante una hora a 121 °C y 1,1 bar).

A pesar de que el objetivo del pretratamiento con solución alcalina es la eliminación del recubrimiento químico presente en las PCB, es necesario evaluar la cantidad de metales que se lixivian al aplicar este tratamiento. En la Tabla 8 se presentan los resultados de la cantidad de metales presentes en la solución alcalina, referida a la masa inicial de PCB puesta en contacto con la solución, calculadas mediante la Ecuación 1.

Como se muestra en la Tabla 8, durante el tratamiento con NaOH se lixiviaron cantidades significativas de metales, principalmente Al y Sn, con una cantidad de $5,20 \cdot 10^3$ mg/kg y 515 mg/kg, respectivamente. Además, también se lixiviaron en menor medida Cu, Ni y Zn con cantidades de 23,7 mg/kg, 3,95 mg/kg y 1,06 mg/kg, respectivamente. En cuanto a los metales preciosos, se observa una baja, aunque significativa cantidad de Au con 0,50 mg/kg, siendo la disolución de Pd y Ag cercana a cero. Por último, se tiene una baja disolución de Pb con valores de 0,26 mg/kg, lo que es favorable desde el punto de vista ambiental.

De nuevo, comparando los resultados con los obtenidos por Jadhav y Hocheng (2015), éstos encuentran, una menor disolución de metales para los casos del Al, Sn, Cu y Ni con 911 mg/kg, 21 mg/kg, 0,43 mg/kg y 0,11 mg/kg, respectivamente, y una mayor disolución en los casos de Zn, Fe y Pb con 27 mg/kg, 10 mg/kg y 4 mg/kg, respectivamente. En cuanto a metales preciosos como Ag, Pd y Au indican que no se disolvieron en la solución alcalina. En el caso del trabajo de Balaji et al. (2021), obtuvieron cantidades significativamente menores a las obtenidas en este estudio, con pérdidas de 0,416 mg/kg de Cu, 0,079 mg/kg de Pb y sin pérdidas de Fe, Cd y Zn. Esto evidencia el efecto de las condiciones del tratamiento alcalino sobre la disolución de los metales.

Tabla 8 Cantidad de metales por unidad de masa presentes en la solución de NaOH luego del tratamiento en autoclave y porcentajes de pérdida de masa de PCB por metales lixiviados.

Metal	Cantidad disuelta por unidad de masa [mg/kg]
Mg	0,055
Al	5,20 10 ³
K	33,6
Ca	0
Fe	0,92
Ni	3,95
Cu	23,7
Zn	1,06
Pd	0,009
Ag	0,006
Sn	515
Sb	0,24
Au	0,50
Pb	0,26
Total	5,78 10³

En cualquier caso, si bien las pérdidas individuales de metales en la solución de NaOH son significativas, estas son relativamente bajas en comparación con la masa total de las PCB tratadas. Al analizar la cantidad total de metal disuelto, que es 5,78 10³ mg/kg (Tabla 8), esta no supera el 0,6 % respecto a la masa inicial de las PCB tratadas, siendo la pérdida más significativa el 0,52 % correspondiente a Al. Además, para la mayoría de los metales los valores de su disolución son despreciables, en relación con la masa de las PCB tratadas.

Finalmente, el tratamiento alcalino con NaOH al 2 % durante una hora en autoclave logró la eliminación total del recubrimiento epoxi presente en las PCB, lo que facilitaría la posterior acción de los agentes lixiviantes. Sin embargo, es importante destacar que la eliminación del recubrimiento conlleva la disolución de metales presentes en las PCB, principalmente Al.

5.2. Caracterización de las PCB residuales

Luego de que las PCB estuvieron libres de recubrimiento, molidas y separadas por tamaño de partícula, se sometieron a diferentes métodos de lixiviación ácida (digestión asistida por microondas, agua regia, HNO₃, HCl y por etapas, con agua regia, HCl y HNO₃, respectivamente) para establecer una referencia en cuanto a la composición metálica de las placas.

En la Figura 11 se muestran, a modo de ejemplo, fotografías de algunas de las soluciones obtenidas luego de las lixiviaciones realizadas de manera independiente con agua regia (A), HCl (35 %) (B) y HNO₃ (65 %) (C) y después de la secuencia por etapas con agua regia (D), HCl (35 %) (E) y HNO₃ (65 %) (F). En la Figura 11 (C) se aprecia la formación de un precipitado al lixiviar las PCB con HNO₃ concentrado, por este motivo se decidió comenzar la lixiviación por etapas con agua regia, tratando de reducir de esta manera la pérdida de metales como precipitado. Además, cualitativamente, las soluciones que se observan en la Figura 11 (E) y (F) muestran una disminución notable en la intensidad del color después de la primera etapa de lixiviación con agua regia. Esta disminución sugiere una menor disolución de metales debido a que el material sólido ya fue sometido previamente a una etapa inicial de lixiviación con agua regia, que es cuando se produce la mayor disolución de metales.

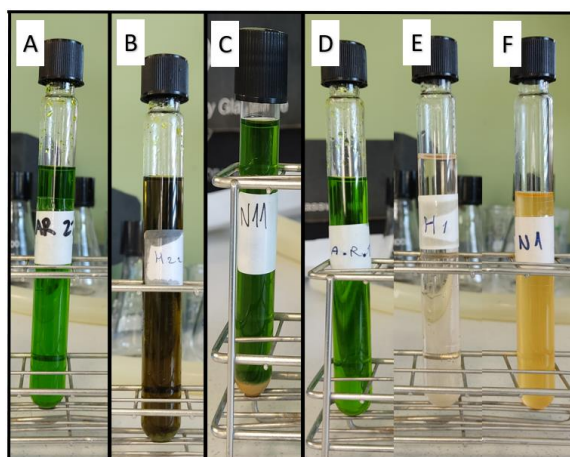


Figura 11 Soluciones obtenidas luego de lixiviación con agua regia (A), HCl (35 %) (B), HNO₃ (65 %) (C) y de la secuencia por etapas con agua regia (D) seguida de HCl (35 %) (E) y de HNO₃ (65 %) (F).

En la Figura 12 se muestran los porcentajes de metales lixiviados de las PCB para cada tipo de lixiviación empleada y para cada tamaño de partícula. En general, se puede observar que, independientemente del tamaño de partícula de las PCB, se sigue una tendencia similar, en que la mayor disolución de metales se produce con la lixiviación por etapas, seguido por la lixiviación con agua regia y luego la digestión asistida por microondas, alcanzando valores inferiores en las lixiviaciones realizadas con HNO₃ y HCl.

Como se mencionó anteriormente, la mayor disolución de metales se obtuvo con la lixiviación por etapas, es por este motivo, que se eligió como el método para caracterizar las PCB en cuanto a su contenido en metales inicial, luego del pretratamiento alcalino, que se tomó como referencia para el cálculo de las eficiencias de lixiviación. Es relevante señalar que estos valores son solo referenciales, ya que el contenido de metales en las muestras de PCB molidas es difícil de determinar de manera

exacta debido a la heterogeneidad y no uniformidad presente en las partículas, además de que la determinación del contenido metálico depende en gran parte del tamaño de partícula analizado y de la masa de la muestra utilizada (Mir y Dhawan, 2022; Touze et al., 2020).

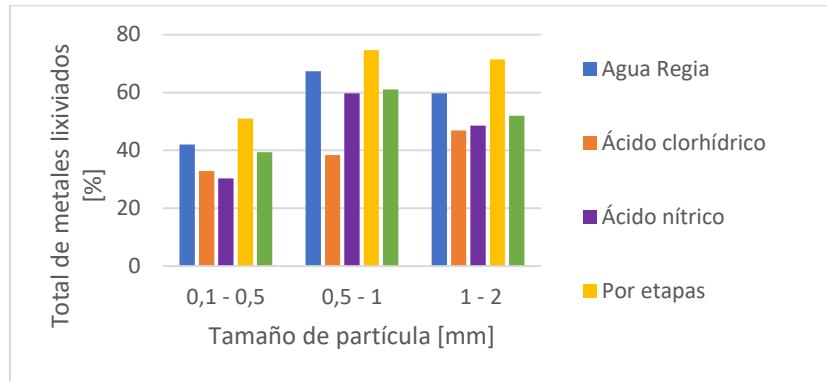


Figura 12 Porcentaje del total de metales lixiviados por los diferentes métodos utilizados en la caracterización de las PCB, en función del tamaño de partícula de las PCB.

También es importante indicar que, al comparar valores de las cantidades de metales presentes en las PCB calculadas mediante la Ecuación 2, obtenidas en las lixiviaciones realizadas individualmente, con agua regia, HNO₃, HCl y digestión asistida por microondas (Tablas A1-A4 del Anexo) y las obtenidas después de la lixiviación por etapas, calculadas con la Ecuación 3, que se presentan en la Tabla 9, tomados, como se indica previamente, como referencia de la composición inicial de las placas, en algunos casos se logra una mayor lixiviación de metales con los primeros. Lo anterior es debido a la heterogeneidad de las partículas de PCB molidas, ya comentado, lo que dificulta la caracterización en cuanto a composición. Además, en los casos particulares de algunos elementos, como el Fe o el Sn y Pb, que están presentes en las soldaduras, puede ocurrir que después de la etapa de reducción de tamaño queden pequeñas partes con cantidades concentradas del metal lo que puede afectar a la homogeneidad de la muestra para lixiviar (Li et al., 2018; Li et al., 2023; Mir y Dhawan, 2022; Touze et al., 2020).

En cuanto a la composición de las PCB después de la lixiviación por etapas, se tiene que en todos los tamaños de partícula analizados hay más de un 50 % que corresponde a metales, siendo las partículas entre [0,5-1] mm las que tienen mayor contenido metálico con un 74,7 %, tal como se muestra en la Figura 12. Estos resultados confirman la alta presencia de metales y el potencial de las PCB como fuente secundaria para la obtención de metales o minería urbana (Thakur y Kumar, 2023; Trivedi et al., 2022). Otros autores han reportado composiciones en metales variantes según el tipo de PCB utilizado en cada estudio o si estas se caracterizan luego de la aplicación de algún pretratamiento (İşildar et al., 2018). En la Tabla 10 se presentan valores publicados, donde se observa que, en general, son inferiores a los encontrados en este trabajo para la lixiviación planteada por etapas.

Tabla 9 Cantidad de metales presentes en las PCB en función del tamaño de partícula, determinada mediante la lixiviación por etapas.

Metal [mg/kg]	Tamaño de partícula [mm]		
	0,1 – 0,5	0,5 - 1	1 - 2
Al	1,72 10 ⁴	1,33 10 ⁴	1,70 10 ⁴
Fe	912	733	1,00 10 ⁴
Ni	854	2,95 10 ³	1,01 10 ³
Cu	3,79 10 ⁵	5,72 10 ⁵	5,47 10 ⁵
Zn	4,62 10 ³	5,13 10 ⁴	1,17 10 ⁴
Pd	4,67	2,65	1,96
Ag	559	683	580
Sn	4,14 10 ⁴	3,88 10 ⁴	6,25 10 ⁴
Sb	57,5	61,1	88,9
Au	15,5	28,1	13,3
Pb	1,16 10 ⁴	1,01 10 ⁴	0,296 10 ³

Tabla 10 Composición total de metales y de Cu reportadas en otros estudios.

Composición metálica total [%]	Composición de cobre [%]	Referencia
59,4	44,96	(Khayyam Nekouei et al., 2019)
59,4	30,0	(Shah et al., 2014)
47,3	42,3	(Hao et al., 2023)
45,3	42,7	(Rao et al., 2021b)
41,0	39,8	(Barrueto et al., 2021)
38,1	23,3	(Broeksma y Dorfling, 2023)
34,1	13,7	(Ippolito et al., 2023)
32,2	26,2	(Liu et al., 2020)

En la Figura A1 del Anexo se muestra la composición porcentual de los metales presentes en las PCB caracterizadas mediante la lixiviación por etapas donde se tiene que, para todos los tamaños de partícula, la composición principal corresponde al Cu, lo que coincide con los resultados publicados por otros autores y que se recogen en la Tabla 10.

En concreto, se observan cantidades de 3,79 10⁵ mg/kg (37,9 %) para tamaños de [0,1-0,5] mm, 5,72 10⁵ mg/kg (57,2 %) para tamaños de [0,5-1] mm y 5,47 10⁵ mg/kg (54,7 %) para tamaños de [1-2] mm. Además, se destaca la presencia no menos significativa de otros metales básicos, como Sn, Zn, Al y Pb, y en menor medida metales preciosos como la Ag con concentraciones entre 559 y 683 mg/kg, el Au con concentraciones entre 13,3 mg/kg y 28,1 mg/kg y el Pd con

concentraciones entre 1,96 y 4,67 mg/kg, lo que vuelve a poner de manifiesto el potencial económico de los residuos de PCB.

En definitiva, se tiene que las PCB objeto de análisis tienen un elevado contenido metálico en su composición, lo que demuestra el interés de recuperar estos elementos de valor. Además, como se planteó anteriormente, la lixiviación por etapas logró disolver metales remanentes que con las otras lixiviaciones no se lograban disolver, dando como resultado el método seleccionado para caracterizar las PCB en cuanto a su contenido metálico inicial.

5.3. Lixiviación en una etapa con tiourea o tiosulfato de sodio

Una vez establecido el método de lixiviación ácida por etapas como el método de referencia para determinar el contenido en metales de las PCB y a partir de él la eficiencia de los otros métodos estudiadas, se realizó la lixiviación en una etapa en dos series diferentes de experimentos, utilizando tiourea o tiosulfato de sodio, con el fin de analizar si estos agentes son capaces de disolver de un modo eficaz los metales de interés (Cu, Pb y Sn) presentes en las PCB.

Utilizando un diseño experimental de “Placket-Burman” y con los rangos de las variables seleccionadas, se estudió el efecto de la concentración de tiourea o tiosulfato de sodio (10-50 g/L), la temperatura (20-60 °C), el tiempo de lixiviación (4-10 h), la relación sólido líquido (50-150 g/L), el pH inicial de la disolución de agente lixivante (8-12 para tiosulfato de sodio y 1-5 para tiourea) y el tamaño de partícula del sólido (0,3-1,5 mm, valor medio del intervalo promedio), por ser algunas de las variables que más pueden afectar a la lixiviación de los metales presentes (Birloaga et al., 2013; Ippolito et al., 2021; Jing-ying et al., 2012; Rao et al., 2021a). En el caso del pH, como la estabilidad química de los agentes lixivantes es baja para condiciones alcalinas en el caso de la tiourea, y condiciones ácidas en el caso del tiosulfato de sodio, el intervalo de pH elegido fue diferente para ambos (Akcil et al., 2015; Ghosh et al., 2015).

Las cantidades de los diferentes metales lixiviados por unidad de masa de PCB calculadas con la Ecuación 2 para cada experimento se presentan en las Tablas A5 y A6 del Anexo para la tiourea y el tiosulfato de sodio, respectivamente, además en las Tablas A7 y A8 del Anexo se muestran las eficiencias de lixiviación, calculadas según la Ecuación 4. Estos resultados, demuestran que, tanto la tiourea como el tiosulfato de sodio, tienen una efectiva capacidad de lixiviación de metales presentes en las PCB. Esto implica que representan una alternativa a los métodos tradicionalmente utilizados, como ha sido planteado en otros estudios previos de investigación (Birich et al., 2023; Hao et al., 2020; Segura-Bailón y Lapidus, 2023).

Una vez calculadas las cantidades de metales lixiviados, se realizó el análisis estadístico con ayuda del programa “*Statgraphics 19*” para la cantidad de Cu, Sn y Pb lixiviada (en mg/kg), debido a su alta presencia en la composición inicial de las PCB y por los efectos perjudiciales a la salud humana y el ambiente que producen, particularmente el Pb (Parvez et al., 2021), usando tiourea y

tiosulfato de sodio como agentes lixiviantes en una etapa. De esta manera se determinaron las variables significativas involucradas en el proceso para cada metal de manera independiente, se conocieron los parámetros estadísticos y la significación del modelo obtenido según la Ecuación 5.

En las Tablas A9, A10 y A11 del Anexo se muestra el análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Cu, Sn y Pb con tiourea, respectivamente, y en las Tablas A12, A13 y A14 del Anexo para la lixiviación de Cu, Sn y Pb con tiosulfato de sodio, respectivamente, que explica el efecto de cada una de las variables, y la significación del modelo. Además, en las Tablas 11 y 12 se presentan los coeficientes de los modelos obtenidos y sus parámetros estadísticos para las lixivaciones en una etapa con tiourea y tiosulfato de sodio, respectivamente.

Tabla 11 Resumen de los parámetros estadísticos de los modelos obtenidos para la lixiviación en una etapa con tiourea.

Término	Coeficiente		
	Cu	Sn	Pb
Constante	12822,7	1432,03	2331,31
Concentración [g/L]	644,296	-9,42967	-15,2498
Temperatura [°C]	-89,1978	-0,249737	-1,15468
Relación sólido líquido [g/L]	-139,606	-3,5413	-4,35578
pH inicial [pH]	-9242,45	-95,5879	-164,538
Tamaño de partícula [mm]	15066,7	-298,294	-346,387
Tiempo [h]	3375,84	-5,46936	-36,7859
Parámetros estadísticos			
Valor de p	0,0809	0,0936	0,1093
Error estándar	19698,2	277,22	434,064
R ²	82,15	80,92	79,51
R ² ajustado	60,72	58,02	54,92

Nota: - p: probabilidad

Los modelos obtenidos para el Cu y Pb usando tiourea como agente lixivante fueron más significativos con mayores coeficientes de determinación ($R^2 = 82,15$ y $79,51$, respectivamente), en comparación con el tiosulfato de sodio, mientras que para el caso de cantidad lixiviada de Sn se obtuvo un R^2 muy cercano para ambos agentes lixiviantes ($R^2 = 80,92$ y $81,52$ para tiourea y tiosulfato de sodio, respectivamente).

La significancia de las variables se obtuvo en base al nivel del 5 % (valor de $p < 0,05$) del análisis de regresión. Se encontró que el pH inicial (D) de la solución es la variable más significativa y un aumento en su valor tiene un efecto negativo en la cantidad lixiviada de Cu, Sn y Pb usando tiourea. En cuanto a la concentración de tiourea (A), esta variable se considera significativa debido a que sus valores de p son cercanos a 0,05 (0,0728 para Cu, 0,0650 para Sn y 0,0591 para Pb), teniendo

un efecto positivo en la cantidad lixiviada de Cu y negativo en la de Sn y Pb. Tanto el tamaño de partícula (E) como la relación sólido líquido (C) (valor de $p = 0,0756$ y $0,0779$, respectivamente) se consideran variables significativas en la cantidad lixiviada de Sn, teniendo ambas un efecto negativo en la respuesta. Para el caso del tiosulfato de sodio, se encontró que la concentración (A) es la variable más significativa en la cantidad de Sn lixiviada con un efecto positivo en la respuesta, la temperatura (B) se considera significativa (valor de $p = 0,0607$) y su aumento tiene un efecto positivo en la cantidad lixiviada de Sn, la relación sólido líquido (C) (valor de $p = 0,0671$) se considera significativa en la cantidad lixiviada de Cu con un efecto negativo y para el caso del Pb no hay variables significativas que afecten en su cantidad lixiviada.

Tabla 12 Parámetros estadísticos de los modelos obtenidos para la lixiviación en una etapa con tiosulfato de sodio.

Término	Coeficiente		
	Cu	Sn	Pb
Constante	14415,1	-38,4872	-7,98919
Concentración [g/L]	100,388	0,549467	-0,0332885
Temperatura [°C]	126,969	0,499183	0,0646281
Relación sólido líquido [g/L]	-68,2735	-0,127299	0,0140148
pH inicial [pH]	-1064,84	3,20139	0,626248
Tamaño de partícula [mm]	-578,464	9,86827	-1,72202
Tiempo [h]	314,711	-2,13265	0,238789
	Parámetros estadísticos		
Valor de p	0,2091	0,0873	0,4928
Error estándar	5073,26	14,34	3,3253
R ²	72,08	81,52	55,54
R ² ajustado	38,57	59,34	2,18

Nota: - p: probabilidad

En general, la tiourea ha mostrado una mayor tasa de lixiviación en comparación con el tiosulfato, posiblemente promovida por una cinética más rápida que favorece la disolución de metales (Akçil et al., 2015; Liu et al., 2022). Así, la lixiviación con tiourea produjo concentraciones significativamente superiores de metales (Tabla A5 del Anexo) en comparación con el uso de tiosulfato de sodio (Tabla A6 del Anexo).

Además, se ha observado una mayor disolución de metales básicos en comparación con los metales preciosos en todas las condiciones estudiadas, a pesar de que otros autores han publicado que los dos agentes aplicados son alternativas principalmente para la extracción de metales preciosos presentes en las PCB (Merli et al., 2023; Mir y Dhawan, 2022; Segura-Bailón y Lapidus, 2023; Zhang et al., 2012). Para el caso del Cu, que es el metal que se encontró en mayor presencia en las PCB, los

valores más altos de su cantidad lixiviada obtenidos son de $1,07 \cdot 10^5$ mg/kg (19,6 %) y $2,05 \cdot 10^4$ mg/kg (5,4 %) para tiourea (Experimento 1, Tabla A5 del Anexo) y tiosulfato de sodio (Experimento 2, Tabla A6 del Anexo), respectivamente.

Las bajas cantidades lixiviadas de los metales preciosos encontradas pueden deberse a que la alta presencia de Cu y de otros metales básicos en las PCB tienen un efecto negativo en su disolución. De esta manera, los metales básicos compiten con los preciosos para formar complejos con los agentes lixiviantes y causan la pasivación de la superficie disponible dificultando su interacción con los mismos y, en consecuencia, reduciendo su capacidad de disolución de aquellos metales. En particular la alta presencia de Cu tiene un efecto perjudicial en el consumo de tiourea o tiosulfato de sodio, en la cinética de reacción con los metales preciosos y en su estabilidad (Akcil et al., 2015; Birloaga et al., 2013; Ippolito et al., 2021).

En concreto, pese a que la tiourea se ha reportado como un agente lixiviante prometedor para la extracción de Au, en los resultados obtenidos en el presente estudio (Tabla A5 del Anexo), se puede observar que para las condiciones estudiadas no se logra su disolución. Esto puede ser debido, como se indicaba anteriormente, a que una alta presencia de ion cúprico en disolución puede causar la descomposición de tiourea a azufre elemental pasivando la superficie de las PCB disponible en las partículas a lixiviar, provocando una baja extracción y posterior recuperación del metal (Birloaga et al., 2013). Un resultado similar al obtenido en el presente estudio fue alcanzado por otros investigadores (Segura-Bailón y Lapidus, 2023), quienes reportan que el Au no se disolvió al utilizar tiourea con muestras de PCB sin un tratamiento previo y lo atribuyen a la coordinación del agente con otros iones metálicos, favoreciendo la formación de un complejo de Cu y haciendo que no haya suficiente tiourea para lixiviar el Au disponible.

En conclusión, ambos agentes estudiados demuestran ser opciones viables como lixiviantes alternativos para la extracción de metales presentes en las PCB. La tiourea, en comparación al tiosulfato de sodio, es el agente que lleva a mayores cantidades lixiviadas al ser aplicado en una etapa con valores predichos de $8,34 \cdot 10^4$ mg/kg de Cu lixiviado (concentración de tiourea 50 g/L, 20 °C de temperatura, relación sólido líquido de 50 g/L, pH inicial 1 de la solución y un tamaño de partícula entre 1-2 mm durante 10 horas), 949 mg/kg de Sn y $1,52 \cdot 10^3$ mg/kg de Pb (concentración de tiourea 10 g/L, 20 °C de temperatura, relación sólido líquido de 50 g/L, pH inicial 1 de la solución y un tamaño de partícula entre 0,1-0,5 mm durante 4 horas).

Aunque mediante una sola etapa de lixiviación se extrae cierta cantidad de metales de las PCB, estos valores resultan relativamente bajos y poco atractivos para continuar con el proceso de la manera planteada. Por esta razón, se propuso realizar la lixiviación en dos etapas, siguiendo la propuesta de otros autores (Birloaga et al., 2013; Camelino et al., 2015; Torres y Lapidus, 2016), en que la primera se centre en la disolución de metales básicos, mientras que la segunda se enfoque en extraer los metales preciosos. Este planteamiento eliminaría el posible efecto negativo antes comentado de que los metales básicos, especialmente el Cu, pueden tener en la posterior disolución de metales preciosos.

5.4. Lixiviación en dos etapas

5.4.1. Etapa de lixiviación ácida

Como se decidió anteriormente, tras los resultados obtenidos en la primera etapa del presente trabajo se propuso realizar el proceso en dos etapas, una de lixiviación ácida con HNO_3 o HCl centrada en la extracción de metales básicos, en concreto, Cu y Pb y la otra con tiosulfato de sodio o tiourea enfocada en lixiviar metales preciosos, en este caso, Au , Ag y Pd .

Para ello, se utilizó un diseño experimental de cribado definitivo que permite obtener información sobre los términos cuadráticos y las interacciones de más de dos factores. De esta manera se estudió el efecto de las cinco variables seleccionadas, concentración de ácido (2-4 mol/L), temperatura (30-50 °C), relación sólido líquido (30-90 g/L), tamaño de partícula (0,3-1,5 mm) y tiempo (2-6 h), sobre la cantidad lixiviada de metales presentes en las PCB.

En las Tablas A15 y A16 del Anexo se muestran los valores medios de las cantidades de metal lixiviadas, calculadas según la Ecuación 2, usando HNO_3 y HCl , respectivamente. Asimismo, en las Tablas A17 y A18 del Anexo se presentan las eficiencias de lixiviación referidas al contenido de metales tras la lixiviación por etapas, calculadas con la Ecuación 4.

A partir de los resultados obtenidos, se tiene que, en general, y bajo las condiciones estudiadas, el HNO_3 logra mayores cantidades de metales en el lixiviado que el HCl . En relación con los metales básicos (Cu , Ni , Zn y Pb), con la excepción del Sn , se observa que los valores de las cantidades lixiviadas son considerablemente más altas cuando se utiliza HNO_3 como agente lixivante en vez de HCl , aunque los valores variaron dependiendo de las condiciones aplicadas. En concreto, la mayor cantidad lixiviada de Cu se obtuvo en las condiciones correspondientes al experimento 15, la de Ni al experimento 4, la del Zn al experimento 4 y la del Pb al experimento 12. Para el caso de la lixiviación de Sn , se observa una mayor capacidad de disolución por parte del HCl , llegando a obtener una cantidad máxima lixiviada tan alta como $7,16 \cdot 10^4$ mg/kg, correspondiente al experimento 8.

Otros autores como Yoo et al. (2012) también encontraron concentraciones extremadamente bajas de Sn al aplicar HNO_3 como agente lixivante, pudiendo precipitar el metal en la disolución ácida. Asimismo, Sapinov et al. (2020) obtuvieron valores del 85,4 % de Sn , presente en PCB residuales de teléfonos móviles, disuelto utilizando HCl 2 mol/L, relación líquido sólido de 10 L/g, 75 °C de temperatura, 300 rpm de velocidad de agitación durante 6 horas. Por otra parte, Moosakazemi et al. (2019) reportaron una lixiviación del 88 % de Sn presente en PCB residuales al aplicar una disolución de HCl 2 mol/L, una temperatura de 75 °C, con agitación de 500 rpm y una relación sólido líquido de 100 g/L y, finalmente, Hao et al. (2022a) que lograron una extracción del 97,6 % de Sn utilizando una disolución de HCl 4,94 M, una relación sólido líquido de 80 g/L, a 495,5 rpm de agitación y una temperatura de 74,1 °C.

Para ambos agentes lixiviantes se observa en las Tablas A15 y A16 del Anexo que las cantidades de Pb lixiviadas son superiores a las obtenidas en la caracterización inicial de las PCB (Tabla 9), lo que quiere decir que con ambos ácidos se logra una buena disolución de este metal, con una mejor capacidad de lixiviación por parte del HNO₃. En particular, la remoción de este metal de los residuos de PCB trae consigo importantes beneficios, debido a que se considera una amenaza tanto para la salud humana y como para el medioambiente (Li et al., 2023).

Para el caso del Cu, que es el metal básico con mayor presencia en los residuos de PCB, la aplicación de HNO₃ en todas las condiciones estudiadas logra lixiviar cantidades significativamente superiores al HCl, llegando a un valor máximo de 4,23 10⁵ mg/kg (Experimento 15, Tabla A15 del Anexo) (73,9 %) en comparación a la cantidad lixiviada más alta de 1,09 10⁵ mg/kg (Experimento 5, Tabla A16 del Anexo) (28,7 %) obtenidos con el HCl. Además, hay casos en que las cantidades lixiviadas con dicho ácido son extremadamente bajas, llegando hasta no detectarse presencia de Cu en algunos experimentos, a pesar de los bajos límites de detección que posee la técnica ICP-MS, tal como ha sido reportado en otros estudios (Hao et al., 2022a; Moosakazemi et al., 2019; Sapinov et al., 2020).

Si bien los resultados obtenidos en la lixiviación de Cu con HNO₃ en el presente estudio demuestran una extracción del 73,9 % del metal contenido en los residuos inicialmente, otros autores han reportado eficiencias de lixiviación mayores. Así, Singh y Rao, (2023) lograron extraer el 97,3 % del Cu contenido en PCB residuales sin presencia de metales preciosos en el lixiviado aplicando HNO₃ 3 mol/L durante 2 h a una temperatura de 30 °C, con una relación sólido líquido de 50 g/L y una agitación de 500 rpm, Ippolito et al. (2021) reportaron una disolución del 100 % del Cu disponible bajo las condiciones de 250 rpm de agitación, temperatura de 25 °C, concentración de 3 mol/L y relación líquido sólido de 10 durante una hora y Long Le et al. (2011) que, al aplicar las condiciones de agitación de 300 rpm, temperatura de 50 °C, concentración de 3,5 mol/L y relación sólido líquido de 120 g/L durante una hora, logran disolver el 99 % del Cu presente en las PCB utilizadas.

En relación con los metales preciosos, cuya cantidad lixiviada se busca reducir para poder extraerlos en una etapa posterior, se observa (Tabla A16 del Anexo) que la lixiviación de Pd y Au con HCl es mínima, obteniéndose cantidades muy bajas, incluso por debajo del límite de detección del equipo. Sin embargo, la lixiviación de Ag con HCl muestra cantidades más altas que con HNO₃, con el que se consiguen cantidades extremadamente bajas, a pesar de que se considera como un buen agente de lixiviación para la Ag presente tanto en minerales como en chatarra electrónica (Petter et al., 2014).

Por otro lado, al emplear HNO₃ en la lixiviación de metales preciosos, se obtiene una menor lixiviación de Ag, pero una mayor tasa de lixiviación de Pd y Au. Las cantidades máximas alcanzadas son de 3,00 mg/kg (Experimento 7, Tabla A15 del Anexo) (64,2 %) y 10,7 mg/kg (Experimento 4, Tabla A15 del Anexo) (38,3 %), respectivamente. Sin embargo, es importante destacar que estos valores presentan una alta variabilidad dependiendo de las condiciones utilizadas, por lo que, para

lograr la mínima cantidad de estos metales en el lixiviado, se deben ajustar y controlar las condiciones en que se lleve a cabo la lixiviación ácida.

De manera cualitativa, la mayor capacidad de lixiviación de metales del HNO_3 en comparación con el HCl bajo las condiciones aplicadas se puede observar en las Figuras 13 (A) y (B) por la diferencia de color entre las muestras obtenidas después de la lixiviación con HCl y HNO_3 , respectivamente. De esta manera, se aprecia la ausencia de color en las disoluciones obtenidas al aplicar HCl y la evidente presencia de un color azulado para todas las disoluciones obtenidas con HNO_3 que es indicativo de que la solución presenta Cu disuelto (Brown et al., 2004). Además, se observa la mayor presencia de metales en los sólidos residuales luego de la lixiviación con HCl , en comparación a los obtenidos después de la lixiviación con HNO_3 (Figuras 13 (C) y (D), respectivamente).

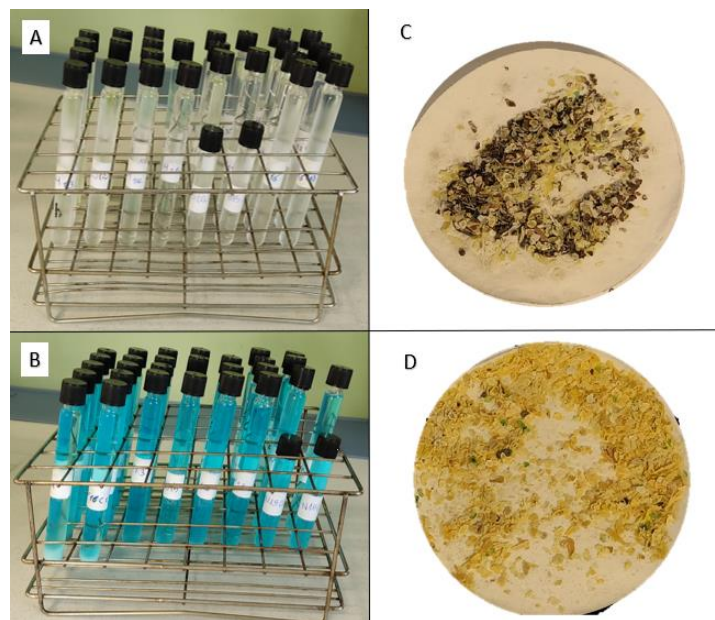


Figura 13 Muestras de las soluciones y de los sólidos residuales tras la primera etapa de lixiviación con HCl (A y C) y HNO_3 (B y D), respectivamente.

Es por los resultados comentados que se selecciona el HNO_3 por sobre el HCl como el agente lixivante a utilizar en la etapa ácida para la lixiviación de metales básicos y, por tanto, para realizar el estudio de optimización del proceso, que tiene por objetivo determinar las condiciones de operación en que se maximicen las cantidades lixiviadas de metales básicos, minimizando la disolución de los preciosos y que se aplicarán en la preparación a mayor escala del material a utilizar en una segunda etapa de lixiviación con tiourea o tiosulfato de sodio.

En primer lugar, se analizó la influencia de las cinco variables independientes seleccionadas junto con sus efectos cuadráticos, determinando cuáles son las significativas, en base al nivel del 5 % (valor de $p < 0,05$), en la cantidad lixiviada de los metales seleccionados como variable de respuesta (Cu, Pb, Pd, Ag y Au, en mg/kg) y, posteriormente, se eligieron las tres variables con mayor influencia en el proceso de lixiviación de estos metales para ser consideradas junto con sus interacciones y efectos cuadráticos en el estudio de optimización.

En las Tablas A19, A20, A21, A22 y A23 del Anexo se presentan los parámetros estadísticos correspondientes al análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Cu, Pb, Pd, Ag y Au con HNO_3 , respectivamente. Además, en la Tabla 13 se muestra un resumen de los parámetros estadísticos de los modelos obtenidos de la etapa de cribado considerando las variables estudiadas junto con sus efectos cuadráticos.

Tabla 13 Resumen de los parámetros estadísticos de los modelos obtenidos para la lixiviación en la etapa ácida con HNO_3 .

Modelo	Cu	Pd	Ag	Au	Pb
Valor de p	0,0161	0,0046	0,2589	0,0632	0,2201
Error estándar	34782,9	0,217931	0,778941	1,76766	4335,48
R²	94,20	96,57	78,68	89,37	80,46
R² ajustado	82,60	89,71	36,03	68,12	41,38

Nota: - p: probabilidad

En el caso del Cu se encontró que dos variables, el tamaño de partícula (D) y la concentración de ácido (A) son significativas en la cantidad lixiviada de este metal. Además, debido a que el valor de p de la variable tiempo (E) está próximo a 0,05 (valor de $p = 0,0701$), ésta también se va a considerar como significativa. En cuanto al estadístico R^2 es de 0,9420, valor cercano a 1, lo que indica que el modelo ajustado explica el 94,2 % de la variabilidad de los datos de la cantidad lixiviada de Cu, es decir que hay una alta correlación entre los valores observados y pronosticados por el modelo.

En la cantidad lixiviada de Pb se tiene que solo una variable, el tamaño de partícula (D) con un valor de p menor a 0,05 es significativa, pero debido a la cercanía del valor de p de la variable temperatura (B) a 0,05 (valor de $p = 0,0787$) también se va a considerar significativa en la respuesta. En cuanto al estadístico R^2 es de 0,8046, que indica que el modelo ajustado explica el 80,46 % de la variabilidad de los datos.

En cuanto a la lixiviación del Pd se observa que tres variables, la temperatura (B), el tamaño de partícula (D) y el tiempo (E), presentan un valor de p menor que 0,05, indicando que son significativas. Además, los efectos cuadráticos del tiempo, la concentración de ácido y el tamaño de partícula también son significativos en la respuesta. En cuanto al estadístico R^2 es de 0,9657, que

indica que el modelo ajustado también explica el 96,57 % de la variabilidad de los datos de cantidad lixiviada de Pd.

En el caso de la extracción de Ag se tiene que ninguna de las variables ni de sus efectos cuadráticos presentan un valor de p menor a 0,05, pero debido a la cercanía de su valor a 0,05 se puede considerar significativa la relación sólido líquido (C) (valor de p = 0,0752). En cuanto al estadístico R^2 es de 0,7868, que indica que el modelo ajustado explica el 78,68 % de la variabilidad de los datos de cantidad lixiviada Ag, valor relativamente cercano a 1.

Por último, en la lixiviación del Au se observa que, la temperatura (B) y el tiempo (E) presentan un valor de p menor a 0,05, indicando que estas variables son significativas sobre la respuesta, además, debido a la cercanía de su valor se va a considerar el efecto cuadrático del tamaño de partícula como significativo (valor de p = 0,0538). En cuanto al estadístico R^2 es de 0,8973, que indica que el modelo ajustado explica el 89,73 % de la variabilidad de los datos de cantidad lixiviada de Au.

A modo de resumen, considerando las variables que resultaron significativas y aquellas que presentaron un valor de p cercano a 0,05, teniendo en cuenta los efectos cuadráticos, principalmente en el caso de la Ag y el Pb, se seleccionaron como variables para la optimización del proceso de lixiviación ácida de los metales seleccionados las siguientes: para el caso del Cu, tamaño de partícula, concentración de ácido y tiempo; para el Pd, temperatura, tamaño de partícula y tiempo; para la Ag, relación sólido líquido, temperatura y tiempo; para el Au, temperatura, tiempo y tamaño de partícula y para el Pb, tamaño de partícula, temperatura y relación sólido líquido.

Con las variables seleccionadas en cada caso, junto a sus efectos cuadráticos e interacciones, se obtienen los modelos obtenidos según la Ecuación 6 y mostrados en las Ecuaciones 8-12, los cuales, como se muestra en la Tabla 14 presentan un alto valor de R^2 , mayor que 0,8, indicativo de la alta correlación entre los valores observados y predichos por los modelos. Además, para los casos del Cu, Pd y Au, aparte de presentar valores de R^2 próximos a 1, se obtienen valores de p menores que 0,05 lo que significa que estos modelos son significativos. No fue así en los casos de la Ag y el Pb, que presentaron valores de p mayores a 0,05, indicando que los modelos no son significativos, pero como el principal objetivo fue maximizar la disolución de Cu y minimizar la de Au se siguió adelante con la optimización con las variables seleccionadas.

Ecuación 8

$$Y_{Cu} = -784874 + 378395 x_A + 428911 x_D + 143399 x_E - 45765 x_A^2 - 108965 x_D^2 - 11928 x_E^2 - 31956 x_A x_D - 8380 x_A x_E - 11343 x_D x_E$$

Ecuación 9

$$Y_{Pd} = -3,03 + 0,03045 x_B - 0,11 x_D + 1,40 x_E + 0,001 x_B^2 + 0,73 x_D^2 - 0,11 x_E^2 - 0,035 x_B x_D - 0,009 x_B x_E - 0,12 x_D x_E$$

Ecuación 10

$$Y_{Ag} = -10,9 + 0,69 x_B + 0,083 x_C - 0,73 x_E - 0,008 x_B^2 - 0,0009 x_C^2 + 0,093 x_E^2 + 0,0003 x_B x_C + 0,006 x_B x_E - 0,001 x_C x_E$$

Ecuación 11

$$Y_{Au} = 3,96 - 0,59 x_B + 2,37 x_D + 3,38 x_E + 0,008 x_B^2 - 8,18 x_D^2 - 0,27 x_E^2 + 0,30 x_B x_D - 0,018 x_B x_E + 0,34 x_D x_E$$

Ecuación 12

$$Y_{Pb} = -1717 + 1116 x_B - 224,5 x_C - 10399 x_D - 12,1 x_B^2 + 3,43 x_C^2 + 1517 x_D^2 - 4,10 x_B x_C + 447,9 x_B x_D - 67,2 x_C x_D$$

Donde,

- Y_i es la cantidad lixiviada pronosticada del metal i , $\left[\frac{mg}{kg}\right]$
- x_A es el nivel de la variable concentración, $\left[\frac{g}{L}\right]$
- x_B es el nivel de la variable temperatura, $[^{\circ}C]$
- x_C es el nivel de la variable relación sólido líquido, $\left[\frac{g}{L}\right]$
- x_D es el nivel de la variable tamaño de partícula, $[mm]$
- x_E es el nivel de la variable tiempo, $[h]$

Tabla 14 Resumen modelos obtenidos con variables seleccionadas para la lixiviación en etapa ácida con HNO_3 .

Modelo	Cu	Pd	Ag	Au	Pb
Valor de p	0,0385	0,0018	0,1844	0,0060	0,1128
Error estándar	46914,2	0,219628	0,75143	1,25386	3935,95
R^2	87,34	95,82	76,19	93,58	80,68
R^2 ajustado	68,34	89,55	40,47	83,96	51,69

Nota: - p: probabilidad

Además, en las Figuras A2-A6 del Anexo se muestran los diagramas de Pareto de efectos estandarizados y los gráficos de efectos principales para Cu, Pd, Ag, Au y Pb. De este modo, resulta que, para las variables seleccionadas, presentan un efecto positivo y significativo sobre la cantidad lixiviada de Cu el tamaño de partícula y la concentración de HNO_3 ; para el Pd se observa un efecto negativo y significativo en el tamaño de partícula, el efecto cuadrático del tiempo y se considera significativa la interacción temperatura-tamaño de partícula, y un efecto positivo la temperatura y el tiempo sobre la cantidad de metal lixiviada; para la lixiviación de Ag, se va a considerar significativa la relación sólido líquido con un efecto negativo en la respuesta; para la lixiviación de Au, son significativas la temperatura, el tiempo y la interacción temperatura-tamaño de partícula, con un efecto positivo y el efecto cuadrático del tamaño de partícula con un efecto negativo en la respuesta y,

finalmente, para el caso del Pb, el tamaño de partícula es significativa y se considera significativa la temperatura, ambas con efectos positivos en la respuesta.

Considerando los resultados anteriores y para minimizar la lixiviación de Au, Ag y Pd y maximizar la de Cu y Pb, las condiciones de operación óptimas seleccionadas se presentan en la Tabla 15, siendo los valores de las cantidades lixiviadas esperadas las que se presentan en la Tabla 16. De esta forma, estas condiciones asegurarían, como se muestra en la Tabla 16, una alta extracción de Cu, minimizando la lixiviación de metales preciosos, que son los que se esperan extraer en la segunda etapa de lixiviación con tiourea y tiosulfato de sodio. Estas condiciones son similares a las publicadas por otros autores, que también proponen que la concentración de HNO₃ sea relativamente alta y la temperatura y el tiempo relativamente bajos (Ippolito et al., 2021; Singh y Rao, 2023).

Tabla 15 Condiciones de operación óptimas en las que se maximiza la lixiviación de Cu y Pb y minimiza la lixiviación de Au, Ag y Pd utilizando HNO₃ como agente lixivante.

Variable	Unidades	Valor óptimo
Concentración de HNO ₃	mol/L	3,4
Temperatura	°C	35
Relación sólido líquido	g/L	90
Tamaño de partícula	mm	1,5 ^a
Tiempo	h	2

Nota: - Valor medio correspondiente al rango de tamaño de partícula 1-2 mm^a

Tabla 16 Cantidades de metales disueltos esperadas en la lixiviación con HNO₃ bajo las condiciones seleccionadas como óptimas.

Metal	Cantidad lixiviada [mg/kg]
Cu	355955
Pd	0,4728
Ag	0,6401
Au	~0
Pb	19250

5.4.2. Lixiviación con tiourea o tiosulfato de sodio

Como se comentó en las sección de Metodología el material necesario para realizar los experimentos correspondientes a esta segunda etapa de lixiviación se preparó a mayor escala bajo las condiciones que se muestran en la Tabla 15, resultando una disolución que presenta un color azulado, como se aprecia en la Figura 14 (A), lo que es indicativo de una alta presencia de Cu, como se encontró en los ensayos correspondientes a la primera etapa de lixiviación con HNO₃ y tal como era de esperar (Figura 13 (B)). Del mismo modo, en las Figuras 14 (B) y (C) se muestran las partículas sólidas antes y después de ser sometidas a la lixiviación ácida, respectivamente, donde se observan los cambios

debidos a una evidente reducción en la cantidad de metales presentes después de aplicar HNO_3 y con aspecto similar a las mostradas en la Figura 13 (D).

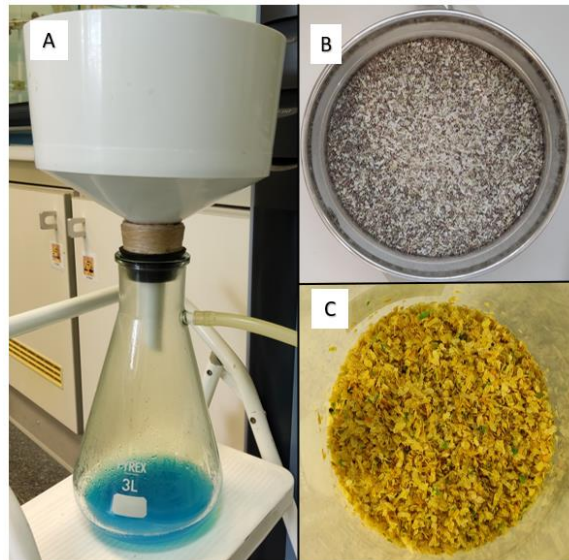


Figura 14 Disolución obtenida de la lixiviación ácida con HNO_3 en las condiciones óptimas (A) y residuo de las PCB antes (B) y después (C) de la lixiviación.

Las cantidades lixiviadas, calculadas según la Ecuación 2, de metales presentes en la disolución obtenida se presentan en la Tabla 17, además, en la Tabla A24 del Anexo se muestran las correspondientes eficiencias de lixiviación, calculadas con la Ecuación 4. A partir de los resultados se aprecia que, tal como se esperaba se obtiene una alta disolución de metales básicos, como Ni, Cu, Zn y Pb, con la que se pretende facilitar la lixiviación de metales preciosos en esta segunda etapa. En cuanto a los metales preciosos se produjo un aumento respecto a las cantidades esperadas (Tabla 16), principalmente en el caso de la Ag, que fue mayor al valor obtenido de 0,64 mg/kg bajo las condiciones seleccionadas. En el caso del Au, a pesar de que se obtuvo un valor no muy alto de 8,68 mg/kg (65,2 %), el objetivo era minimizar su cantidad, para no tener presencia de este metal en el lixiviado, como se había encontrado previamente (Tabla 16).

La elevada lixiviación de Au pudo ser debida a que, durante el transcurso de la reacción, de carácter exotérmico (Mecucci y Scott, 2002), hubo un aumento significativo en la temperatura de la disolución, llegando a un máximo de 60 °C. Además, esto se explica con los resultados encontrados para el caso de este metal, en los que la temperatura resultó ser una variable significativa con efecto positivo, tal que un aumento de ésta provocaría un aumento de la cantidad de Au lixiviada. Rao et al. (2021a) también investigaron el efecto de la temperatura para maximizar la lixiviación de Cu y minimizar la disolución de Au utilizando HNO_3 , encontrando que la lixiviación de Au se acelera a partir de los 40 °C.

Tabla 17 Cantidad de metales lixiviados en la primera etapa de lixiviación con HNO₃.

Metal	Cantidad lixiviada [mg/kg]
Al	1,96 10 ³
Fe	2,86 10 ³
Ni	848
Cu	4,12 10 ⁵
Zn	1,10 10 ⁴
Pd	1,24
Ag	40,6
Sn	975
Au	8,68
Pb	1,85 10 ⁴

La lixiviación en la segunda etapa con tiourea o tiosulfato de sodio, tal como se explica en la sección de Metodología, se estudió utilizando un diseño experimental factorial fraccionado 2^{k-2} (un cuarto de fracción) para el efecto de las cinco variables seleccionadas, concentración del agente lixivante (10-50 g/L), temperatura (30-50 °C), relación sólido líquido (30-90 g/L), pH inicial (8-10 para tiosulfato de sodio y 1-3 para tiourea) y tiempo (2-6 h) sobre la cantidad lixiviada de metales preciosos (Ag, Au y Pd), presentes en el sólido resultante tras la etapa ácida.

Los resultados obtenidos de los valores medios de las cantidades lixiviadas de metales, calculadas según la Ecuación 2, bajo las condiciones de la matriz experimental se presentan en las Tablas A25 y A26 del Anexo para la tiourea y para el tiosulfato de sodio, respectivamente; además, en las Tablas A27 y A28 del Anexo se muestran las eficiencias correspondientes, calculadas con la Ecuación 7. De manera general, se aprecia para ambos agentes que, a pesar de haber un menor contenido inicial de metales en los residuos de PCB por su disolución después de la etapa con HNO₃ (Tabla 17), se sigue consiguiendo lixiviar parte de los metales presentes en las partículas de PCB.

Una vez obtenidas las cantidades de metales lixiviados, se realizó el análisis estadístico con ayuda del programa “Statgraphics 19” para la cantidad de Pd, Ag y Au presente en el lixiviado (en mg/kg), debido a su potencial valor económico, usando tiourea y tiosulfato de sodio como agentes lixivantes luego de la primera etapa ácida con HNO₃. De esta manera se determinaron las variables significativas involucradas en el proceso para cada metal de manera independiente, se conocieron los parámetros estadísticos y la significación del modelo obtenido según la Ecuación 5.

En las Tablas A29, A30 y A31 del Anexo se presenta el análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Pd, Ag y Au con tiourea, respectivamente, y en las Tablas A32, A33 y A34 del Anexo para la lixiviación de Pd, Ag y Au, respectivamente, que explica el efecto de cada una de las variables, y la significación del modelo. Además, en las Tablas 18 y 19 se muestran los coeficientes de los

modelos obtenidos y sus parámetros estadísticos para las lixiviaciones en una etapa con tiourea y tiosulfato de sodio, respectivamente.

Tabla 18 Resumen de los parámetros estadísticos de los modelos parra la lixiviación en la segunda etapa con tiourea.

Término	Coeficiente		
	Pd	Ag	Au
Constante	0,289532	220,51	0,116404
Concentración [g/L]	-0,000159413	0,549247	0,00111675
Temperatura [°C]	-0,000969886	-0,885019	0,00727166
Relación sólido líquido [g/L]	0,000631343	0,218409	0,00280816
pH inicial [pH]	-0,0224899	-3,40188	-0,11438
Tiempo [h]	0,00765406	2,13908	0,0434624
Parámetros estadísticos			
Valor de p	0,4567	0,7370	0,0978
Error estándar	0,0364728	27,7087	0,0750601
R ²	78,34	58,61	95,97
R ² ajustado	24,2	0	85,89

Nota: - p: probabilidad

Tabla 19 Resumen de los parámetros estadísticos de los modelos parra la lixiviación en la segunda etapa con tiosulfato de sodio.

Término	Coeficiente		
	Pd	Ag	Au
Constante	0,48784	237,359	0,0332918
Concentración [g/L]	0,00142747	0,345454	0,000871828
Temperatura [°C]	-0,00130859	-0,420046	0,00101427
Relación sólido líquido [g/L]	-0,0000199979	-0,0504809	0,000162137
pH inicial [pH]	0,00455512	0,891265	0,00087618
Tiempo [h]	-0,00216512	-2,43923	0,0037544
Parámetros estadísticos			
Valor de p	0,6521	0,8779	0,5049
Error estándar	0,0464486	22,0644	0,0251687
R ²	65,55	43,12	75,49
R ² ajustado	0	0	14,21

Nota: - p: probabilidad

Los modelos obtenidos para el Pb y el Au usando tiourea como agente lixivante fueron más significativos con mayores coeficientes de determinación ($R^2 = 78,34$ y $95,76$, respectivamente), en

comparación con el tiosulfato de sodio ($R^2 = 65,55$ y $75,49$, respectivamente), mientras que para el caso de la cantidad de Ag lixiviada se obtuvieron R^2 bajos para ambos agentes ($R^2 = 58,61$ y $43,12$ para tiourea y tiosulfato de sodio, respectivamente), pero al igual que los otros casos superior para la tiourea.

La significancia de las variables se obtuvo en base al nivel del 5 % (valor de $p < 0,05$) del análisis de regresión. Se encontró que la única variable significativa es el pH inicial de la solución y un aumento en su valor provoca una disminución de la cantidad lixiviada de Au utilizando tiourea como agente lixivante, sin embargo, no tiene efectos significativos en la lixiviación de Pd y Ag. En cuanto a las otras variables involucradas en el proceso de lixiviación con tiourea (concentración de tiourea, temperatura, relación sólido líquido y tiempo de lixiviación), ninguna presenta un valor de p inferior o cercano a 0,05, indicando que estas variables no son significativas en la cantidad de Pd, Ag y Au lixiviada. Para el caso del tiosulfato de sodio no hay variables significativas entre las estudiadas (concentración de tiosulfato de sodio, temperatura, relación sólido líquido, pH inicial de la solución y tiempo de lixiviación), debido a que todas presentan valores de p superiores y lejanos a 0,05.

En general, en cuanto a los metales preciosos, cuya extracción es el objetivo de esta etapa, se consigue un aumento importante de la cantidad lixiviada con respecto al conseguido sin la lixiviación ácida previa. Así, para el caso de la tiourea (Tabla A25 del Anexo) se obtienen cantidades lixiviadas tan altas como 0,33 mg/kg (17,0 %) y 246 mg/kg (16,9 %) para el Pd y la Ag, respectivamente, en las condiciones correspondiente al experimento 4 y 0,75 mg/kg (6,02 %) de Au, para el experimento 5 y experimento 4. Para el caso del tiosulfato de sodio se obtienen las cantidades lixiviadas máximas para el Pd y la Ag, respectivamente, de 0,58 mg/kg (30,1 %) y 258 mg/kg (17,8 %) en las condiciones del experimento 6 y 0,19 mg/kg (1,53 %) para el Au en el experimento 7, aunque el siguiente valor más alto también es el obtenido en el experimento 6 (0,14 mg/kg). Si bien se logra una lixiviación de metales preciosos, que puede ser interesante debido a su valor económico, los valores de las cantidades lixiviadas obtenidas pueden resultar poco atractivas para justificar la aplicación de estos agentes lixivantes, al menos en las condiciones utilizadas debido a que aún siguen quedando metales disponibles en la fracción sólida. Esto puede ser debido a problemas de estabilidad de los agentes lixivantes en alguna de las condiciones experimentales o que podría ser necesaria la adición de oxidante como ion férrico para el caso de tiourea o de catalizador como ion cobre para el tiosulfato, que parece que pueden aumentar la eficiencia de lixiviación de dichos compuestos (Gurung et al., 2013; Li y Miller, 2006; Petter et al., 2014; Xiang et al., 2018).

Aun cuando en el presente estudio se logran lixiviar metales preciosos con tiourea y tiosulfato de sodio como agentes lixivantes, otros autores que han centrado sus estudios principalmente en la extracción de Au y Ag, reportan mayores extracciones de estos metales. Entre éstos Xiang et al. (2018) consiguen una lixiviación del 95,3 % de Au a partir de PCB residuales de teléfonos móviles, pretratadas con $\text{HSO}_4/\text{H}_2\text{O}_2$, para la extracción de los metales básicos, utilizando una solución de tiosulfato de sodio 0,5 mol/L, ion Cu 0,025 mol/L, amoníaco 1,2 mol/L, Na_2SO_3 0,1 mol/L, durante 4 horas con una relación sólido líquido de 1/4 g/L, temperatura de 25 °C, pH 10 y bajo agitación de

300 rpm, Jeon et al. (2020) publicaron una extracción de Au mayor al 99 % a partir de PCB residuales de teléfonos móviles, aplicando una solución de tiosulfato de sodio 1 M, CuSO_4 10 mM, 1 M de concentración total de amonio/amoniaco en la solución bajo las condiciones de 10 g/L de relación sólido líquido, 120 rpm de velocidad de agitación, 25 °C de temperatura durante 24 horas, en presencia de oxígeno, Chang y Halim (2019) lixivian el 96 % de Au y el 90 % de Ag presentes en PCB residuales de teléfonos móviles en una lixiviación con tiourea 20 g/L con Fe^{+3} 8 % (vol.), a 25 °C de temperatura, con un pH 1, bajo una agitación de 200 rpm durante 4 horas, Behnamfard et al. (2013) logran disolver el 84,31 % de Au y el 71,36 % de Ag a partir de PCB de computadoras, libres de Cu, con una solución de tiourea 20 g/L, Fe^{+3} 6 g/L y H_2SO_4 10 g/L, bajo las condiciones de 100 g/L de relación sólido líquido, una temperatura de 25 °C, agitación de 300 rpm y durante un tiempo de 3 horas, Jing-ying et al. (2012) lixiviaron el 90 % de Au y 50 % de Ag a partir de PCB residuales de teléfonos móviles al aplicar durante 2 horas, a temperatura ambiente y bajo agitación, una solución de tiourea 24 g/L con concentración inicial de Fe^{+3} al 6 % y Birich et al. (2023) que publicaron una extracción de Au superior al 97 % bajo las condiciones de 450 rpm de agitación, temperatura ambiente y una relación sólido/líquido de 1/25 g/L utilizando tanto una solución de tiourea 0,3 M con $\text{Fe}_2(\text{SO}_4)_3$ 10 mM y H_2SO_4 0,1 M como una de tiosulfato de amonio 0,2 M con amoniaco 0,2 M y CuSO_4 5 mM.

Los resultados previamente comentados comparten una característica en común, que es la inclusión de un componente adicional en la solución aplicada durante el proceso de lixiviación. Este componente puede ser un oxidante, como el Fe^{+3} , o un catalizador como CuSO_4 . La presencia de éstos juega un papel fundamental al promover la disolución de los metales y mantener la estabilidad de los agentes lixiviantes utilizados, como se comentó anteriormente. Ésta es la principal diferencia entre el proceso de lixiviación aplicado en este estudio y los otros métodos de lixiviación comentados, por lo que puede ser una explicación para la diferencia en los resultados.

Si bien el objetivo de esta etapa no es la extracción de metales básicos, al aplicar tanto tiourea como tiosulfato de sodio, se consigue una baja disolución de estos en ambos casos, que puede ser atribuido a su menor contenido inicial en las partículas de PCB utilizadas en la lixiviación, ya que en su mayoría se extrajeron en la etapa ácida con HNO_3 y, por otra parte, que se facilitó la accesibilidad a los metales preciosos por los agentes lixiviantes y, por tanto, su consumo.

Un caso para destacar en cuanto a los metales básicos lixiviados es el del Sn que tal como se comentó anteriormente hubo una posible formación de precipitado o baja lixiviación en la etapa ácida con HNO_3 , por ende, una probable alta disponibilidad para la segunda etapa, pero tanto con tiourea como con tiosulfato de sodio se obtienen bajas cantidades lixiviadas de este metal, con valores máximos de 179 mg/kg (0,11 %) y 54,9 mg/kg (0,03 %), respectivamente, lo que implica que la fracción sólida luego de aplicar esta segunda etapa de lixiviación puede seguir presentando en su composición una elevada concentración de Sn, a menos que esté presente en forma de precipitado.

Teniendo en cuenta lo antes planteado, las condiciones de operación que llevan a la máxima cantidad de Au en la segunda etapa son una concentración de tiourea 50 g/L, temperatura de 50 °C,

relación sólido líquido de 90 g/L y pH inicial 1 de la solución durante 6 horas, con una extracción predicha de 0,75 mg/kg. Para el caso del Pd y la Ag en esta segunda etapa, las máximas cantidades lixiviadas se consiguen al aplicar tiosulfato de sodio, llevando a cantidades predichas de 0,56 mg/kg y 245 mg/kg, respectivamente, bajo las condiciones de concentración de tiosulfato de sodio 50 g/L, temperatura de 30 °C, relación sólido líquido de 30 g/L y pH inicial 10 de la solución durante 2 horas.

Finalmente, a modo de comparación con los resultados obtenidos en la lixiviación con tiourea y tiosulfato de sodio sin una etapa previa ácida de disolución de metales básicos (Tablas A5 y A6 del Anexo, respectivamente), se observa que se obtienen cantidades lixiviadas menores en cuanto a metales básicos y valores significativamente superiores de metales preciosos, lo que es indicativo que una etapa previa ácida de remoción de metales básicos es beneficiosa para la aplicación de estos agentes lixiviantes, tal como lo planteado en otros estudios de investigación (Birich et al., 2023; Birloaga et al., 2013; Camelino et al., 2015; Torres y Lapidus, 2016). Estos resultados se reflejan en la Tabla 20, que muestra los valores máximos obtenidos en las pruebas experimentales con y sin la etapa previa de extracción de metales básicos, donde se observa un aumento en las cantidades lixiviadas de metales preciosos, especialmente destaca la alta cantidad de Ag.

Tabla 20 Comparación de cantidades lixiviadas y eficiencias máximas obtenidas de la lixiviación de metales preciosos con tiourea y tiosulfato de sodio, con y sin una etapa previa de extracción de metales básicos.

Metal	Sin extracción de metales básicos		Con extracción de metales básicos	
	Cantidad lixiviada [mg/kg]	Eficiencia [%]	Cantidad lixiviada [mg/kg]	Eficiencia [%]
<i>Tiourea</i>				
Pd	0,20	10,6	0,33	17,0
Ag	2,55	0,443	246	16,9
Au	0,099	0,749	0,75	6,02
<i>Tiosulfato de sodio</i>				
Pd	0,12	6,52	0,58	30,1
Ag	2,42	0,438	258	17,8
Au	0,082	0,622	0,19	1,53

Además, en las Tablas A35 y A36 del Anexo se muestran las eficiencias referidas a la caracterización por etapas, calculadas según la Ecuación 4 si se consideran la etapa ácida con HNO₃ y la etapa con tiourea o tiosulfato de sodio como un único proceso, que para ambos casos de los agentes lixiviantes utilizados se obtienen eficiencias globales similares, debido a que el mayor aporte es realizado por la etapa ácida de lixiviación.

Por un lado, aplicando tiourea en la segunda etapa, se consigue una alta extracción de metales básicos, llegando a lixiviar un máximo del 84,1 % del Ni, 75,5 % del Cu, 94,3 % del Zn y la totalidad del Pb encontrado en la caracterización. Resultado similar que, aplicando tiosulfato de sodio en la

segunda etapa, con el que se llegó a lixiviar el 83,9 % del Ni, 75,5 % del Cu, 94,3 % del Zn y la totalidad del Pb encontrado en la caracterización.

Por otro lado, en cuanto a metales preciosos aplicando tiourea en la segunda etapa se consigue extraer un máximo del 69,3 % del Pd, 22,3 % de la Ag y 67,2 % del Au encontrado en la caracterización de las partículas de PCB. Resultado no tan lejano de lo obtenido al aplicar tiosulfato de sodio en la segunda etapa, con el que se llegó a extraer el 74,0 % del Pd, 23,1 % de la Ag y 65,7 % del Au disponible en las PCB.

En resumen, tanto la lixiviación en dos como en una etapa planteadas logran la extraer parte de los metales presentes en las PCB residuales. Sin embargo, la lixiviación en dos etapas destaca por sus notables resultados de manera global, siendo la etapa ácida la que más aporta en cuanto a la extracción. Aún así, la aplicación posterior de tiourea o tiosulfato de sodio muestra mejoras significativas al haber una menor cantidad de metales básicos en las PCB sometidas a la lixiviación.

6. Conclusiones

El proceso hidrometalúrgico propuesto para la lixiviación de metales presentes en las PCB, consiste en un pretratamiento mecánico-químico, en el que se eliminan los componentes electrónicos presentes en las PCB y el recubrimiento de resina epoxi, para pasar después a la etapa principal que corresponde a la lixiviación de los metales.

La lixiviación se llevó a cabo siguiendo dos caminos, el primero fue un proceso de una etapa, con tiourea o tiosulfato de sodio, que son agentes alternativos a los comúnmente utilizados, y el segundo en dos etapas, donde la primera se enfoca en la extracción de metales básicos empleando un ácido y la segunda en extraer preciosos empleando tiourea o tiosulfato de sodio.

A partir de los resultados obtenidos del trabajo experimental, se extraen las siguientes conclusiones:

- La aplicación de un tratamiento químico con NaOH al 2 % en autoclave logra la eliminación completa del recubrimiento epoxi presente en las PCB, facilitando la acción de los agentes aplicados en la etapa de lixiviación. Sin embargo, este tratamiento químico conlleva una disolución significativa de metales, principalmente Al y Sn.
- Tanto la tiourea como el tiosulfato de sodio son agentes lixiviantes alternativos que pueden ser aplicados en la extracción de metales presentes en las PCB. Estos agentes son más respetuosos con el medioambiente en comparación a los comúnmente utilizados. Sin embargo, se observa que las cantidades de metales extraídas al utilizarlos en una sola etapa son relativamente bajas, especialmente en el caso de los metales preciosos. Esto puede dificultar su aplicación en el proceso, debido a que otros agentes logran mejores extracciones en una etapa.
- En la aplicación de tiourea en una etapa, se encontró que, para la lixiviación de Cu y Pb, un aumento del pH inicial tiene un efecto negativo sobre la extracción de los metales, mientras que, para la lixiviación del Sn ninguna de las variables estudiadas (concentración, temperatura, relación sólido líquido, pH inicial, tamaño de partícula y tiempo) fue significativa.
- En la aplicación de tiosulfato de sodio en una etapa, se encontró que ninguna de las variables estudiadas (concentración, temperatura, relación sólido líquido, pH inicial, tamaño de partícula y tiempo) fue significativa en la lixiviación de Cu y Pb, mientras que, en la lixiviación de Sn, la concentración fue significativa con un efecto positivo en la respuesta.
- La aplicación de tiourea en una etapa lleva a mayores cantidades lixiviadas que el tiosulfato de sodio en los casos del Cu, Sn y Pb, llegando a valores predichos de $8,34 \cdot 10^4$ mg/kg, 949 mg/kg y $1,52 \cdot 10^3$ mg/kg, respectivamente. Estos valores se obtienen bajo las siguientes condiciones: concentración de tiourea 50 g/L, 20 °C de temperatura, relación sólido líquido de 50 g/L, pH inicial 1 de la solución y un tamaño de partícula entre 1-2 mm durante 10 horas, para la lixiviación de Cu y concentración de tiourea 10 g/L, 20 °C de temperatura, relación

sólido líquido de 50 g/L, pH inicial 1 de la solución y un tamaño de partícula entre 0,1-0,5 mm durante 4 horas, para el Sn y Pb.

- La aplicación de HNO₃ en una primera etapa de extracción de metales básicos muestra resultados significativamente superiores a los obtenidos con HCl, logrando una mayor disolución, principalmente de Cu, que es el metal de mayor presencia en las PCB.
- En la etapa ácida con HNO₃, se encontró que el tamaño de partícula y la concentración son significativas para la lixiviación de Cu, ambas con un efecto positivo; para la lixiviación de Pd, la temperatura y el tiempo tienen un efecto positivo y el tamaño de partícula tiene un efecto negativo; para la lixiviación de Ag, no se encontraron variables significativas; para la lixiviación de Au, la temperatura y el tiempo son variables significativas, ambas con un efecto positivo y para la lixiviación de Pb, el tamaño de partícula tiene un efecto positivo en la respuesta.
- Las condiciones óptimas de la primera etapa ácida con HNO₃ para minimizar la lixiviación de Pd, Ag y Au, y maximizar la extracción de Cu y Pb, en el rango estudiado, son las siguientes: concentración de HNO₃ 3,4 mol/L, temperatura de 35 °C, relación sólido líquido de 90 g/L, tamaño de partícula entre 1-2 mm y 2 horas de lixiviación bajo agitación constante, logrando extraer una cantidad de 4,12 10⁵ mg/kg de Cu.
- En la segunda etapa empleando tiourea, se encontró que, ninguna de las variables estudiadas (concentración, temperatura, relación sólido líquido, pH inicial y tiempo) fue significativa para la lixiviación de Pd y Ag, mientras que, el aumento en el pH inicial afectó a la lixiviación de Au con un efecto negativo. Ninguna de las variables estudiadas fue significativa en la lixiviación de Pd, Ag y Au empleando tiosulfato de sodio en la segunda etapa.
- Las condiciones que llevan a la máxima cantidad lixiviada de Au en la segunda etapa, en el rango estudiado, son las siguientes: concentración de tiourea 50 g/L, temperatura de 50 °C, relación sólido líquido de 90 g/L y pH inicial 1 de la solución durante 6 horas, con una extracción predicha de 0,75 mg/kg de Au, además de 0,33 mg/kg y 246 mg/kg de Pd y Ag, respectivamente, bajo las mismas condiciones.
- Para conseguir la máxima cantidad lixiviada de Pd y Ag en la segunda etapa, en el rango estudiado, se deben aplicar las siguientes condiciones: concentración de tiosulfato de sodio 50 g/L, temperatura de 30 °C, relación sólido líquido de 30 g/L y pH inicial 10 de la solución durante 2 horas, logrando una cantidad predicha de 0,56 mg/kg y 245 mg/kg de Pd y Ag, respectivamente, además de 0,13 mg/kg de Au.
- La aplicación de una etapa ácida de extracción de metales básicos tiene efectos favorables en la posterior lixiviación con tiourea o tiosulfato de sodio, ya que se observa una mejora significativa en cuanto a la cantidad de metales preciosos (Pd, Ag y Au) presentes en el lixiviado, siendo la Ag el metal para el que se consigue un mayor nivel de lixiviación pasando de 2,55 mg/kg a 246 mg/kg en el caso de la tiourea y de 2,42 mg/kg a 258 mg/kg en el caso de aplicar tiosulfato, bajo las condiciones experimentales estudiadas.

6.1. Perspectivas futuras

Según los resultados obtenidos y el estudio realizado, se abren diversos caminos que pueden ser objeto de investigaciones futuras:

- Realizar investigaciones adicionales para optimizar el pretratamiento químico con NaOH en autoclave para minimizar la disolución de metales y favorecer el tratamiento del efluente para su recirculación al proceso.
- Ajustar las condiciones experimentales de la primera etapa de remoción de metales básicos con HNO₃, principalmente la temperatura, para minimizar de manera efectiva la lixiviación de metales preciosos y aumentar su disponibilidad en una segunda etapa.
- Explorar alternativas que mejoren la lixiviación de metales en la segunda etapa con los agentes lixiviantes utilizados, como ajustar los rangos de estudio, utilizar algún componente adicional como un agente oxidante o catalizador que facilite la lixiviación, y encontrar condiciones óptimas para esta etapa del proceso.
- Analizar el caso de la baja disolución de Sn, que puede estar presente como precipitado luego de la etapa ácida o en la fracción sólida de la segunda etapa de lixiviación. Según los resultados, el HCl es un agente adecuado para este metal.
- Recuperar los metales disueltos en las soluciones obtenidas en la lixiviación, siendo una opción prometedora el uso de materiales adsorbentes, especialmente carbones activados de biomasa residual, preparados a medida.

7. Bibliografía

- Adhapure, N. N., Dhakephalkar, P. K., Dhakephalkar, A. P., Tembhurkar, V. R., Rajgure, A. V. y Deshmukh, A. M. (2014). Use of large pieces of printed circuit boards for bioleaching to avoid “precipitate contamination problem” and to simplify overall metal recovery. *MethodsX*, *1*, 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2014.08.011>
- Akcil, A., Erust, C., Gahan, C. S., Ozgun, M., Sahin, M. y Tuncuk, A. (2015). Precious metal recovery from waste printed circuit boards using cyanide and non-cyanide lixivants - A review. *Waste Management*, *45*, 258–271. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.01.017>
- Andrade, L. M., Botelho Junior, A. B., Rosario, C. G. A., Hashimoto, H., Andrade, C. J. y Tenório, J. A. S. (2022). Copper recovery through biohydrometallurgy route: chemical and physical characterization of magnetic (m), non-magnetic (nm) and mix samples from obsolete smartphones. *Bioprocess and Biosystems Eng*, *46*, 1121-1131. <https://doi.org/10.1007/s00449-022-02775-z>
- Balaji, R., Prabhakaran, D. y Thirumarimurugan, M. (2021). A novel approach to epoxy coating removal from Waste Printed Circuit Boards by solvent stripping using NaOH under autoclaving condition. *Cleaner Materials*, *1*, 100015. <https://doi.org/10.1016/j.clema.2021.100015>
- Barrueto, Y., Hernández, P., Jiménez, Y. y Morales, J. (2021). Leaching of metals from printed circuit boards using ionic liquids. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, *23*, 2028–2036. <https://doi.org/10.1007/s10163-021-01275-8>
- Bas, A. D., Deveci, H. y Yazici, E. Y. (2014). Treatment of manufacturing scrap TV boards by nitric acid leaching. *Separation and Purification Technology*, *130*, 151–159. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2014.04.008>
- Behnamfard, A., Salarirad, M. M. y 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. *Waste Management*, *33*, 2354–2363. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.07.017>
- Birich, A., Gao, Z., Vrucak, D. y Friedrich, B. Sensitivity of Gold Lixivants for Metal Impurities in Leaching of RAM Printed Circuit Boards. *Metals* **2023**, *13*, 969. <https://doi.org/10.3390/met13050969>
- Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M. y Vegliò, F. (2013). Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for

copper and gold recovery. *Waste Management*, 33, 935–941. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.01.003>

Boutoute, A., Di Miceli Raimondi, N., Guilet, R., Cabassud, M., Amodeo, C., Benbelkacem, H., Buffiere, P., Teixeira Franco, R. y Hattou, S. (2021). Development of a Sensitivity Analysis method to highlight key parameters of a dry Anaerobic Digestion reactor model. *Biochemical Engineering Journal*, 173, 108085. <https://doi.org/10.1016/j.bej.2021.108085>

Broeksma, C. P. y Dorfling, C. (2023). Evaluating glycine as an alternative lixiviant for copper recovery from waste printed circuit boards. *Waste Management*, 163, 96–107. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2023.03.030>

Brown, T., LeMay, H. E., Bursten, B. y Burdge, J. (2004). *Química La ciencia central* (PEARSON Educación, Ed.; Novena).

Camelino, S., Rao, J., Padilla, R. L. y Lucci, R. (2015). Initial Studies about Gold Leaching from Printed Circuit Boards (PCB's) of Waste Cell Phones. *Procedia Materials Science*, 9, 105–112. <https://doi.org/10.1016/j.mspro.2015.04.013>

Chang, S. H. y Halim, S. F. A. (2019). Recovery of precious metals from discarded mobile phones by thiourea leaching. *Materials Science Forum*, 962, 112–116. <https://doi.org/10.4028/www.scientific.net/MSF.962.112>

Charpentier, N. M., Maurice, A. A., Xia, D., Li, W. J., Chua, C. S., Brambilla, A. y Gabriel, J. C. P. (2023). Urban mining of unexploited spent critical metals from E-waste made possible using advanced sorting. *Resources, Conservation and Recycling*, 196, 107033. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2023.107033>

Chen, Y., Zi, F., Hu, X., Yang, P., Ma, Y., Cheng, H., Wang, Q., Qin, X., Liu, Y., Chen, S. y Wang, C. (2020). The use of new modified activated carbon in thiosulfate solution: A green gold recovery technology. *Separation and Purification Technology*, 230, 115834. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2019.115834>

Chu, H., Qian, C., Tian, B., Qi, S., Wang, J. y Xin, B. (2022). Pyrometallurgy coupling bioleaching for recycling of waste printed circuit boards. *Resources, Conservation and Recycling*, 178, 106018. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.106018>

Cui, J. y Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 228–256. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>

Das, S. y Ting, Y. P. (2017). Evaluation of wet digestion methods for quantification of metal content in electronic scrap material. *Resources*, 6, 64. <https://doi.org/10.3390/resources6040064>

- de Oliveira Neto, J. F., Candido, L. A., de Freitas Dourado, A. B., Santos, S. M. y Florencio, L. (2022). Waste of electrical and electronic equipment management from the perspective of a circular economy: A Review. *Waste Management and Research*, *41*, 760-780. <https://doi.org/10.1177/0734242X221135341>
- Ghosh, B., Ghosh, M. K., Parhi, P., Mukherjee, P. S., y Mishra, B. K. (2015). Waste Printed Circuit Boards recycling: An extensive assessment of current status. *Journal of Cleaner Production*, *94*, 5-19. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2015.02.024>
- Gurung, M., Adhikari, B. B., Kawakita, H., Ohto, K., Inoue, K. y Alam, S. (2013). Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiourea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin. *Hydrometallurgy*, *133*, 84-93. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2012.12.003>
- Hao, J., Wang, X., Wang, Y., Guo, F. y Wu, Y. Optimization, Kinetic Studies of Tin Leaching from Waste Printed Circuit Boards and Selective Tin Recovery from Its Pregnant Solution. *Metals*, **2022b**, *12*, 954. <https://doi.org/10.3390/met12060954>
- Hao, J., Wang, X., Wang, Y., Guo, F. y Wu, Y. (2023). Copper recovery from leach solution of waste printed circuit boards by pulse current electrodeposition. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, *25*, 1108-1119. <https://doi.org/10.1007/s10163-023-01604-z>
- Hao, J., Wang, X., Wang, Y., Wu, Y. y Guo, F. (2022b). Optimizing the Leaching Parameters and Studying the Kinetics of Copper Recovery from Waste Printed Circuit Boards. *ACS Omega*, *7*, 3689-3699. <https://doi.org/10.1021/acsomega.1c06173>
- Hao, J., Wang, Y., Wu, Y. y Guo, F. (2020). Metal recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspectives. *Resources, Conservation and Recycling*, *157*, 104786. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2020.104787>
- Havlik, T., Orac, D., Petranikova, M., Miskufova, A., Kukurugya, F. y Takacova, Z. (2010). Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment. *Journal of Hazardous Materials*, *183*, 866-873. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2010.07.107>
- Iglesias-González, N., Carranza, F., Mazuelos, A., Romero, R., Lorenzo-Tallafigo, J., Romero-García, A. y Ramírez, P. (2021). The BRISA process as a path for efficient copper recovery from waste PCBs. *Hydrometallurgy*, *205*, 105750. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2021.105750>
- Ippolito, N. M., Medici, F., Pietrelli, L. y Piga, L. Effect of acid leaching pre-treatment on gold extraction from printed circuit boards of spent mobile phones. *Materials* **2021**, *14*, 1-15. <https://doi.org/10.3390/ma14020362>

- Ippolito, N. M., Passadoro, M., Ferella, F., Pellei, G. y Vegliò, F. Recovery of Metals from Printed Circuit Boards by Gold-REC 1 Hydrometallurgical Process. *Sustainability* **2023**, *15*, 7438. <https://doi.org/10.3390/su15097348>
- Işıldar, A., Rene, E. R., van Hullebusch, E. D. y Lens, P. N. L. (2018). Electronic waste as a secondary source of critical metals: Management and recovery technologies. *Resources, Conservation and Recycling*, *135*, 296–312. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.07.031>
- Jadhav, U. y Hocheng, H. Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces. *Sci. Rep.* **5**, 14574; <https://doi.org/10.1038/srep14574> (2015).
- Jadhav, U., Su, C. y Hocheng, H. (2016). Leaching of metals from large pieces of printed circuit boards using citric acid and hydrogen peroxide. *Environmental Science and Pollution Research*, *23*, 24384–24392. <https://doi.org/10.1007/s11356-016-7695-9>
- Jeon, S., Tabelin, C. B., Park, I., Nagata, Y., Ito, M. y Hiroyoshi, N. (2020). Ammonium thiosulfate extraction of gold from printed circuit boards (PCBs) of end-of-life mobile phones and its recovery from pregnant leach solution by cementation. *Hydrometallurgy*, *191*, 105214. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105214>
- Jing-ying, L., Xiu-li, X. y Wen-quan, L. (2012). Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Management*, *32*, 1209–1212. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.026>
- Khayyam Nekouei, R., Pahlevani, F., Golmohammadzadeh, R., Assefi, M., Rajarao, R., Chen, Y. H. y Sahajwalla, V. (2019). Recovery of heavy metals from waste printed circuit boards: statistical optimization of leaching and residue characterization. *Environmental Science and Pollution Research*, *26*, 24417–24429. <https://doi.org/10.1007/s11356-019-05596-y>
- Ley 20.920, “Establece marco para la gestión de residuos, la responsabilidad extendida del productor y fomento al reciclaje”, Diario Oficial de la República de Chile, 01 de junio de 2016
- Li, H., Eksteen, J., y Oraby, E. (2018). Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review. *Resources, Conservation and Recycling*, *139*, 122–139. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.08.007>
- Li, Jinshan y Miller, Jan D. (2006) A REVIEW OF GOLD LEACHING IN ACID THIOUREA SOLUTIONS, *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, *27:3*, 177-214, DOI: 10.1080/08827500500339315
- Li, Y. M., Wang, Y., Chen, M. J., Huang, T. Y., Yang, F. H. y Wang, Z. J. (2023). Current status and technological progress in lead recovery from electronic waste. *International Journal of Environmental Science and Technology*, *20*, 1037–1052. <https://doi.org/10.1007/s13762-022-04009-x>

- Liu, Q., Bai, J. feng, Gu, W.-h, Peng, S.-j., Wang, L.-c., Wang, J.-w., y Li, H.-x. (2020). Leaching of copper from waste printed circuit boards using *Phanerochaete chrysosporium* fungi. *Hydrometallurgy*, 196, 105427. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2020.105427>
- Liu, Z.-w., Guo, X.-y., Tian, Q.-h. y Zhang, L. (2022). A systematic review of gold extraction: Fundamentals, advancements, and challenges toward alternative lixiviants. *Journal of Hazardous Materials*, 440, 129778. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2022.129778>
- Long Le, Hoang, Jeong, Jinki, Lee, Jae-Chun, Pandey, Banshi D., Yoo, Jae-Min y Huyunh, Trung Hai (2011) Hydrometallurgical process for copper recovery from waste printed circuit boards (PCBs). *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 32:2, 90–104, DOI: 10.1080/08827508.2010.530720
- Mecucci, A. y Scott, K. (2002). Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. *Journal of Chemical Technology and Biotechnology*, 77, 449–457. <https://doi.org/10.1002/jctb.575>
- Meng, L., Zhong, Y., Guo, L., Wang, Z., Chen, K. y Guo, Z. (2018). Recovery of Cu and Zn from waste printed circuit boards using super-gravity separation. *Waste Management*, 78, 559–565. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2018.06.022>
- Merli, G., Becci, A., Amato, A. y Beolchini, F. (2023). Non-toxic, high selectivity process for the extraction of precious metals from waste printed circuit boards. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, 17, 123. <https://doi.org/10.1007/s11783-023-1723-z>
- MMA Chile. (2021). Hoja de Ruta Para un Chile Circular al 2040. Ministerio del Medio Ambiente
- Mir, S. y Dhawan, N. (2022). A comprehensive review on the recycling of discarded printed circuit boards for resource recovery. *Resources, Conservation and Recycling*, 178, 106027. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2021.106027>
- Moosakazemi, F., Ghassa, S. y Mohammadi, M. R. T. (2019). Environmentally friendly hydrometallurgical recovery of tin and lead from waste printed circuit boards: Thermodynamic and kinetics studies. *Journal of Cleaner Production*, 228, 185–196. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.04.024>
- Murthy, V. y Ramakrishna, S. A Review on Global E-Waste Management: Urban Mining towards a Sustainable Future and Circular Economy. *Sustainability* 2022, 14, 647. <https://doi.org/10.3390/su14020647>
- Naseri Joda, N. y Rashchi, F. (2012). Recovery of ultra fine grained silver and copper from PC board scraps. *Separation and Purification Technology*, 92, 36–42. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2012.03.022>

- Needhidasan, S., Samuel, M. y Chidambaram, R.: Electronic waste - an emerging threat to the environment of urban India. *Journal of Environmental Health Science y Engineering* 2014 **12**:36. <https://doi.org/10.1186/2052-336X-12-36>
- Ning, C., Lin, C. S. K., Hui, D. C. W. y McKay, G. (2017). Waste Printed Circuit Board (PCB) Recycling Techniques. *Topics in Current Chemistry*, **375**, 43. <https://doi.org/10.1007/s41061-017-0118-7>
- Parvez, S. M., Jahan, F., Brune, M. N., Gorman, J. F., Rahman, M. J., Carpenter, D., Islam, Z., Rahman, M., Aich, N., Knibbs, L. D. y Sly, P. D. (2021). Health consequences of exposure to e-waste: an updated systematic review. *Lancet Planetary Health*, **5**, 905-20. [https://doi.org/10.1016/S2542-5196\(21\)00263-1](https://doi.org/10.1016/S2542-5196(21)00263-1)
- Petter, P. M. H., Veit, H. M., y Bernardes, A. M. (2014). Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. *Waste Management*, **34**, 475–482. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2013.10.032>
- Portugaise, M. K., Jóhannsdóttir, L. y Murakami, S. (2023). Extended producer responsibility's effect on producers' electronic waste management practices in Japan and Canada: drivers, barriers, and potential of the urban mine. *Discover Sustainability*, **4**, 8. <https://doi.org/10.1007/s43621-023-00124-y>
- Rahimi, V., Gómez-Díaz, D., Freire, M. S., y González-Álvarez, J. (2022, November 16). Removal of the inert coating from waste printed circuit boards using NaOH solutions under autoclaving treatment. *El Colegio Oficial de Químicos de Galicia*.
- Rao, M. D., Singh, K. K., Morrison, C. A. y Love, J. B. (2020). Challenges and opportunities in the recovery of gold from electronic waste. *RSC Advances*, **10**, 4300–4309. <https://doi.org/10.1039/c9ra07607g>
- Rao, M. D., Singh, K. K., Morrison, C. A. y Love, J. B. (2021a). Optimization of process parameters for the selective leaching of copper, nickel and isolation of gold from obsolete mobile phone PCBs. *Cleaner Engineering and Technology*, **4**, 100180. <https://doi.org/10.1016/j.clet.2021.100180>
- Rao, M. D., Singh, K. K., Morrison, C. A. y Love, J. B. (2021b). Recycling copper and gold from e-waste by a two-stage leaching and solvent extraction process. *Separation and Purification Technology*, **263**, 118400. <https://doi.org/10.1016/j.seppur.2021.118400>
- Ray, D. A., Baniyadi, M., Graves, J. E., Greenwood, A. y Farnaud, S. (2022). Thiourea Leaching: An Update on a Sustainable Approach for Gold Recovery from E-waste. *Journal of Sustainable Metallurgy*, **8**, 597–612. <https://doi.org/10.1007/s40831-022-00499-8>
- Rodrigues, M. L. M., Leão, V. A., Gomes, O., Lambert, F., Bastin, D. y Gaydardzhiev, S. (2015). Copper extraction from coarsely ground printed circuit boards using moderate thermophilic

- bacteria in a rotating-drum reactor. *Waste Management*, 41, 148–158. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.04.001>
- Salinas-Rodríguez, E., Hernández-Ávila, J., Cerecedo-Sáenz, E., Arenas-Flores, A., Veloz-Rodríguez, M. A., Toro, N., Gutiérrez-Amador, M. d. P. y Acevedo-Sandoval, O. A. Leaching of Copper Contained in Waste Printed Circuit Boards, Using the Thiosulfate—Oxygen System: A Kinetic Approach. *Materials* 2022, 15, 2354. <https://doi.org/10.3390/ma15072354>
- Sapinov, R. V., Sadenova, M. A., Kulenova, N. A. y Oleinikova, N. V., 2020, Improving hydrometallurgical methods for processing tin-containing electronic waste, *Chemical Engineering Transactions*, 81, 1021–1026 DOI:10.3303/CET2081171
- Segura-Bailón, B. y Lapidus, G. T. (2023). Selective leaching of base/precious metals from E-waste of cellphone printed circuit boards (EWPCB): Advantages and challenges in a case study. *Hydrometallurgy*, 217, 106040. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2023.106040>
- Senophiyah-Mary, J., Loganath, R. y Meenambal, T. (2018). A novel method for the removal of epoxy coating from waste printed circuit board. *Waste Management and Research*, 36, 645-652. <https://doi.org/10.1177/0734242X18782392>
- Shah, M. B., Tipre, D. R. y Dave, S. R. (2014). Chemical and biological processes for multi-metal extraction from waste printed circuit boards of computers and mobile phones. *Waste Management and Research*, 32, 1134–1141. <https://doi.org/10.1177/0734242X14550021>
- Silva, J. A. P., Lima, G. G., Camilo-Cotrim, C. F., Bailão, E. F. L. C., Caramori, S. S., Nabout, J. C. y Almeida, L. M. (2023). Impact of E-Waste Toxicity on Health and Nature: Trends, Biases, and Future Directions. *Water, Air, and Soil Pollution*, 234, 320. <https://doi.org/10.1007/s11270-023-06328-2>
- Silvas, F. P. C., Jiménez Correa, M. M., Caldas, M. P. K., de Moraes, V. T., Espinosa, D. C. R. y Tenório, J. A. S. (2015). Printed circuit board recycling: Physical processing and copper extraction by selective leaching. *Waste Management*, 46, 503–510. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.08.030>
- Singh, K. K. y Rao, M. D. (2023). Recycling of Copper and Gold from Waste Printed Circuit Boards by Leaching Followed by Solvent Extraction. In: Ouchi, T., et al. Rare metal Technology 2023. TMS 2023. The minerals, Metals and Material Series. Springer, Cham. https://doi.org/10.1007/978-3-031-22761-5_15
- Sodha, A. B., Tipre, D. R. y Dave, S. R. (2020). Optimisation of biohydrometallurgical batch reactor process for copper extraction and recovery from non-pulverized waste printed circuit boards. *Hydrometallurgy*, 191, 105170. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2019.105170>

- Syed, S. (2012). Recovery of gold from secondary sources-A review. *Hydrometallurgy*, 115-116, 30-51. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2011.12.012>
- Tatarants, M., Yousef, S., Sidaraviciute, R., Denafas, G. y Bendikiene, R. (2017). Characterization of waste printed circuit boards recycled using a dissolution approach and ultrasonic treatment at low temperatures. *RSC Advances*, 7, 37729–37738. <https://doi.org/10.1039/c7ra07034a>
- Tembhare, S. P., Bhanvase, B. A., Barai, D. P. y Dhoble, S. J. (2022). E-waste recycling practices: a review on environmental concerns, remediation and technological developments with a focus on printed circuit boards. *Environment, Development and Sustainability*, 24, 8965–9047. <https://doi.org/10.1007/s10668-021-01819-w>
- Thakur, P. y Kumar, S. (2023). Exploring bioleaching potential of indigenous *Bacillus sporothermodurans* ISO1 for metals recovery from PCBs through sequential leaching process. *Waste Management and Research*, 41, 1255-1266. <https://doi.org/10.1177/0734242X231155102>
- Torres, R. y Lapidus, G. T. (2016). Copper leaching from electronic waste for the improvement of gold recycling. *Waste Management*, 57, 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.010>
- Touze, S., Guignot, S., Hubau, A., Devau, N., y Chapron, S. (2020). Sampling waste printed circuit boards: Achieving the right combination between particle size and sample mass to measure metal content. *Waste Management*, 118, 380–390. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2020.08.054>
- Trivedi, A., Vishwakarma, A., Saawarn, B., Mahanty, B. y Hait, S. (2022). Fungal biotechnology for urban mining of metals from waste printed circuit boards: A review. *Journal of Environmental Management*, 323, 116133. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2022.116133>
- Tsydenova, O., y Bengtsson, M. (2011). Chemical hazards associated with treatment of waste electrical and electronic equipment. *Waste Management*, 31, 45-58. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.08.014>
- Udayakumar, S., Razak, M. I. B. A., y Ismail, S. (2022). Recovering valuable metals from Waste Printed Circuit Boards (WPCB): A short review. *Materials Today: Proceedings*, 66, 3062–3070. <https://doi.org/10.1016/j.matpr.2022.07.364>
- Unión Europea. (2003). Directiva 2002/96/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 27 de enero de 2003, sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) - Declaración conjunta del Parlamento Europeo, el Consejo y la Comisión relativa al Artículo 9. *Diario Oficial N° L 037*, 24–39.

- Unión Europea. (2008). Directiva 2008/98/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 19 de noviembre de 2008 , sobre los residuos y por la que se derogan determinadas Directivas. *Diario Oficial N° L 312*, 3–30.
- Unión Europea. (2009). Directiva 2009/125/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 21 de octubre de 2009 , por la que se insta un marco para el establecimiento de requisitos de diseño ecológico aplicables a los productos relacionados con la energía (versión refundida). *Diario Oficial N° L 285*, 10–35.
- Unión Europea. (2012). Directiva 2012/19/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 4 de julio de 2012 , sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE) (versión refundida) Texto pertinente a efectos del EEE. *Diario Oficial N° L 197*, 38–71.
- Unión Europea. (2017). Directiva (UE) 2017/2102 del Parlamento Europeo y del Consejo, de 15 de noviembre de 2017, por la que se modifica la Directiva 2011/65/UE sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos. *Diario Oficial N° L305*, 8–11.
- Van Yken, J., Boxall, N. J., Cheng, K. Y., Nikoloski, A. N., Moheimani, N. R. y Kaksonen, A. H. E-waste recycling and resource recovery: A review on technologies, barriers and enablers with a focus on oceania. *Metals* **2021**, *11*, 1313. <https://doi.org/10.3390/met11081313>
- Van Yken, J., Cheng, K. Y., Boxall, N. J., Nikoloski, A. N., Moheimani, N., Valix, M. y Kaksonen, A. H. (2023). An integrated biohydrometallurgical approach for the extraction of base metals from printed circuit boards. *Hydrometallurgy*, *216*, 105998. <https://doi.org/10.1016/j.hydromet.2022.105998>
- Vanaja, K. y Shobha Rani, R. H. (2007). Design of Experiments: Concept and Applications of Plackett Burman Design. *Clinical Research and Regulatory Affairs*, *24*, 1–23. <https://doi.org/10.1080/10601330701220520>
- Xia, M. C., Wang, Y. P., Peng, T. J., Shen, L., Yu, R. L., Liu, Y. D., Chen, M., Li, J. K., Wu, X. L., y Zeng, W. M. (2017). Recycling of metals from pretreated waste printed circuit boards effectively in stirred tank reactor by a moderately thermophilic culture. *Journal of Bioscience and Bioengineering*, *123*, 714–721. <https://doi.org/10.1016/j.jbiosc.2016.12.017>
- Xiang, P., Zhang, Y. y Liu, Q. (2018). Gold Leaching from Printed circuit Board Scrap with Thiosulfate. *IOP Conference Series: Materials Science and Engineering*, *394*, 022001. <https://doi.org/10.1088/1757-899X/394/2/022001>
- Xu, Y., y Liu, J. (2015). Recent developments and perspective of the spent waste printed circuit boards. *Waste Management and Research*, *33*, 392–400. <https://doi.org/10.1177/0734242X15576024>

- Yoo, K., Lee, J. C., Lee, K. S., Kim, B. S., Kim, M. S., Kim, S. K. y Pandey, B. D. (2012). Recovery of Sn, Ag and Cu from waste Pb-free solder using nitric acid leaching. *Materials Transactions*, 53, 2175–2180. <https://doi.org/10.2320/matertrans.M2012268>
- Yousefzadeh, S., Yaghmaeian, K., Mahvi, A. H., Nasser, S., Alavi, N. y Nabizadeh, R. (2020). Comparative analysis of hydrometallurgical methods for the recovery of Cu from circuit boards: Optimization using response surface and selection of the best technique by two-step fuzzy AHP-TOPSIS method. *Journal of Cleaner Production*, 249, 119401. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119401>
- Zhang, X., Shi, H., Tan, N., Zhu, M., Tan, W., Daramola, D. y Gu, T. (2023). Advances in bioleaching of waste lithium batteries under metal ion stress. *Bioresources and Bioprocessing*, 10, 19. <https://doi.org/10.1186/s40643-023-00636-5>
- Zhang, Y., Liu, S., Xie, H., Zeng, X. y Li, J. (2012). Current Status on Leaching Precious Metals from Waste Printed Circuit Boards. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 560–568. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.077>
- Zhu, P., Chen, Y., Wang, L., Qian, G., Zhang, W. J., Zhou, M. y Zhou, J. (2013). Dissolution of brominated epoxy resins by dimethyl sulfoxide to separate waste printed circuit boards. *Environmental Science and Technology*, 47, 2654–2660. <https://doi.org/10.1021/es303264c>

Anexo

Tabla A1 Cantidad de metales presentes en las PCB en función del tamaño de partícula, determinada mediante la digestión asistida por microondas.

Metal [mg/kg]	Tamaño de partícula [mm]			
	<0,1	0,1 – 0,5	0,5 - 1	1 - 2
Al	9,85 10 ³	6,50 10 ³	2,73 10 ³	4,00 10 ³
Fe	1,17 10 ³	41,0	5,53	85,9
Ni	574	1,08 10 ³	2,23 10 ³	1,06 10 ³
Cu	3,05 10 ⁴	3,55 10 ⁵	5,14 10 ⁵	4,88 10 ⁵
Zn	378	3,25 10 ³	6,93 10 ⁴	1,10 10 ⁴
Pd	2,51	7,73	2,73	1,37
Ag	0,25	0,22	0,16	0,17
Sn	79,9	63,1	68,3	44,6
Sb	0,28	0,33	1,59	0,021
Au	2,13	1,29	0,42	1,01
Pb	3,10 10 ³	1,06 10 ⁴	1,38 10 ⁴	4,93 10 ³

Tabla A2 Cantidad de metales presentes en las PCB en función del tamaño de partícula, determinada mediante la lixiviación con ácido nítrico.

Metal [mg/kg]	Tamaño de partícula [mm]		
	0,1 – 0,5	0,5 - 1	1 - 2
Al	4,01 10 ³	642	462
Fe	120	3,66 10 ³	2,77 10 ³
Ni	619	2,62 10 ³	637
Cu	2,78 10 ⁵	5,12 10 ⁵	4,58 10 ⁵
Zn	3,41 10 ³	5,70 10 ⁴	1,34 10 ⁴
Pd	2,47	2,42	1,23
Ag	7,57	1,06	0,90
Sn	211	1,64 10 ³	1,66 10 ³
Sb	0,17	2,48	0
Au	7,96	17,2	7,74
Pb	8,10 10 ³	1,34 10 ⁴	6,33 10 ³

Tabla A3 Cantidad de metales presentes en las PCB en función del tamaño de partícula, determinada mediante la lixiviación con ácido clorhídrico.

Ácido clorhídrico			
Metal [mg/kg]	Tamaño de partícula [mm]		
	0,1 – 0,5	0,5 - 1	1 - 2
Al	5,15 10 ³	2,01 10 ³	1,29 10 ³
Fe	510	257	97,3
Ni	630	1,04 10 ³	410
Cu	2,56 10 ⁵	2,95 10 ⁵	4,53 10 ⁵
Zn	3,34 10 ³	2,03 10 ⁴	250
Pd	0,64	0,90	0,90
Ag	270	244	99,8
Sn	3,65 10 ⁴	4,47 10 ⁴	7,62 10 ³
Sb	63,2	30,0	191
Au	0,25	0,31	0,20
Pb	1,27 10 ⁴	1,10 10 ⁴	2,55 10 ³

Tabla A4 Cantidad de metales presentes en las PCB en función del tamaño de partícula, determinada mediante la lixiviación con agua regia.

Agua regia			
Metal [mg/kg]	Tamaño de partícula [mm]		
	0,1 – 0,5	0,5 - 1	1 - 2
Al	7,15 10 ³	3,84 10 ³	3,12 10 ³
Fe	504	5,38 10 ³	259
Ni	1,04 10 ³	1,81 10 ³	1,43 10 ³
Cu	3,33 10 ⁵	5,44 10 ⁵	4,80 10 ⁵
Zn	3,04 10 ³	3,99 10 ⁴	2,66 10 ⁴
Pd	4,79	2,02	1,71
Ag	765	798	590
Sn	4,27 10 ⁴	5,30 10 ⁴	6,43 10 ⁴
Sb	26,3	39,6	21,8
Au	10,7	21,4	12,7
Pb	1,29 10 ⁴	1,25 10 ⁴	9,99 10 ³

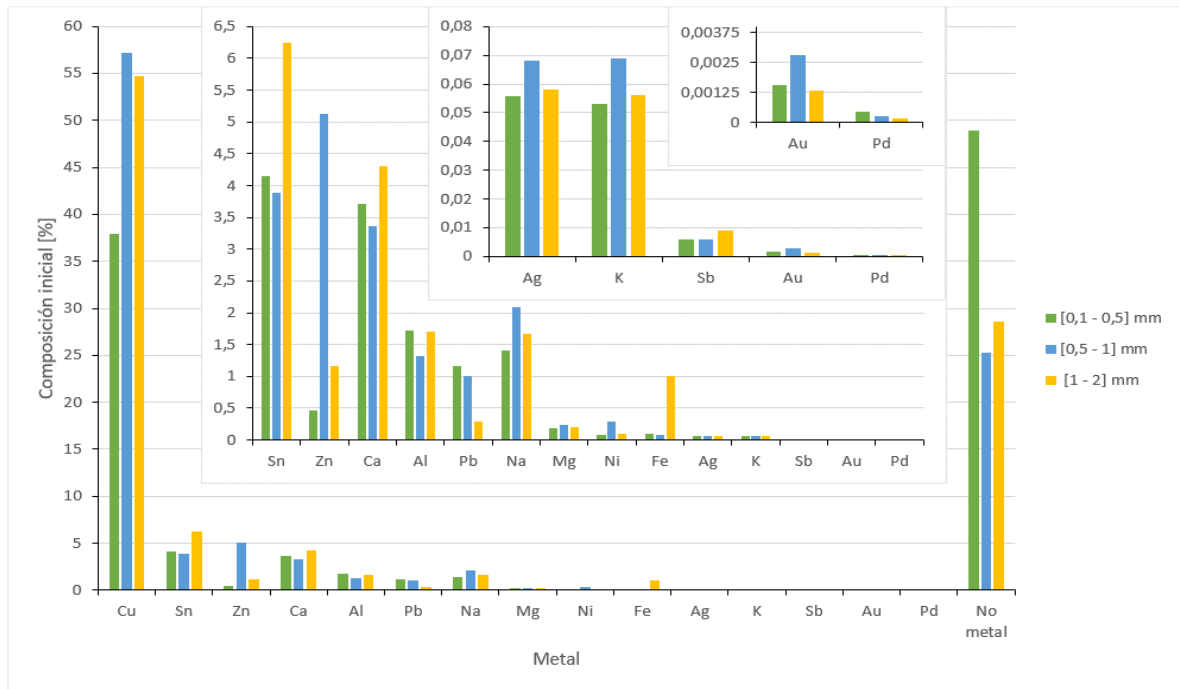


Figura A1 Composición inicial porcentual en peso de metales presentes en las PCB por tamaño de partícula.

Tabla A5 Cantidad de metales lixiviados por unidad de masa de PCB con tiourea en una etapa.

Exp.	Cantidad lixiviada [mg/kg]									
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Sn	Au	Pb
1	69,9	83,3	30,5	1,07 10 ⁵	486	0,20	1,46	0,77	0	66,9
2	1,19 10 ³	211	50,2	2,85 10 ⁴	102	0,073	0,99	1,05 10 ³	0	1,18 10 ³
3	0,71	0	0,018	677	0	0	0	0,44	0	0,010
4	289	589	58,6	6,40 10 ⁴	334	0,049	2,55	3,54	0	70,7
5	1,08	2,33	9,57	1,56 10 ³	67,7	0,001	0,003	0,022	0	0,30
6	83,6	100	31,2	2,24 10 ⁴	59,6	0,17	1,01	1,16 10 ³	0,099	2,04 10 ³
7	0,85	0	0	1,31 10 ⁴	0,35	0	0,066	0,14	0	0,27
8	0,37	0	0	1,43 10 ³	0	0	0,013	0,38	0	0,026
9	2,27	0	0	1,41 10 ⁴	0	0	0,66	0,29	0	0,083
10	5,72	0	0	2,83 10 ³	0	0,002	0,11	0,70	0	0,011
11	90,2	128	26,3	2,09 10 ⁴	83,3	0,012	0,069	12,0	0	7,19
12	97,5	162	9,63	1,26 10 ⁴	32,7	0,014	0,26	69,9	0	590

Nota: - Exp.: Experimento

Tabla A6 Cantidad de metales lixiviados por unidad de masa de PCB con tiosulfato de sodio en una etapa.

Exp.	Cantidad lixiviada [mg/kg]									
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Sn	Au	Pb
1	2,72	0	0	1,42 10 ⁴	0	0,032	0,26	2,39	0,073	0
2	6,51	0,33	2,15	2,05 10 ⁴	1,38	0,004	0	0,043	0	0,40
3	2,01	0	0,025	212	0	0,12	0,18	0,33	0,017	0,004
4	14,5	0	0,008	7,12 10 ³	0	0,019	0,78	23,8	0,003	0,075
5	97,1	91,6	147	66,5	82,1	0,002	0	0,57	0	11,8
6	0,80	0	0,002	2,55 10 ³	0	0,030	0,47	0,092	0,082	0
7	2,05	0	0,022	1,18 10 ⁴	0	0,032	1,04	76,0	0,007	1,97
8	2,88	0	0,002	269	0	0,11	0,84	0,19	0,068	0
9	2,24	0	0	1,14 10 ⁴	0	0,067	2,42	26,7	0,005	1,72
10	3,31	0	0	3,75 10 ³	0	0,049	0,55	1,85	0,020	0,28
11	3,10	0	0,050	4,06 10 ³	0	0,028	0,39	2,45	0,040	0,26
12	6,31	0,25	0,024	4,58 10 ³	0,13	0,001	0	0,039	0	0,047

Nota: - Exp.: Experimento

Tabla A7 Eficiencias referidas a la caracterización por etapas de la lixiviación en una etapa con tiourea.

Exp.	Eficiencia de lixiviación [%]									
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Sn	Au	Pb
1	0,412	0,831	3,01	19,6	4,16	9,94	0,252	0,00123	0	2,26
2	6,90	23,1	5,88	7,51	2,21	1,56	0,177	2,52	0	10,1
3	0,00417	0	0,00179	0,124	0	0	0	0,0007	0	0,0003
4	1,70	5,88	5,80	11,7	2,87	2,48	0,440	0,00566	0	2,39
5	0,00629	0,255	1,12	0,412	1,47	0,0124	0,0005	5,4 10 ⁻⁵	0	0,00259
6	0,485	11,0	3,65	5,90	1,29	3,62	0,180	2,81	0,636	17,5
7	0,00500	0	0	2,39	0,00299	0	0,0115	0,0002	0	0,00899
8	0,00219	0	0	0,261	0	0	0,00215	0,0006	0	0,0009
9	0,0132	0	0	3,70	0	0	0,119	0,0007	0	0,0007
10	0,0332	0	0	0,746	0	0,0327	0,0188	0,00168	0	9,1 10 ⁻⁵
11	0,523	14,1	3,09	5,52	1,80	0,258	0,0123	0,0290	0	0,0618
12	0,574	1,62	0,953	2,31	0,280	0,706	0,0444	0,112	0	19,9

Nota: - Exp.: Experimento

Tabla A8 Eficiencias referidas a la caracterización por etapas de la lixiviación en una etapa con tiosulfato de sodio.

Exp.	Eficiencia de lixiviación [%]									
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Sn	Au	Pb
1	0,0160	0	0	2,60	0	1,61	0,0447	0,00383	0,545	0
2	0,0377	0,0357	0,252	5,41	0,0298	0,0758	0	0,0001	0	0,00346
3	0,0118	0	0,00245	0,0387	0	6,12	0,0309	0,0005	0,129	0,0001
4	0,0853	0	0,0008	1,30	0	0,984	0,135	0,0381	0,0259	0,00253
5	0,563	10,0	17,2	0,0175	1,78	0,0405	0	0,00138	0	0,102
6	0,00464	0	0,0002	0,673	0	0,648	0,0833	0,0002	0,528	0
7	0,0121	0	0,00220	2,16	0	1,65	0,179	0,122	0,0527	0,0666
8	0,0170	0	0,0002	0,0492	0	5,47	0,145	0,0003	0,508	0
9	0,0130	0	0	3,00	0	1,42	0,433	0,0644	0,0309	0,0148
10	0,0192	0	0	0,988	0	1,05	0,0988	0,00446	0,132	0,00241
11	0,0180	0	0,00591	1,07	0	0,596	0,0694	0,00591	0,255	0,00222
12	0,0371	0,00247	0,00240	0,839	0,00111	0,0581	0	6,2 10 ⁻⁵	0	0,00159

Nota: - Exp.: Experimento

Tabla A9 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Cu en una etapa con tiourea.

Variable	Suma de cuadrados	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
A: concentración	1992560000	1	1992560000	5,14	0,0728
B: temperatura	38190000	1	38190000	0,1	0,7664
C: relación sólido líquido	584692000	1	584692000	1,51	0,2743
D: pH inicial	4100300000	1	4100300000	10,57	0,0227
E: tamaño de partícula	980658000	1	980658000	2,53	0,1728
F: tiempo	1230800000	1	1230800000	3,17	0,1350
Error total	1940090000	5	388018000		
Suma total corregida	10867300000	11			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A10 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Sn en una etapa con tiourea.

Variable	Suma de cuadrados	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
A: concentración	426810	1	426810	5,55	0,0650
B: temperatura	299,369	1	299,369	0	0,9527
C: relación sólido líquido	376223	1	376223	4,9	0,0779
D: pH inicial	438578	1	438578	5,71	0,0625
E: tamaño de partícula	384390	1	384390	5	0,0756
F: tiempo	3230,7	1	3230,7	0,04	0,8456
Error total	384256	5	76851,2		
Suma total corregida	2013790	11			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A11 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Pb en una etapa con tiourea.

Variable	Suma de cuadrados	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
A: concentración	1116260	1	1116260	5,92	0,0591
B: temperatura	6399,72	1	6399,72	0,03	0,8610
C: relación sólido líquido	569185	1	569185	3,02	0,1427
D: pH inicial	1299490	1	1299490	6,9	0,0467
E: tamaño de partícula	518331	1	518331	2,75	0,1581
F: tiempo	146146	1	146146	0,78	0,4188
Error total	942060	5	188412		
Suma total corregida	4597880	11			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A12 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Cu en una etapa con tiosulfato de sodio.

Variable	Suma de cuadrados	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
A: concentración	48373300	1	48373300	1,88	0,2287
B: temperatura	77381800	1	77381800	3,01	0,1435
C: relación sólido líquido	139838000	1	139838000	5,43	0,0671
D: pH inicial	54426400	1	54426400	2,11	0,2056
E: tamaño de partícula	1445560	1	1445560	0,06	0,8221
F: tiempo	10696600	1	10696600	0,42	0,5475
Error total	128690000	5	25738000		
Suma total corregida	460852000	11			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A13 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Sn en una etapa con tiosulfato de sodio.

Variable	Suma de cuadrados	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
A: concentración	1449,19	1	1449,19	7,05	0,0452
B: temperatura	1196,08	1	1196,08	5,82	0,0607
C: relación sólido líquido	486,149	1	486,149	2,36	0,1848
D: pH inicial	491,946	1	491,946	2,39	0,1826
E: tamaño de partícula	420,693	1	420,693	2,05	0,2120
F: tiempo	491,204	1	491,204	2,39	0,1829
Error total	1028,17	5	205,635		
Suma total corregida	5563,44	11			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A14 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Pb en una etapa con tiosulfato de sodio.

Variable	Suma de cuadrados	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
A: concentración	5,319	1	5,319	0,48	0,5189
B: temperatura	20,0486	1	20,0486	1,81	0,2360
C: relación sólido líquido	5,89244	1	5,89244	0,53	0,4981
D: pH inicial	18,825	1	18,825	1,7	0,2488
E: tamaño de partícula	12,8104	1	12,8104	1,16	0,3309
F: tiempo	6,15816	1	6,15816	0,56	0,4891
Error total	55,288	5	11,0576		
Suma total corregida	124,342	11			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A15 Cantidad de metales lixiviados por unidad de masa de PCB con HNO₃ en la etapa ácida.

Exp.	Cantidad lixiviada [mg/kg]									
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Sn	Au	Pb
1	429	1,43 10 ³	665	1,56 10 ^{5a}	1,20 10 ³	0,077	0,24	508	1,49	1,50 10 ⁴
2	1,19 10 ³	192	591	2,26 10 ⁵	2,19 10 ³	0,40	1,32	8,38 10 ³	1,06	1,62 10 ⁴
3	1,48 10 ³	2,38 10 ³	612	3,55 10 ⁵	1,06 10 ⁴	1,08	0,74	348	9,76	2,29 10 ⁴
4	2,61 10 ³	2,22 10 ³	1,53 10 ³	4,06 10 ⁵	3,05 10 ⁴	1,57	1,66	2,02 10 ³	10,7	2,50 10 ⁴
5	5,99 10 ³	242	551	1,97 10 ⁵	1,89 10 ³	1,69	2,83	1,89 10 ³	2,97	1,26 10 ⁴
6	769	3,55 10 ³	568	3,42 10 ⁵	8,59 10 ³	0,90	0,70	4,44 10 ³	1,73	2,61 10 ⁴
7	3,36 10 ³	302	455	2,13 10 ⁵	2,04 10 ³	3,00	0,19	76,4	4,16	1,36 10 ⁴
8	575	4,39 10 ³	934	3,61 10 ⁵	1,66 10 ⁴	0,80	0,99	3,59 10 ³	1,41	1,96 10 ⁴
9	2,01 10 ³	239	517	2,47 10 ⁵	2,17 10 ³	1,51	0,28	5,69 10 ³	4,13	1,68 10 ⁴
10	3,70 10 ³	209	518	2,45 10 ⁵	1,84 10 ³	2,14	0,68	3,31 10 ³	2,57	1,57 10 ⁴
11	794	1,76 10 ³	573	3,17 10 ⁵	9,16 10 ³	0,87	2,45	467	2,42	1,15 10 ⁴
12	1,13 10 ³	2,20 10 ³	805	3,02 10 ⁵	5,87 10 ³	1,22	0,88	161	6,50	3,21 10 ⁴
13	2,05 10 ³	1,29 10 ³	1,37 10 ³	3,62 10 ⁵	2,55 10 ⁴	1,36	3,45	848	4,61	1,32 10 ⁴
14	1,34 10 ³	48,6	1,33 10 ³	3,90 10 ⁵	2,66 10 ⁴	1,32	1,17	237	6,56	1,59 10 ⁴
15	1,16 10 ³	1,75 10 ³	1,39 10 ³	4,23 10 ⁵	2,45 10 ⁴	1,05	2,24	634	7,50	2,05 10 ⁴
16	1,43 10 ³	3,35 10 ³	1,32 10 ³	3,90 10 ⁵	2,43 10 ⁴	1,53	1,81	1,76 10 ³	8,41	1,80 10 ⁴

Nota: - Exp.: experimento; Valor promedio medido con espectro de absorción atómica, por triplicado^a

Tabla A16 Cantidad de metales lixiviados por unidad de masa de PCB con HCl en la etapa ácida.

Exp.	Cantidad lixiviada [mg/kg]									
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Sn	Au	Pb
1	1,03 10 ³	106	33,5	15,9	59,5	0,024	7,11	2,05 10 ⁴	0,011	4,61 10 ³
2	2,43 10 ³	292	69,8	2,00 10 ³	100	0,13	98,2	4,29 10 ⁴	0,17	1,01 10 ⁴
3	6,31 10 ³	229	34,3	0,53	92,2	0,069	2,74	4,36 10 ⁴	0,002	8,32 10 ³
4	7,81 10 ³	1,06 10 ³	249	7,91 10 ⁴	1,33 10 ⁴	0,75	91,4	5,72 10 ⁴	0,53	8,56 10 ³
5	9,94 10 ³	575	244	1,09 10 ⁵	2,70 10 ³	0,19	83,3	4,29 10 ⁴	0,087	1,10 10 ⁴
6	2,04 10 ³	125	28,6	126	57,2	0,075	12,9	2,67 10 ⁴	0,039	5,04 10 ³
7	1,08 10 ⁴	452	60,3	198	62,8	0,10	11,5	3,13 10 ⁴	0	7,31 10 ³
8	1,57 10 ³	268	49,1	6,90 10 ³	79,9	0,12	30,8	7,16 10 ⁴	0,11	3,69 10 ³
9	5,13 10 ³	387	78,6	2,05 10 ³	174	0,070	32,0	4,39 10 ⁴	0,011	1,09 10 ⁴
10	9,98 10 ³	479	74,9	2,49 10 ³	115	0,12	36,0	3,88 10 ⁴	0,010	9,29 10 ³
11	2,37 10 ³	147	39,1	459	50,3	0,041	7,52	4,56 10 ⁴	0,006	5,54 10 ³
12	3,80 10 ³	188	37,1	8,26 10 ³	81,6	0,078	20,6	3,97 10 ⁴	0,004	3,08 10 ³
13	4,25 10 ³	196	52,5	23,7	87,4	0,22	14,1	6,47 10 ⁴	0,16	1,17 10 ⁴
14	4,48 10 ³	206	51,1	0	89,9	0,057	9,87	5,61 10 ⁴	0	1,07 10 ⁴
15	4,10 10 ³	197	52,6	405	90,5	0,053	9,13	5,64 10 ⁴	0	1,13 10 ⁴
16	4,44 10 ³	201	47,5	0	85,4	0,053	7,31	4,64 10 ⁴	0	1,01 10 ⁴

Nota: - Exp.: Experimento

Tabla A17 Eficiencias referidas a la caracterización por etapas de la lixiviación con HNO₃.

Exp.	Eficiencia de lixiviación [%]									
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Sn	Au	Pb
1	3,24	>100	22,5	13,64	2,35	2,91	0,0351	1,31	5,32	>100
2	6,92	21,1	69,2	59,6	47,4	8,62	0,236	20,2	6,80	>100
3	8,70	23,8	60,5	65,0	91,1	55,0	0,128	0,557	73,3	>100
4	19,7	>100	51,8	71,0	59,4	59,3	0,243	5,21	38,3	>100
5	34,7	26,6	64,5	52,0	40,9	36,1	0,506	4,57	19,1	>100
6	4,53	35,4	56,2	62,6	73,6	45,6	0,121	7,10	12,9	>100
7	19,5	33,1	53,3	56,2	44,2	64,2	0,0348	0,184	26,8	>100
8	3,39	43,9	92,4	66,0	>100	40,6	0,170	5,74	10,5	>100
9	11,7	26,2	60,6	65,2	47,03	32,3	0,0500	13,7	26,6	>100
10	21,4	22,9	60,7	64,5	39,8	45,8	0,122	7,98	16,6	>100
11	4,68	17,6	56,7	58,0	78,5	44,3	0,423	0,748	18,2	>100
12	6,65	22,0	79,7	55,2	50,3	62,4	0,152	0,257	48,8	>100
13	15,5	>100	46,4	63,4	49,7	51,2	0,505	2,18	16,4	>100
14	10,1	6,63	45,2	68,2	51,9	50,0	0,171	0,610	23,3	>100
15	8,73	>100	47,1	73,9	47,8	39,5	0,328	1,63	26,7	>100
16	10,8	>100	44,7	68,3	47,4	57,6	0,265	4,54	29,9	>100

Nota: - Exp.: Experimento

Tabla A18 Eficiencias referidas a la caracterización por etapas de la lixiviación con HCl.

Exp.	Eficiencia de lixiviación [%]									
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Sn	Au	Pb
1	7,80	14,4	1,13	0,00278	0,116	0,909	1,04	52,7	0,0385	45,7
2	14,1	32,0	8,18	0,527	2,17	2,73	17,6	>100	1,07	86,7
3	37,2	2,28	3,40	9,7 10 ⁻⁵	0,791	3,49	0,473	69,8	0,0166	>100
4	58,9	>100	8,45	13,8	25,9	28,3	13,4	>100	1,87	84,8
5	57,7	63,1	28,6	28,7	58,4	4,06	14,9	>100	0,561	94,2
6	12,0	1,25	2,83	0,0230	0,490	3,81	2,22	42,8	0,295	>100
7	62,7	49,6	7,06	0,0522	1,36	2,23	2,06	75,5	0,00325	62,8
8	9,23	2,68	4,86	1,26	0,685	6,09	5,31	>100	0,812	>100
9	29,8	42,5	9,21	0,541	3,76	1,49	5,73	>100	0,0722	93,4
10	57,9	52,6	8,77	0,658	2,49	2,57	6,44	93,6	0,0657	79,8
11	14,0	1,47	3,87	0,0840	0,431	2,08	1,30	73,1	0,0486	>100
12	22,4	1,88	3,67	1,51	0,699	3,98	3,55	63,5	0,0321	>100
13	32,1	26,7	1,78	0,00415	0,170	8,43	2,07	>100	0,569	>100
14	33,8	28,1	1,73	0	0,175	2,16	1,45	>100	0	>100
15	30,9	26,8	1,78	0,0709	0,177	2,01	1,34	>100	0	>100
16	33,5	27,4	1,61	0	0,167	2,01	1,07	>100	0	99,8

Nota: - Exp.: Experimento

Tabla A19 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Cu con HNO₃.

Variable	Suma de cuadrados	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
A: concentración	17243100000	1	17243100000	14,25	0,0130
B: temperatura	4579930000	1	4579930000	3,79	0,1093
C: relación sólido líquido	3173700000	1	3173700000	2,62	0,1662
D: tamaño de partícula	30163400000	1	30163400000	24,93	0,0041
E: tiempo	6377100000	1	6377100000	5,27	0,0701
AA	2886800000	1	2886800000	2,39	0,1831
BB	455356000	1	455356000	0,38	0,5664
CC	1484810000	1	1484810000	1,23	0,3184
DD	1502180000	1	1502180000	1,24	0,3158
EE	2317590000	1	2317590000	1,92	0,2249
Error total	6049250000	5	1209850000		
Suma total corregida	104275000000	15			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A20 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Pb con HNO₃.

Variable	Suma de cuadrados	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
A: concentración	33773200	1	33773200	1,8	0,2378
B: temperatura	91321400	1	91321400	4,86	0,0787
C: relación sólido líquido	12489800	1	12489800	0,66	0,4520
D: tamaño de partícula	138986000	1	138986000	7,39	0,0418
E: tiempo	26334000	1	26334000	1,4	0,2898
AA	2796490	1	2796490	0,15	0,7156
BB	1677530	1	1677530	0,09	0,7772
CC	58307700	1	58307700	3,1	0,1385
DD	5507340	1	5507340	0,29	0,6115
EE	8374910	1	8374910	0,45	0,5340
Error total	93982000	5	18796400		
Suma total corregida	480998000	15			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A21 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Pd con HNO₃.

Variable	Suma de cuadrados	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
A: concentración	0,000323146	1	0,000323146	0,01	0,9375
B: temperatura	2,86543	1	2,86543	60,33	0,0006
C: relación sólido líquido	0,0773761	1	0,0773761	1,63	0,2579
D: tamaño de partícula	1,49852	1	1,49852	31,55	0,0025
E: tiempo	0,392502	1	0,392502	8,26	0,0348
AA	0,607672	1	0,607672	12,79	0,0159
BB	0,00501453	1	0,00501453	0,11	0,7584
CC	0,159973	1	0,159973	3,37	0,1259
DD	0,421797	1	0,421797	8,88	0,0308
EE	1,015	1	1,015	21,37	0,0057
Error total	0,237469	5	0,0474938		
Suma total corregida	6,92317	15			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A22 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Ag con HNO₃.

Variable	Suma de cuadrados	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
A: concentración	0,520192	1	0,520192	0,86	0,397
B: temperatura	0,12539	1	0,12539	0,21	0,6685
C: relación sólido líquido	3,04568	1	3,04568	5,02	0,0752
D: tamaño de partícula	0,0209999	1	0,0209999	0,03	0,8597
E: tiempo	1,70793	1	1,70793	2,81	0,1542
AA	0,0346071	1	0,0346071	0,06	0,8207
BB	1,74994	1	1,74994	2,88	0,1502
CC	1,03088	1	1,03088	1,7	0,2492
DD	0,0037478	1	0,0037478	0,01	0,9404
EE	0,242311	1	0,242311	0,4	0,5552
Error total	3,03374	5	0,606749		
Suma total corregida	14,2267	15			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A23 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Au con HNO₃.

Variable	Suma de cuadrados	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
A: concentración	0,928972	1	0,928972	0,3	0,6090
B: temperatura	53,9466	1	53,9466	17,27	0,0089
C: relación sólido líquido	0,19831	1	0,19831	0,06	0,8111
D: tamaño de partícula	4,80075	1	4,80075	1,54	0,2702
E: tiempo	27,8233	1	27,8233	8,9	0,0307
AA	11,1215	1	11,1215	3,56	0,1179
BB	1,95417	1	1,95417	0,63	0,4649
CC	1,36501	1	1,36501	0,44	0,5379
DD	19,6835	1	19,6835	6,3	0,0538
EE	0,526796	1	0,526796	0,17	0,6984
Error total	15,623	5	3,12461		
Suma total corregida	147,03	15			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A24 Eficiencias referidas a la caracterización por etapas, de la primera etapa con HNO₃.

Metal	Eficiencia de lixiviación [%]
Al	11,5
Fe	28,6
Ni	83,9
Cu	75,4
Zn	94,3
Pd	63,3
Ag	7,00
Sn	1,56
Au	65,1
Pb	>100

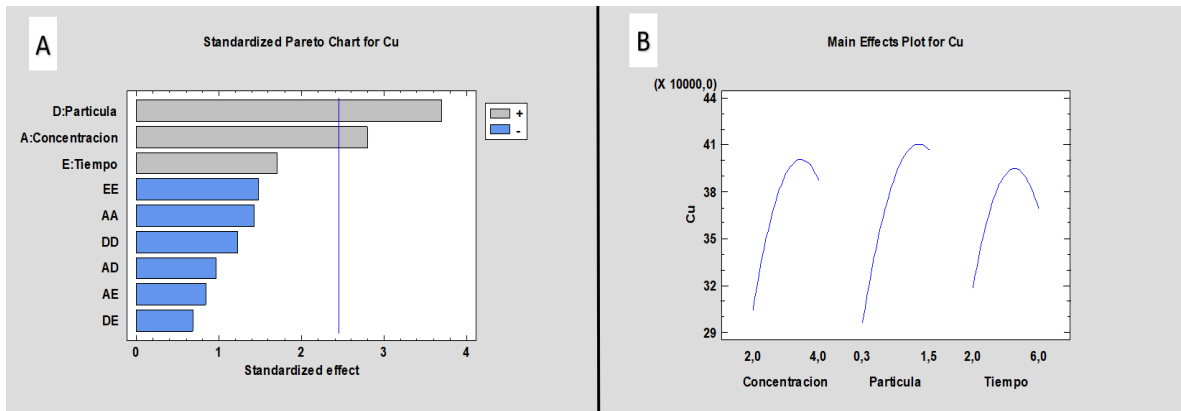


Figura A2 Diagrama de Pareto estandarizado (A) y gráfico de efectos principales (B) para el Cu.

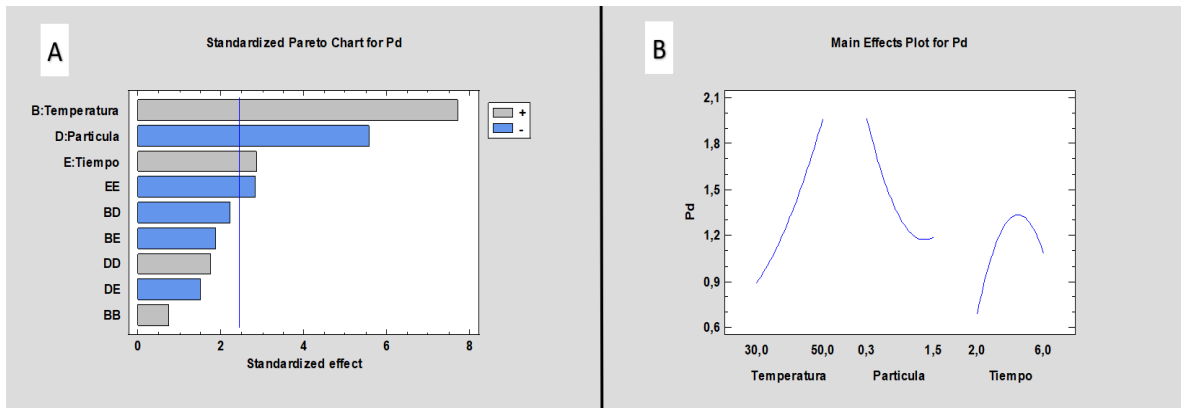


Figura A3 Diagrama de Pareto estandarizado (A) y gráfico de efectos principales (B) para el Pd.

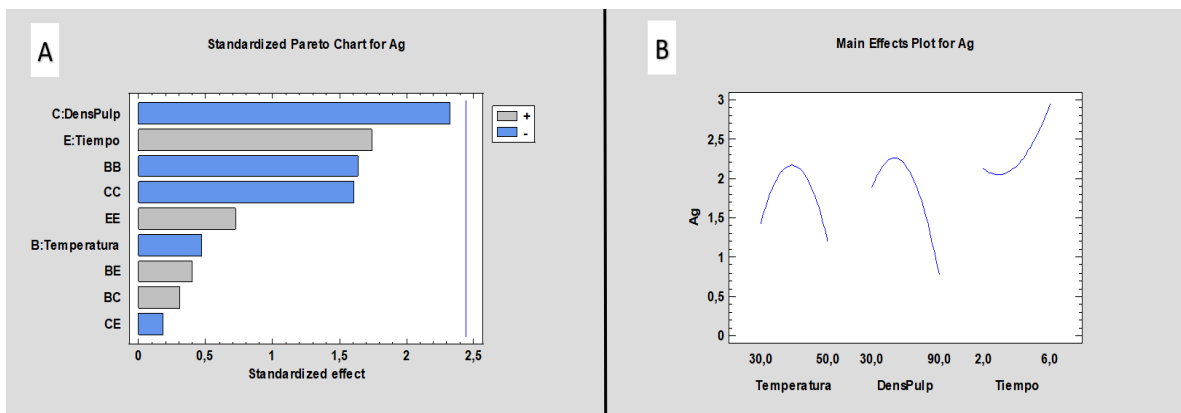


Figura A4 Diagrama de Pareto estandarizado (A) y gráfico de efectos principales (B) para la Ag.

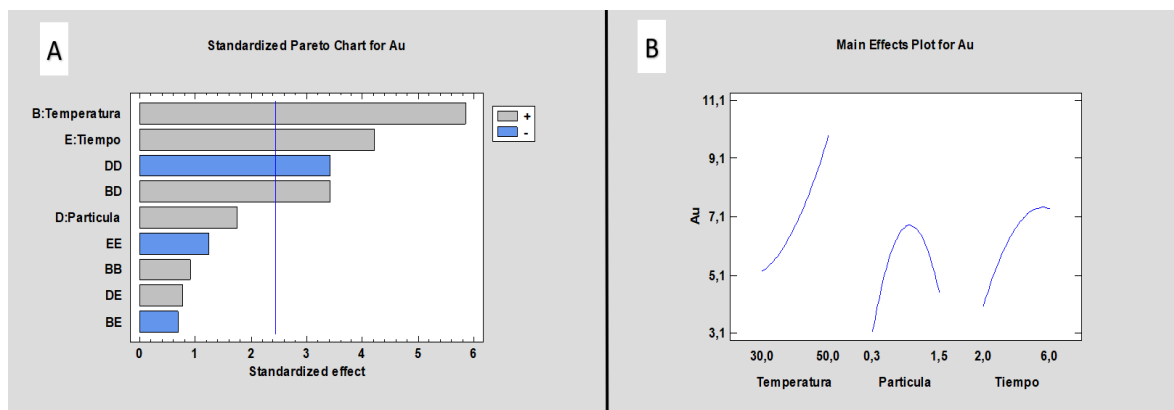


Figura A5 Diagrama de Pareto estandarizado (A) y gráfico de efectos principales (B) para el Au.

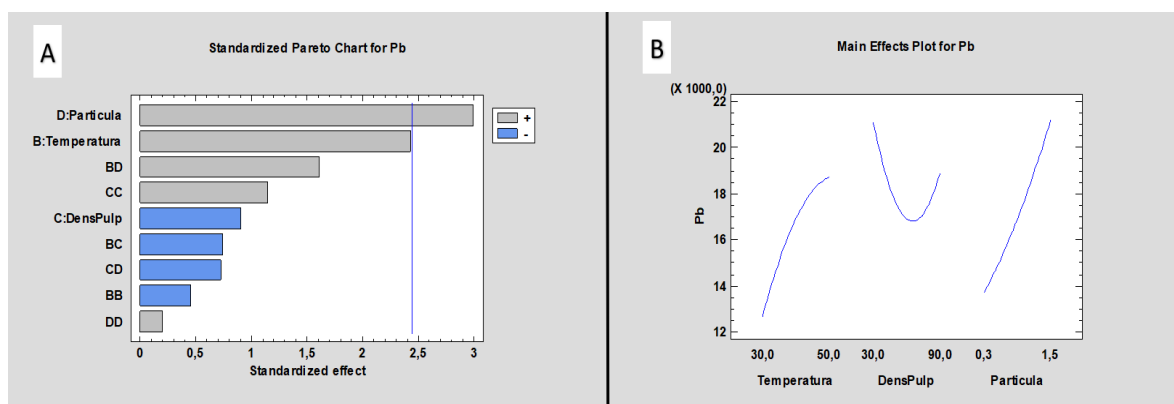


Figura A6 Diagrama de Pareto estandarizado (A) y gráfico de efectos principales (B) para el Pb.

Tabla A25 Cantidad de metales lixiviados por unidad de masa de PCB con tiourea en la segunda etapa.

Exp.	Cantidad lixiviada [mg/kg]									
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Sn	Au	Pb
1	36,4	33,1	1,02	405	1,06	0,27	179	116	0,69	10,8
2	3,85	1,16	0,21	132	0,052	0,24	194	14,7	0,31	0,22
3	4,83	2,25	0,51	203	0,084	0,28	228	42,0	0,38	0,19
4	20,9	68,0	4,48	740	0,95	0,33	246	179	0,75	12,4
5	23,1	69,8	3,26	351	0,91	0,31	221	93,6	0,75	11,3
6	23,8	95,0	6,20	532	1,25	0,27	234	104	0,49	12,4
7	2,26	1,80	0,56	358	0,032	0,27	231	0,83	0,75	0,34
8	1,60	11,8	0,27	189	0,46	0,20	200	3,34	0,32	0,71

Nota: - Exp.: experimento

Tabla A26 Cantidad de metales lixiviados por unidad de masa de PCB con tiosulfato de sodio en la segunda etapa.

Exp.	Cantidad lixiviada [mg/kg]									
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Sn	Au	Pb
1	0,22	0,29	0,041	286	0	0,46	208	54,9	0,13	0,024
2	0,055	0,17	0,030	134	0	0,50	224	41,1	0,11	0,071
3	0,057	0,092	0,020	234	0	0,50	224	17,3	0,11	0
4	0,074	1,61	0,046	458	0	0,51	215	1,72	0,13	2,37
5	0,049	0,035	0,012	171	0	0,47	221	6,53	0,12	0
6	0	0,077	0,13	250	0	0,58	258	5,52	0,14	3,66
7	0	0,052	0,029	518	0	0,56	239	10,1	0,19	0,023
8	0	0,058	0,063	327	0	0,50	221	5,54	0,13	1,09

Nota: - Exp.: experimento

Tabla A27 Eficiencias referidas a la caracterización por etapas de la segunda etapa de lixiviación con tiourea.

Exp.	Eficiencia de lixiviación [%]									
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Sn	Au	Pb
1	0,0901	0,172	0,233	0,112	0,0587	13,2	12,3	0,0701	5,50	-
2	0,00951	0,00601	0,0473	0,0366	0,00289	12,3	13,4	0,00868	2,46	-
3	0,0119	0,0117	0,116	0,0561	0,00464	14,5	15,7	0,0254	3,07	-
4	0,0517	0,353	1,02	0,205	0,0526	17,0	16,9	0,108	6,01	-
5	0,0571	0,363	0,744	0,0970	0,0505	16,2	15,3	0,0566	6,02	-
6	0,0588	0,494	1,42	0,147	0,0696	13,8	16,1	0,0631	3,90	-
7	0,00558	0,00936	0,127	0,0990	0,00179	14,0	15,9	0,0005	5,97	-
8	0,00396	0,0615	0,0628	0,0522	0,0256	10,2	13,8	0,00201	2,60	-

Nota: - Exp.: Experimento

Tabla A28 Eficiencias referidas a la caracterización por etapas de la segunda etapa de lixiviación con tiosulfato de sodio.

Exp.	Eficiencia de lixiviación [%]									
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Sn	Au	Pb
1	0,0005	0,00153	0,00944	0,0792	0	23,5	14,3	0,0331	1,04	-
2	0,0001	0,0009	0,00677	0,0370	0	25,7	15,5	0,0248	0,848	-
3	0,0001	0,0005	0,00450	0,0648	0	25,7	15,5	0,0105	0,850	-
4	0,0001	0,00836	0,0104	0,127	0	26,2	14,8	0,00104	1,07	-
5	0,0001	0,0002	0,00279	0,0474	0	24,2	15,2	0,00394	0,956	-
6	0	0,0004	0,0300	0,0691	0	30,1	17,8	0,00333	1,16	-
7	0	0,0003	0,00670	0,143	0	28,7	16,4	0,00613	1,53	-
8	0	0,0003	0,0143	0,0903	0	25,9	15,2	0,00335	1,05	-

Nota: - Exp.: Experimento

Tabla A29 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Pd en la segunda etapa con tiourea.

Variable	Suma de cuadrado	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
Concentración	0,0000813201	1	0,0000813201	0,06	0,8278
Temperatura	0,000752544	1	0,000752544	0,57	0,5304
Relación sólido líquido	0,00286988	1	0,00286988	2,16	0,2796
pH inicial	0,00404635	1	0,00404635	3,04	0,2233
Tiempo	0,00187471	1	0,00187471	1,41	0,3571
Error total	0,00266053	2	0,00133027		
Suma total corregida	0,0122853	7			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A30 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Ag en la segunda etapa con tiourea.

Variable	Suma de cuadrado	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
Concentración	965,351	1	965,351	1,26	0,3787
Temperatura	626,606	1	626,606	0,82	0,4617
Relación sólido líquido	343,457	1	343,457	0,45	0,5725
pH inicial	92,5825	1	92,5825	0,12	0,7615
Tiempo	146,421	1	146,421	0,19	0,7050
Error total	1535,54	2	767,769		
Suma total corregida	3709,96	7			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A31 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Au en la segunda etapa con tiourea.

Variable	Suma de cuadrado	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
Concentración	0,00399084	1	0,00399084	0,71	0,4886
Temperatura	0,0423016	1	0,0423016	7,51	0,1114
Relación sólido líquido	0,0567776	1	0,0567776	10,08	0,0865
pH inicial	0,104662	1	0,104662	18,58	0,0498
Tiempo	0,0604475	1	0,0604475	10,73	0,0819
Error total	0,011268	2	0,00563402		
Suma total corregida	0,279448	7			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A32 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Pd en la segunda etapa con tiosulfato de sodio.

Variable	Suma de cuadrado	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
Concentración	0,00652052	1	0,00652052	3,02	0,2243
Temperatura	0,00136993	1	0,00136993	0,63	0,5091
Relación sólido líquido	2,8794 10 ⁻⁶	1	2,8794 10 ⁻⁶	0	0,9742
pH inicial	0,00016599	1	0,00016599	0,08	0,8075
Tiempo	0,00015001	1	0,00015001	0,07	0,8167
Error total	0,00431495	2	0,00215748		
Suma total corregida	0,0125243	7			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A33 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Ag en la segunda etapa con tiosulfato de sodio.

Variable	Suma de cuadrado	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
Concentración	381,883	1	381,883	0,78	0,4692
Temperatura	141,151	1	141,151	0,29	0,6442
Relación sólido líquido	18,3479	1	18,3479	0,04	0,8640
pH inicial	6,35483	1	6,35483	0,01	0,9195
Tiempo	190,395	1	190,395	0,39	0,5956
Error total	973,672	2	486,836		
Suma total corregida	1711,8	7			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A34 Parámetros estadísticos del análisis de varianza (ANOVA) para la lixiviación de Au en la segunda etapa con tiosulfato de sodio.

Variable	Suma de cuadrado	DF	Media de cuadrado	Relación F	Valor de p
Concentración	0,00243227	1	0,00243227	3,84	0,1891
Temperatura	0,000823	1	0,000823	1,3	0,3725
Relación sólido líquido	0,00018928	1	0,00018928	0,3	0,6395
pH inicial	6,1415 10 ⁻⁶	1	6,1415 10 ⁻⁶	0,01	0,9305
Tiempo	0,00045106	1	0,00045106	0,71	0,4876
Error total	0,00126692	2	0,00063346		
Suma total corregida	0,00516867	7			

Nota: - DF: grado de libertad; F: valor significativo del modelo; p: probabilidad

Tabla A35 Eficiencias globales de lixiviación considerando la primera etapa ácida con HNO₃ y la segunda etapa con tiourea.

Exp.	Eficiencia de lixiviación [%]									
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Sn	Au	Pb
1	11,59	28,71	83,95	75,44	94,27	67,97	18,13	1,628	67,03	>100
2	11,52	28,60	83,92	75,43	94,26	67,63	19,10	1,569	66,01	>100
3	11,52	28,60	83,93	75,43	94,26	68,44	21,18	1,585	66,21	>100
4	11,56	28,84	84,07	75,47	94,27	69,32	22,32	1,664	67,21	>100
5	11,56	28,85	84,03	75,44	94,27	69,04	20,79	1,615	67,21	>100
6	11,56	28,94	84,13	75,45	94,27	68,17	21,55	1,621	66,49	>100
7	11,52	28,60	83,93	75,44	94,26	68,24	21,37	1,561	67,20	>100
8	11,52	28,64	83,92	75,43	94,27	66,88	19,44	1,563	66,05	>100

Nota: - Exp.: Experimento

Tabla A36 Eficiencias globales de lixiviación considerando la primera etapa ácida con HNO₃ y la segunda etapa con tiosulfato de sodio.

Exp.	Eficiencia de lixiviación [%]									
	Al	Fe	Ni	Cu	Zn	Pd	Ag	Sn	Au	Pb
1	11,51	28,59	83,91	75,44	94,26	71,65	19,93	1,592	65,53	>100
2	11,51	28,59	83,91	75,43	94,26	72,43	20,98	1,584	65,46	>100
3	11,51	28,59	83,91	75,43	94,26	72,42	20,97	1,571	65,46	>100
4	11,51	28,60	83,91	75,45	94,26	72,62	20,38	1,562	65,54	>100
5	11,51	28,59	83,91	75,43	94,26	71,91	20,75	1,564	65,50	>100
6	11,51	28,59	83,92	75,43	94,26	74,00	23,08	1,564	65,57	>100
7	11,51	28,59	83,91	75,45	94,26	73,51	21,87	1,566	65,69	>100
8	11,51	28,59	83,91	75,44	94,26	72,49	20,76	1,564	65,53	>100

Nota: - Exp.: Experimento