

GRADO EN INGENIERÍA CIVIL
TRABAJO FIN DE GRADO

***BIORECUPERACIÓN SOSTENIBLE (BIOLEACHING)
DE COBRE A PARTIR DE PLACAS BASE DE
TELÉFONOS MÓVILES EN DESUSO***

Alumno/Alumna: Crespo Rodríguez, Aitor

Director/Directora (1): Barona Fernández, Astrid

Curso: 2017-2018

Fecha: Bilbao, 28, Junio, 2018

BIORECUPERACIÓN SOSTENIBLE (BIOLEACHING) DE COBRE A PARTIR DE PLACAS BASE DE TELÉFONOS MÓVILES EN DESUSO

Resumen

La rápida acumulación de aparatos eléctricos y electrónicos en desuso en todo el mundo y el peligro que ello conlleva hace necesaria la búsqueda de nuevos sistemas de gestión y tratamiento sostenibles que permitan la recuperación y reutilización de los materiales empleados en su manufacturación. Una alternativa de tratamiento son los métodos de biolixiviación, bioextracción o biohidrometalurgia que se utilizan para extraer metales valiosos de estos residuos mediante procesos de oxidación-reducción favorecidos por la acción de microorganismos.

Este trabajo tiene como objetivo principal estudiar la recuperación sostenible o biolixiviación de cobre a partir de las placas base (PCB) de los teléfonos móviles en desuso. Para ello se comenzó con la recopilación de teléfonos móviles y se separaron las placas base de los mismos. Tras la trituración y molienda de las PCBs, se obtuvo una muestra pulverizada de tamaño de partícula inferior a 0.75 mm y visualmente algo heterogénea debido a la naturaleza de las placas. Algunas de las placas no se trituraron y se trataron únicamente con una disolución de NaOH 10 M, para eliminar el recubrimiento aislante de epoxy que tapaba las capas inferiores de cobre. Se determinó la cantidad total de metales en la muestra en polvo mediante digestión ácida con aqua regia asistida por microondas. El elemento mayoritario fue el Cu, cuyo contenido ascendió a 435 ± 54 mg/g muestra. Los siguientes elementos más abundantes en la muestra en polvo fueron el Sn (32.9 ± 3.7 mg/g), Al (19.69 ± 0.67 mg/g), Fe (12.56 ± 0.23 mg/g) y Ni (11.39 ± 1.05 mg/g).

Se adquirió una cepa comercial de la bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans*, se activó y se inoculó en un medio de cultivo específico con un contenido de 9 g Fe²⁺/L. En el sistema inoculado se introdujeron cantidades similares de la muestra en polvo y de la placa sin cubierta epoxy. Se concluyó que la actividad de oxidación bacteriana en el medio con la placa era superior a la de la muestra en polvo. Este hecho se debe a que la disolución con placa era más favorable, que la disolución agitada del polvo, la cual además de contener la resina epoxy verde, era más turbia y compleja. También se concluyó que una vez formado el oxidante Fe³⁺, el contacto entre este y los metales contenidos en la muestra pulverizada es mejor que en la placa, por lo que los rendimientos de extracción de cobre son más altos en el primer caso (78.26% polvo y 67.96% placa).

A pesar de que la extracción de Cu fue un 15.1% más elevada empleando la muestra en polvo, se concluyó que operacionalmente era más recomendable proceder a la bioextracción usando placas enteras (previamente eliminada la cubierta epoxy). La placa una vez tratada se pudo sacar fácilmente del medio y lavar adecuadamente. En el caso del polvo, la muestra residual quedaba en el medio mezclada totalmente con los microorganismos y todos los metales extraídos, lo que dificultaba su separación.

En este trabajo inicial se ha demostrado que la biolixiviación permite extraer cobre eficazmente de las PCBs de teléfonos móviles en desuso, pero, aunque todavía quedan muchos aspectos por investigar para que esta alternativa tecnológica pueda ser implantada a gran escala, no hay duda de que las innovaciones biotecnológicas ocuparán un lugar relevante dentro de los tratamientos sostenibles de los residuos electrónicos.

Summary

The rapid stacking of electrical and electronic equipment in disuse throughout the world and the threat that this entails makes it necessary to search for new sustainable management and treatment systems that allow the recovery and reuse of the materials utilized in the manufacturing process. An alternative treatment is the method of bioleaching, bioextraction or biohydrometallurgy that are used to extract valuable metals from these residues through oxidation-reduction processes favored by the action of microorganisms.

The main objective of this work is to study the sustainable recovery or bioleaching of copper from the printed circuit boards (PCB) of disused mobile phones. The first step was the collection of mobile phones from which the printed circuit boards were extracted. After the grinding and shredding of the PCBs, a crushed sample of particle size smaller than 0.75 mm and visually somewhat heterogeneous was obtained. Some of PCBs that were not grinded were treated with a 10 M NaOH solution, to eliminate the epoxy insulating coating that protected the lower layers of copper. The total amount of metals in the crushed sample was determined by acid digestion with aqua regia assisted by microwaves. The most abundant element was Cu, whose total average content in one gram sample was 435 ± 54 mg. Other abundant elements in the pulverized sample were Sn (32.9 ± 3.7 mg/g), Al (19.69 ± 0.67 mg/g), Fe (12.56 ± 0.23 mg/g) and Ni (11.39 ± 1.05 mg/g).

A commercial strain of the bacterium *Acidithiobacillus ferrooxidans* was purchased, activated and inoculated in a specific culture medium with a content of $9 \text{ g Fe}^{2+}/\text{L}$. Similar amounts of the crushed sample and the not grinded PCB piece were introduced in one inoculated solution. It was concluded that the bacterial oxidation activity in the medium with the not grinded sample was higher than in the pulverized sample. This fact was attributed to the “cleaner” solution with the PCB piece, in comparison with the muddy liquid of the crushed sample, which also contained the green epoxy

resin. It was also concluded that once the Fe^3+ oxidant was originated, the contact between the oxidant and the metals contained in the grinded sample was better than in the PCB piece, so copper extraction yields were higher in the former case (78.26% dust). and 67.96% piece).

Although the extraction of Cu was 15.1% higher in the crushed sample experiment, it was concluded that it was operationally more recommendable to proceed with bioextraction using the entire PCBs or their pieces as long as the epoxy cover is previously removed. The PCB could be easily taken out from the medium and washed properly. In the case of dust, the residual sample remained completely mixed with the microorganisms and all the extracted metals, which made it difficult to separate the components.

This preliminary work show that bioleaching allows the efficient extraction of copper from the PCBs of disused mobile phones. Although there are still many aspects to be investigated for this technological alternative to be implemented at large scale, there is no doubt that the biotechnological innovations applied to the sustainable treatment of electronic wastes will be in a relevant position in the near future.

Laburpena

Erabiltzeari utzi egin zaien tresna elektriko eta elektronikoen metaketa arina eta honek dakarren arriskua, esparru honen inguruko kudeaketa eta garapen iraunkorrerako tratamenduen sistema berrien ikerketa ezinbestekoa da, tresna hauen manufakturazio prozesuan erabilitako materialak berreskuratzeke eta berrerabiltzeko asmoz. Biolixibiazioa, bioerauzketa edota biohidrometalurgia izeneko tratamendu metodo alternatiboak hondakinen baliozko metalak erauzteko balio du, eta horretarako oxidazio-erredukzio prozesuez eta mikroorganismoen akzioen laguntzaz baliatzen da.

Lan honen helburu nagusia, erabilgarriak ez diren telefono mugikorren plaka baseetan (PCB) dagoen kobrea berreskuratzean datza, garapen jasangarrian edo biolixibiazioan oinarrituz. Horretarako, lehenik eta behin, telefono mugikorren bilketari ekin zitzaion eta hauen plaka baseak atera ziren. Plaken birrinketa eta ehoketaren ostean, 0.75 mm baino txikiagoko hautsa eta begi bistan heterogeneoa zen lagina eskuratu zen. Hautetako zenbait plaka ez ziren txikitu eta NaOH 10M disoluzioarekin tratatu ziren, kobreaken geruza estaltzen zuen epoxy material isolatzailea ezabatzeko. Hautsezko laginean dauden metalen kantitate totala kuantifikatzeko, mikrouhinez lagundutako digestio azidoa burutu zen aqua regia erabiliz. Gehiengo elementua Cu izan zen, bere batezbesteko edukia 435 ± 54 mg/g zelarik. Beste gehiengo elementuak Sn (32.9 ± 3.7 mg/g), Al (19.69 ± 0.67 mg/g), Fe (12.56 ± 0.23 mg/g) eta Ni (11.39 ± 1.05 mg/g) izan ziren.

Acidithiobacillus ferrooxidans bakteriaren andui bat erosi eta $9 \text{ g Fe}^{2+}/\text{L}$ –ko edukia zuen hazkuntza espezifikoko medioan aktibatu eta inokulatu zen. Sistema inokulatuan, epoxy-rik gabeko plakaren eta

hautsezko laginaren pareko kantitateak sartu egin ziren. Oxidazio bakterianoaren aktibitatea plakaren disoluzioan, hautsezko laginarenean baino handiago zela ondorioztatu zen. Horren zergatia medioan dago; hau da, plaka zuen disoluzioa “askoz garbiago” zegoen hautsezko disoluzioa baino. Azken horretan, prozesuaren bukaeran disoluzioa oso nahasia eta konplexua zen biomasa gara zedin. Baina, behin Fe^{3+} oxidatzailea eratuta, elementu horren eta hautsezko laginaren metalen arteko kontaktua plakan baino hobea zela ondorioztatu zen; beraz, kobreak erauzketaren errendimendua altuagoak izan ziren lehenengo kasuan (78.26% hautsa eta 67.96% plaka).

Nahiz eta hautsezko laginean kobreak erauzketaren portzentaia %15.1 handiagoa izan zen, plaka osoak (alde aurretik epoxy estaldura kenduta) erabiltzea gomendagarriagoa zela ondorioztatu zen bioerauzketaren alde praktikotik ikusita. Hots, plaka tratatu ostean, oso erraz atera zen disoluziotik eta egoki garbitu zen.. Hautsaren kasuan berriz, hondakin lagina medioan nahasita geratzen zen mikroorganismo eta erauzitako metalekin batera.

Hasierako lan honetan, frogatu izan da nola biolixibizazioaren bitartez kobrea erauzi daitekeen erabiltzen ez diren sakelako mugikorren PCB-enganetik modu eraginkor batean, baina, oraindik hainbat alderdi geratzen dira ikertzeko alternatiba hau eskala handi batean ezarri ahal izateko. Ez dago zalantzarik, hondakin elektronikoen tratamendu jasangarrietan berrikuntza bioteknologikoen legu garrantzitsu bat okupatuko dutela.

Palabras clave

Biorecuperación
Biolixiviación
Cobre
Placas base
Teléfonos en desuso
Gestión sostenible

Índice

MEMORIA.....	1
1. Introducción	1
2. Contexto	1
3. Objetivos y alcance del trabajo	2
4. Beneficios que aporta el trabajo	3
5. Análisis del estado del arte.....	3
5.1. Residuos de equipos eléctricos y electrónicos.....	3
5.2. Medidas y legislación	5
5.3. Los teléfonos móviles como residuo electrónico	8
5.4. Las PCBs de los teléfonos móviles	10
6. Análisis de alternativas.....	13
6.1. Procesos de tratamiento y reciclado de las PCBs.....	13
6.1.1. Preprocesado.....	13
6.1.1.1. Desmontaje o desarme	13
6.1.1.2. Trituración o Conminución.....	13
6.1.1.3. Clasificación de partículas	14
Clasificación según el tamaño de partícula	14
Clasificación según la gravedad.....	14
Clasificación según las propiedades magnéticas.....	15
Clasificación según las propiedades electrostáticas.....	15
6.1.2. Procesado final	16
6.1.2.1. Procesos pirometalúrgicos	16
6.1.2.2. Procesos hidrometalúrgicos	17
6.1.2.3. Procesos de biolixiviado	18
7. Selección/Descripción de la solución propuesta: Biolixiviación o Bioleaching	19
METODOLOGÍA SEGUIDA EN EL DESARROLLO DEL TRABAJO	20
8. Introducción	20
9. Selección de los móviles y extracción de las placas base.....	20
9.1. Móviles disponibles	20

9.2. Desmontaje de piezas y partes de los móviles	20
9.3. Selección de placas base	21
9.4. Procedimiento de trituración de las placas base	22
9.5. Tratamiento adicional para la eliminación de la capa de plástico	24
10. Caracterización inicial no destructiva.....	25
10.1. Análisis de EDREX	25
10.2. Resultados	25
10.3. Conclusiones.....	28
11. Análisis térmico preliminar.....	28
11.1. Material	28
11.2. Procedimiento	29
11.3. Resultados	29
11.4. Conclusiones.....	31
12. Digestión ácida de las placas base trituradas.....	31
12.1. Introducción	31
12.2. Procedimiento	32
12.3. Análisis del contenido metálico por ICP y AAS	34
12.4. Resultados	34
12.5. Conclusiones.....	36
13. Ensayos de biolixiviación o bioleaching.....	36
13.1. Presentación de los microorganismos.....	36
13.2. Medio 9K de crecimiento	37
13.3. Extracción de metales en medio 9K (Fe ²⁺) abiótico.....	38
13.3.1. Procedimiento de extracción en placas base trituradas	38
13.3.2. Resultados	39
13.3.3. Conclusiones.....	39
13.4. Extracción de metales en medio 9K (Fe ²⁺) biótico con bacterias	39
13.4.1. Procedimiento de extracción en placas base trituradas y con placas base enteras	40
13.4.2. Resultados	41
13.4.3. Conclusiones.....	47
14. Diagrama de Gant.....	48
15. Aspectos económicos: Presupuesto.....	53

CONCLUSIONES FINALES	57
BIBLIOGRAFIA	59
ANEXO I	65
ANEXO II	70
ANEXO III	79

Lista de figuras, gráficas y acrónimos

Lista de Tablas:

Tabla 1. Modelos de los TM y las correspondientes PCBs empleadas para obtener la muestra pulverizada de PCBs.

Tabla 2. Resultados y conclusiones parciales del análisis por EDRXF de distintas zonas de una PCB inalterada.

Tabla 3. Resultados y conclusiones parciales del análisis por EDRXF de distintas zonas del polvo de PCBs.

Tabla 4. Resultados numéricos de la pérdida de peso (%) de la muestra pulverizada de PCBs en función de la temperatura (°C).

Tabla 5. Posición y contenido de los recipientes de teflón colocados en el digestor.

Tabla 6. Comparativa del contenido de metales (mg/g) en la PCBs publicados en la bibliografía y los resultados obtenidos en este trabajo.

Tabla 7. Composición de 1 litro del medio de cultivo 9K.

Tabla 8. Resultados de pH, potencial redox y contenido de Fe^{2+} y F^{3+} a lo largo de la experimentación para las muestras de polvo (valores medios).

Tabla 9. Resultados de pH, potencial redox y contenido de Fe^{2+} y F^{3+} a lo largo de la experimentación para las muestras de placa (valores medios).

Tabla 10. Datos para el cálculo de amortizaciones de equipos informáticos y equipos instrumentales.

Tabla 11. Presupuesto desglosado por partidas.

Tabla 12. Resumen del presupuesto.

Lista de Figuras:

Figura 1. Recogida de RAEE en hogares particulares en diferentes estados de la UE expresado en kilogramos per cápita en el año 2015.

Figura 2. Jerarquía de residuos según la Directiva 2008/98 / CE.

Figura 3. Izda: un teléfono móvil completo; centro: constituyentes del teléfono; drcha: PCB de teléfonos móviles.

Figura 4. Placas base de teléfonos móviles en desuso.

Figura 5. Comparativa de la cotización de algunos metales en la bolsa de metales de Londres (LME) a fecha 25/05/2018.

Figura 6. Muestra el desmontaje manual de tres teléfonos móviles diferentes con sus respectivos componentes.

Figura 7. Molino RETSCH SM 2000.

Figura 8. Distribución porcentual del tamaño de partícula de las placas base trituradas tres veces (4, 2 y 0.75 mm).

Figura 9. Muestra triturada con un tamaño > 1.25 mm (izda), entre 1.25 y 0.75 mm (centro) y > 0.75 mm (dcha).

Figura 10. Una PCB (ambas caras) de un móvil Nokia 2100 antes y después del tratamiento con una disolución de NaOH 10 M.

Figura 11. Pérdida de peso (en porcentaje) en función de la temperatura para la muestra en polvo (< 0.75 mm).

Figura 12. Detalle de la colocación de los recipientes de teflón en el carrusel del digestor.

Figura 13. Muestras obtenidas directamente del digestor (1 y 2 son los dos blancos; 3 es una de las muestra) y la serie de disoluciones finales (4).

Figura 14. Trozo de una PCB sin cubierta epoxy empleada en el ensayo.

Figura 15. Trozo de una PCB sin cubierta epoxy empleada en el ensayo.

Figura 16. Variación del potencial redox para la muestra en polvo y la placa.

Figura 17. Evolución de las cantidades de Fe²⁺ y Fe³⁺ a lo largo del ensayo biótico con la muestra de polvo y la placa.

Figura 18. Esquema ilustrativo del proceso de biolixiviación sobre una placa de cobre puro.

Figura 19. Extracción de Cu (%) en la muestra pulverizada y en la muestra placa sin triturar.

Figura 20. Extracción de a- Pb (%) y b- Ni (%) en la muestra pulverizada y en la muestra placa sin triturar.

Figura 21. Placa de un PCB antes y después del ensayo biótico.

Figura 22. Diagrama de Gant. Organización de las tareas realizadas.

Acrónimos:

RAEE → Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos

AEE → Aparatos Eléctricos y Electrónicos

TM → Teléfonos móviles

TFG → Trabajo de Fin de Grado

EEE → Equipos Eléctricos y Electrónicos

RoHS → Restriction of Hazardous Substances

PCB → Printed Circuit Boards

LME → London Metal Exchange

MEMORIA

1. Introducción

En el siglo XXI la humanidad está cada vez más concienciada de la importancia que tiene el hecho de reciclar todo tipo de materiales. Esto no quiere decir que en las últimas décadas no se haya sensibilizado a la sociedad lo suficiente, pero si es cierto que hoy en día las consecuencias en el medio ambiente y la escasez de recursos naturales se están viendo reflejadas más notoriamente. El avance tecnológico en continuo ascenso y la necesidad de la sociedad consumista de disponer de la última tecnología conlleva el almacenamiento de dispositivos que realmente pueden ser reutilizados primero y reciclados una vez queden obsoletos o sin ningún tipo de funcionamiento. Está claro que los métodos y procesos utilizados para el reciclaje son cada vez más nuevos y eficientes, pero aun no es suficiente para poder desarrollar un reciclaje y una recuperación de materiales del todo sostenible. Por ello, el tratamiento por medio de microorganismos es un proceso de futuro prometedor, ya que su utilización no se refleja de forma negativa ni en el medioambiente ni en la sociedad.

Además, es cierto que la investigación de tecnologías inteligentes para la producción de este tipo de dispositivos, los cuales cada vez están hechos de manera más compleja ha ido profundizándose de forma exponencial en las últimas décadas. Por el contrario no ha sido tan extensa la investigación sobre los procesos y métodos que se utilizan para su reciclaje y recuperación, lo que ha llevado a que los procesos de reciclaje y recuperación queden totalmente obsoletos y no permitan una recuperación eficiente de los materiales recuperables de hoy en día. Asimismo, se demuestra que es necesaria una inversión tanto económica como de investigación acerca de los procesos de recuperación de dispositivos eléctricos y electrónicos.

2. Contexto

Este trabajo fin de grado (TFG) se ha realizado en la Escuela de Ingeniería de Bilbao, dentro del departamento de Ingeniería Química y del Medio Ambiente de la Universidad del País Vasco.

El contexto de este trabajo se puede presentar en dos vertientes. Una de ellas se refiere al contexto de actualidad del tema seleccionado, que se centra en la urgente necesidad que tiene la humanidad de generar menos residuos y gestionarlos de manera sostenible para asegurar el futuro de generaciones venideras. La sociedad actual utiliza tecnologías (teléfonos móviles en concreto) que rápidamente entran en desuso y se abandonan, lo que genera un elevadísimo volumen de materiales que se deben gestionar y/o tratar. Los métodos de tratamiento menos agresivos y más sostenibles

son los biológicos (base biotecnológica) que aprovechan los propios recursos que ofrece la naturaleza para paliar la contaminación. Sin embargo, todavía se necesita mucha investigación y desarrollo para cumplir con su objetivo.

Por otro lado, el otro aspecto del contexto de este TFG se refiere a su vertiente investigadora. Este trabajo se ha realizado como una parte introductoria de un proyecto de investigación financiado por el Ministerio de Economía, Industria y Competitividad (agencia estatal de investigación AEI) y el Fondo Europeo de Desarrollo Regional (FEDER). La referencia del proyecto es: CTM2016-77212-P. Su duración es desde el 30/12/2016 hasta el 29/12/2019. Está integrado por investigadores de la Universidad del País Vasco y dirigido por la directora de este TFG.

3. Objetivos y alcance del trabajo

La producción de los aparatos eléctricos y electrónicos en las últimas décadas ha aumentado notablemente en todo el mundo, ya que nuestro estilo de vida y las nuevas tecnologías que usamos requieren de dispositivos cada vez más innovadores e inteligentes, lo que provoca que la vida útil de los aparatos sea cada vez más corta.

Este trabajo tiene como objetivo principal estudiar la recuperación sostenible o biolixiviación del cobre y otros metales que se desechan día a día en las placas base (PCB) de aparatos eléctricos y electrónicos como los teléfonos móviles. Se ha elegido investigar el proceso de biolixiviación, bioleaching o biohidrometalurgia para lograr extraer principalmente el cobre contenido en estas PCBs mediante un proceso facilitado por microorganismos.

Los objetivos parciales son:

- Obtener una caracterización rápida de las PCBs que presentan una gran variabilidad inherente a estos residuos.
- Determinar la mejor propuesta de biolixiviación empleando PCB en polvo o en placa entera.
- Cuantificar la eficacia de bioextracción de cobre principalmente cuando se emplea la bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* en medio muy ácido.
- El alcance final de este TFG es contribuir al conocimiento y desarrollo de una biotecnología prometedora que puede ser usada como “técnica de biominería urbana sostenible, económica y rentable”. Esta técnica se alimenta de residuos (PCBs de teléfonos móviles en este caso) generados principalmente en grandes núcleos urbanos cuyo abandono genera graves consecuencias para la salud humana y los ecosistemas. Los desafíos son importantes, pero los logros finales serán decisivos para conservar los recursos naturales y preservar el planeta.

4. Beneficios que aporta el trabajo

Los métodos de tratamientos de los residuos eléctricos y electrónicos para extraer los metales que más se emplean en la actualidad (pirometalurgia e hidrometalurgia) emplean altas temperaturas, conllevan un gasto energético muy elevado, generan residuos sólidos y líquidos etc. Más recientemente, los tratamientos que aprovechan la actividad de microorganismos para conseguir los mismos objetivos han irrumpido con fuerza a nivel investigador. Estos tratamientos biotecnológicos como el bioleaching, biolixiviación o biohidrometalurgia en el que se centra este TFG aportan beneficios como por ejemplo el bajo consumo energético ya que operan a temperatura ambiente o muy moderada, no requiere grandes cantidades de productos químicos ya que el medio se podría regenerar, evita la emisión de dioxinas y furanos que son comunes en otros procesos más agresivos, son eficaces sobre todo para la extracción del cobre, no requiere grandes inversiones etc.

Este TFG es de carácter investigador/experimental, y su principal aportación se centra en contribuir al conocimiento de un bioproceso cuya implantación futura a gran escala tendría grandes beneficios. Dentro de estos beneficios podríamos mencionar aspectos económicos (recuperación y venta en mercado de valores de metales extraídos de residuos), aspectos medioambientales (se evita la contaminación y el agotamiento de los recursos naturales), aspectos sociales (concienciación sobre la necesidad de consumir y generar menos residuos) y aspectos de seguridad y salud laboral (menos peligrosos para los trabajadores). Aunque todos estos beneficios son muy a largo plazo, este TFG quiere contribuir a que la biorecuperación sostenible de metales de residuos de teléfonos móviles esté cada vez más cerca.

5. Análisis del estado del arte

5.1. Residuos de equipos eléctricos y electrónicos

La producción de equipos eléctricos y electrónicos (EEE) como ordenadores, televisores, sistemas de sonido, refrigeradores y teléfonos móviles (TM) ha aumentado exponencialmente en las últimas décadas debido a su uso generalizado a nivel mundial (Comisión Europea, 2016; Lixandru, 2017). De hecho, se ha convertido en uno de los sectores de mayor crecimiento en la industria manufacturera a nivel global (Ortuño et al., 2013; Hadi et al., 2015; Yildirim et al., 2015).

Pathak et al. (2017) asoció este aumento con el avance tecnológico, el enfoque de marketing extremo y la demanda de este tipo de productos en constante aumento en los últimos treinta años. En relación con la innovación tecnológica, el desarrollo de tecnologías informáticas y de procesamientos más avanzados, rápidos y fiables está haciendo que los viejos dispositivos electrónicos se vuelvan obsoletos en un período de tiempo muy corto. Además, debido al cambio en

el estilo de vida y las aspiraciones de los individuos, junto con los precios más bajos de los productos, los consumidores sienten la necesidad de comprar productos más nuevos y más actuales con rapidez. Por lo tanto, el ciclo de vida del producto ha disminuido de manera que la vida promedio de los ordenadores personales disminuyó de 5 a 3 años entre 1992 y 2005 (Chen et al., 2015a; Holgersson, 2017), mientras que la vida útil de los teléfonos móviles disminuyó de 10 años a entre 9 y 18 meses (Thavalingan et al., 2016; Tan et al., 2017). Esta rápida obsolescencia llevó a autores como Kumar et al. (2017) a sugerir que todos los teléfonos móviles vendidos entre el período 2014-2015 contribuirán al flujo de residuos EEE dentro de 4-5 años, lo que supone una gran cantidad de dispositivos desechados que necesitan un adecuado reciclaje.

Los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) comprenden cualquier tipo de AEE desechado que se haya quedado obsoleto, haya dejado de funcionar o tenga defectos de fabricación (Silvas, 2015). Aunque los desechos electrónicos constituyen solo el 5% (hasta el 8% en las economías desarrolladas) del total de residuos municipales (Chen et al., 2015b), se espera que aumente a un ritmo exponencial en los países desarrollados durante las próximas décadas. Se estima que en el año 2014 se generaron alrededor de 42 Mt (millones de toneladas métricas) de desechos electrónicos a nivel mundial y se espera que esta cifra aumente a alrededor de 50 Mt en 2018 (Baldé et al., 2015). Por lo tanto, la generación de desechos electrónicos es 2-3 veces más rápida que otros desechos municipales, lo que significa que se encuentra entre los residuos peligrosos de mayor producción y de más rápido crecimiento en términos globales (Jadhao et al., 2016). De hecho, la tasa de generación de desechos electrónicos aumenta en un 10% cada año (Sakunda, 2012). Los EE. UU., China, Japón, Alemania y Rusia fueron los mayores países generadores de e-waste en 2012. Los EE. UU., Australia y el Reino Unido tuvieron la mayor producción de desechos electrónicos per cápita en 2012 (Kaya, 2016).

La rápida generación y la adecuada gestión de los AEE desechados se ha convertido en una de las principales preocupaciones ambientales en los países desarrollados (Jadhao et al., 2016; Holgersson et al., 2017). Es conocido que los componentes de los RAEE generan graves efectos tanto para la salud del ser humano como para el medio ambiente (Ortuño, 2013; Hira et al., 2018). Según Jadhao et al. (2016), el vertido incontrolado y el manejo inadecuado de residuos de AEE es una de las principales causas del deterioro ambiental debido a la cantidad excesiva de metales pesados liberados al suelo, al agua y al aire, aparte de las emisiones de gases de efecto invernadero. Además, la falta de precauciones de seguridad y el uso de metodologías inadecuadas (algunas de ellas primitivas) para la extracción de metales valiosos de RAEE durante su reciclaje, pueden causar graves enfermedades como cáncer, problemas de salud mental y trastornos del desarrollo neurológico, especialmente para los trabajadores en el sector (Kumar y Li 2017).

5.2. Medidas y legislación

Para reducir las consecuencias desfavorables previamente mencionadas que implican los RAEE, se han implementado diversas medidas en todo el mundo para la prevención, reducción y recuperación de los desechos electrónicos.

En lo que respecta a Europa, la Unión Europea (UE) ha promulgado diferentes leyes y reglamentos para mitigar los problemas creados durante la generación, recolección, recuperación y reciclaje de los elementos RAEE. Así, la Directiva 2002/96 / EC, también conocida como Directiva RAEE, se puso en vigor en Febrero de 2003 y tenía como objetivo reducir la generación de estos residuos como primera prioridad, y además mejorar la reutilización, el reciclaje y otras formas de recuperación de desechos electrónicos mediante planes de recolección en los que los consumidores devolvieron sus RAEE de forma gratuita. Estos planes también tenían la intención de aumentar la reutilización posterior de este tipo de desechos.

En Diciembre de 2008, la UE propuso la modificación de esta primera Directiva (2002/96 / CE) para hacer frente al flujo de residuos en crecimiento exponencial. La nueva Directiva modificada (Directiva 2012/19 / UE) se aprobó el 13 de agosto de 2012 y entró en vigor dos años más tarde. En ella, la UE especificó ciertos mínimos para el índice de recolección de RAEE que deberían aumentar progresivamente en los años siguientes. Así, hasta diciembre de 2015, la tasa de recolección media de RAEE por persona debía ser de al menos 4 kg en hogares particulares. En 2016, la tasa mínima de recogida debía alcanzar el 45% del peso medio de todos los AEE que se hayan introducido en el Estado miembro en los tres años anteriores, y para el año 2019, el índice mínimo de recogida debe alcanzar el 65% de todos los AEE nuevos vendidos en el Estado miembro en los últimos tres años o, en su defecto, el 85% de los RAEE generados en el territorio de ese Estado (Kumar et al., 2017; Tesfaye et al., 2017). La Figura 1 muestra la información sobre la recolección de RAEE en diferentes estados de la UE de hogares per cápita en el año 2015. Como se muestra, la mayoría de los países de la UE logran el objetivo impuesto por la Directiva.

El 18 de Abril de 2017, la Comisión Europea decidió reconfigurar ciertas secciones de la Directiva anteriormente mencionada para avanzar positivamente y mejorar algunos aspectos basados en los RAEE. Además, la Comisión aplicó el Reglamento 2017/699, que establece un método estándar para calcular el peso de los AEE comercializados en cada Estado miembro y una metodología común para calcular la cantidad aproximada de peso de los RAEE.

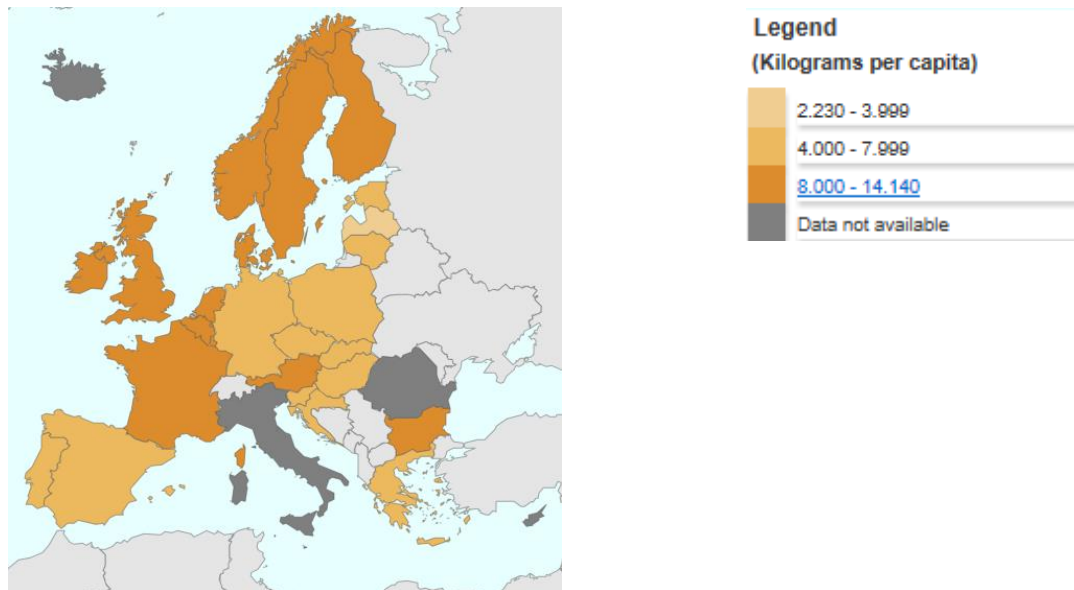


Figura 1. Recogida de RAEE en hogares particulares en diferentes estados de la UE expresado en kilogramos per cápita en el año 2015. Eurostat.

Con respecto al impacto medioambiental de los desechos electrónicos, la UE intentó limitar el uso de sustancias peligrosas en AEE mediante la promulgación de la Directiva RoHS 2002/95 / EC que entró en vigor en febrero de 2003 (Kumar et al., 2017). Esta legislación trata la restricción del uso de sustancias peligrosas que se presentan en la mayoría de EEE (plomo, mercurio, cadmio y cromo hexavalente y retardantes de llama, tales como, bifenilos polibromados (PBB) o éteres de difenilo polibromados (PBDE)), que necesitan ser sustituidos por alternativas más seguras. Contribuyendo a la protección de la salud humana y el medio ambiente, en 2011 y 2012, se reformuló la regulación RoHS para hacer frente al creciente flujo de residuos de AEE junto con las revisiones de la Directiva antes mencionada.

Además de las regulaciones legales, y con respecto a la generación general de desechos, la comúnmente conocida pirámide de jerarquía de residuos (Figura 2) le da la máxima prioridad a la prevención y reducción de la generación de residuos. Si se genera, da prioridad a los métodos directos de reutilización y reciclaje (Directiva 2008/98 / CE, Willians, 2015; Corvellec, 2016; Jadhao et al., 2016). Reducir las políticas implica cualquier esfuerzo por evitar el consumo innecesario de bienes o energía para un impacto menor en el medioambiente, mientras que la reutilización implica dar un segundo uso tanto al objeto como a los materiales con los que se forma, ya sea reparándolo o utilizándolo para otros usos. Finalmente, la estrategia de reciclaje consiste en rescatar un material que ya no es útil en absoluto, pero que podría convertirse en un nuevo producto, reincorporando la materia prima en los ciclos de los materiales para ahorrar en costos de energía sin aumentar el volumen de residuos (Shuanggui et al., 2011; Fercoq et al., 2016).

Según la idea de la jerarquía de residuos, se debe mencionar la regla de las 3R: Reducir, Reutilizar y Reciclar. Esta propuesta fue lanzada por la organización ecologista Greenpeace en 2004. Sin embargo, no se puso en funcionamiento hasta 2005, justo después de una asamblea en la que tomaron parte más de 20 países. Esta política internacionalmente aceptada para la práctica de gestión de residuos se propuso inicialmente para resolver la gestión de residuos sólidos. De esta forma, su principal objetivo fue promover diferentes alternativas y / o estrategias para el manejo controlado de los residuos, buscando una mejor sostenibilidad con el medio ambiente y dando preferencia a la reducción del volumen de residuos generados. De hecho, se mueve hacia arriba en la jerarquía de gestión de residuos.

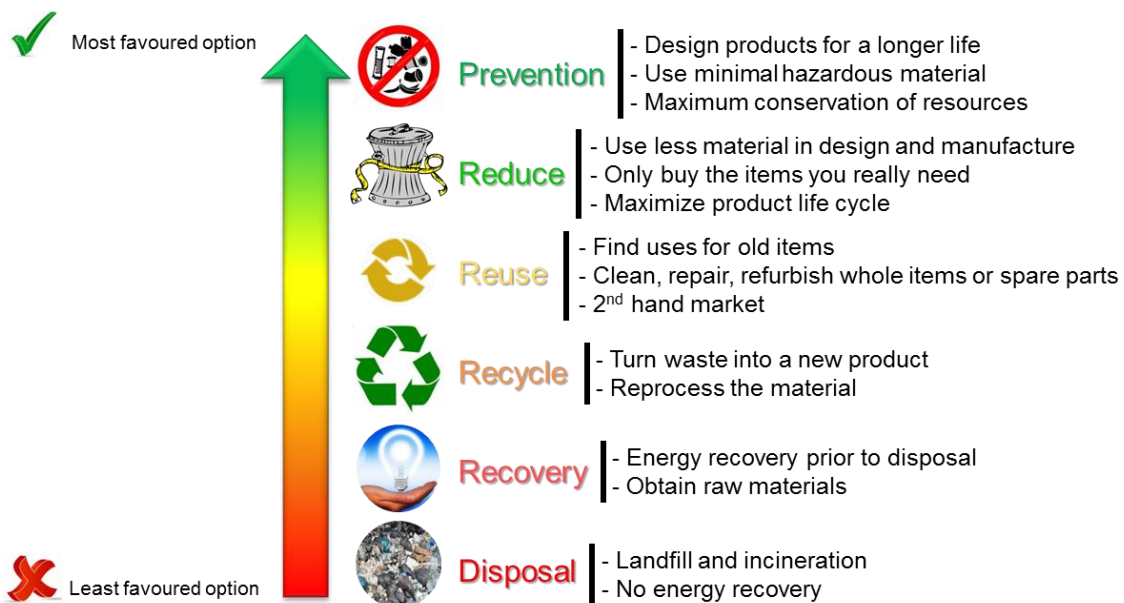


Figura 2. Jerarquía de residuos según la Directiva 2008/98 / CE.

Después de la introducción del concepto de Desarrollo Sostenible, definido como "el desarrollo que satisface las necesidades de la generación actual sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades", la sociedad se ha dado cuenta de que muchos hábitos y prácticas tienen un impacto directo en nuestra vida diaria (Fercoq et al., 2016; Berchin et al., 2018). En consonancia con este concepto de desarrollo sostenible, la estrategia 3R pronto se volvió obsoleta en ciertos campos, y por lo tanto, se incrementó la norma hasta la regla de 5R (Gharfalkar et al., 2015). Este nuevo concepto amplía el término del 3R al agregar la Reparación y Recuperación de los elementos y materiales como un factor clave. La reparación es una fase del proceso en la que una vez que se reduce el consumo, el consumidor tiene la opción de reparar el objeto antes de reemplazarlo por otro objeto nuevo. Además, este proceso también considera la recuperación, que intenta reutilizar los componentes de cualquier objeto o dispositivo para su

posterior utilización en otros objetos, como los metales, que se pueden separar de AEE para su posterior reutilización.

El método de consumo real es un modelo lineal y tradicional que consiste en extraer, producir, usar, verter material y, por lo tanto, está muy lejos de los ideales antes mencionados. Este método de economía convencional del sistema moderno es bastante insostenible, ya que causa el agotamiento de fuentes naturales no renovables, aumenta notablemente la generación de desechos y minimiza el potencial de reutilización de productos y recuperación de materiales. Sin embargo, en un futuro cercano, se va a considerar un nuevo modelo de flujo de energía del sistema económico: la llamada Economía Circular (EC), que apunta a diseñar procesos y productos que minimicen el impacto ambiental y social negativo (de Jesus et al., 2017). La EC es un sistema industrial que se centra en una economía de regeneración permanente. También reemplaza el concepto de 'fin de vida', promueve el uso de energías renovables y descarta el uso de químicos tóxicos para evitar dañar la reutilización (Lazarevic y Valve, 2017). Esta idea puede aprovechar las oportunidades de negocios potenciales para lograr más bucles circulares de material en fabricación y producción y describir cómo podrían definirse las posibles rutas de recuperación, mediante bucles de reutilización, restauración y renovabilidad, donde los residuos son residuales o se convierten en una entrada para otros procesos de recuperación (Singh y Ordoñez, 2016; de Jesús et al., 2017).

5.3. Los teléfonos móviles como residuo electrónico

Entre los diferentes tipos de desechos electrónicos, los teléfonos móviles (TM), cuya comercialización empezó en el año 1973, son uno de los más importantes (Petter et al., 2014; Hira et al., 2017). Se ha estimado que alrededor de 100 millones de teléfonos se desechan anualmente en el mundo. Suponiendo que la masa promedio de un teléfono móvil es de alrededor de 100 g, se puede concluir que alrededor de 10 millones de kilogramos de este tipo de dispositivos se descartan anualmente en el mundo debido a un mal funcionamiento u obsolescencia (Kasper et al., 2011; Yamane et al., 2011). Como se mencionó en la sección anterior, la vida promedio del teléfono móvil es aproximadamente de un año, pero como la mayoría de los consumidores actualizan su TM usado antes de este período, la vida útil resulta todavía aún más reducida. A pesar de la alta tasa de producción de desechos, los TM tienen un alto potencial de reutilización porque aproximadamente el 65% y el 80% de los materiales en un móvil se pueden reutilizar o reciclar (Moltó et al., 2011). Sin embargo, en USA en el año 2010, solamente se recicló el 11% (Kaya, 2016).

A parte del impacto y limitaciones de las tecnologías de reciclado que se explicarán más adelante, los bajos datos de reciclado se atribuyen a la falta de conocimiento de los consumidores sobre las oportunidades y ventajas del reciclado de un aparato relativamente pequeño, la desconfianza ante la posible divulgación de información almacenada en el dispositivo, y la falta de incentivo económico

para su depósito en lugares de gestión. Todo ello conlleva que muchos de los teléfonos en desuso quedan almacenados en las casas particulares (Bian et al., 2016). De hecho, se ha estimado que cada año más del 40% de los teléfonos móviles se quedan en casa sin ningún tipo de uso, lo que significa que estos dispositivos permanecen hibernando en hogares privados, y por lo tanto no se recogen ni se reciclan (Sugiyama, 2016).

Los TM son dispositivos electrónicos complejos que generalmente constan de las siguientes partes principales: un marco polimérico, un circuito electrónico (conocido como placa de circuito impreso o PCB), una pantalla de cristal líquido, una batería, un teclado y una antena (Figura 3). Los TM también pueden contener otros tipos de accesorios, como cámaras de video o auriculares (Kasper et al., 2011). La composición promedio en peso del TM estándar es de aproximadamente 50% plásticos, 15% vidrio y cerámica, 15% metales y el resto otros materiales (Moltó et al., 2011; Senthil Velmurugan, 2016; Tesfaye et al., 2017).

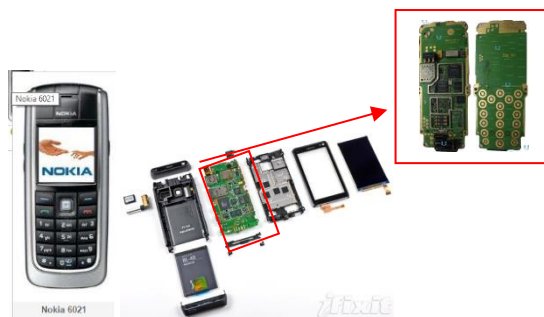


Figura 3. Izda: un teléfono móvil completo; centro: componentes del teléfono; drcha: PCB de teléfonos móviles.

Un teléfono móvil contiene al menos 40 elementos diferentes, incluidos los metales de uso general como el hierro (Fe), aluminio (Al), cobre (Cu), níquel (Ni) y estaño (Sn); otros metales no tan habituales como cobalto (Co), indio (In) y antimonio (Sb); metales preciosos tales como oro (Au), plata (Ag), platino (Pt) y paladio (Pd); y finalmente metales tóxicos y peligrosos como arsénico (As), plomo (Pb), cadmio (Cd) (Kaya, 2016). Por ejemplo, 41 smart phones contienen en total 1 gramo de oro (Kaya, 2016).

La placa de circuito impreso (PCB) es un componente principal en muchos AEE, tales como: computadoras, tablets, lavadoras, impresoras y televisores. La PCB se define como la base de la placa o la plataforma sobre la que se montan componentes microelectrónicos como chips semiconductores y capacitadores. Se usan como soporte de los componentes electrónicos y como

base para conectarlos usando pathways conductivos, tracks o integradores de señal insertados desde las láminas de cobre (Hadi et al., 2015). Se estima que las PCBs comprenden aproximadamente el 6% de todos los RAEE, que representan más de 500000 toneladas de PCB generados en la UE por año (Ortuño, 2013). Es de destacar que los PCB causan el 59% del impacto ambiental de los teléfonos móviles una vez que son desechados sin control (Boks et al., 2000). No obstante, el reciclado de los PCB puede resultar especialmente complicado, debido a la gran variedad de componentes.

5.4. Las PCBs de los teléfonos móviles

En los aparatos eléctricos y electrónicos se emplean dos tipos de PCBs denominados, FR-2 y FR-4. El último es el que se usa comúnmente en dispositivos pequeños como teléfonos móviles y, aunque hay una inmensa variedad de modelos, los más básicos tienen dos caras; una de ellas es simple y contiene los conectores táctiles entre otros (círculos del teclado), y la otra cara es más compleja y contiene los elementos importantes del dispositivo: ranuras de memoria (microchips soldados), conectores internos y externos etc (Figura 4). En cuanto al tipo de materiales empleados, se pueden distinguir dos fracciones: la metálica y la no metálica. En el primer caso, los componentes principales son la fibra de vidrio (inorgánica), la resina epoxy (orgánica) y los retardantes de llama bromados (órganobromados, que de momento predominan sobre los fosforados o nitrogenados) (Loyo et al., 2015, Hadi et al., 2015). En la fracción metálica se incluyen una capa o multicapa de Cu, soldadura de plomo, soldadura de estaño, y otros (níquel, hierro, sílice, plomo, cobalto, aluminio, oro, níquel, cobalto, indio, antimonio, cadmio, talio, mercurio y otros) (Yamane et al., 2011). La separación de ambas fracciones se realiza triturando primero la placa y luego pasando el pulverizado por una mesa de separación gravimétrica o desnimétrica donde se obtiene además de las fracciones separadas una mezcla mixta de ambas que se vuelve a pasar por la mesa y se puede ayudar con chorros de agua (Loyo et al., 2015).

Dentro de la fracción metálica y en lo que se refiere al cobre, este metal tiene múltiples funciones dentro del móvil como conector y conductor eléctrico. No es precisamente el más valioso de los metales, pero sí el más abundante en los PCBs de los TM. Su precio ha subido un 30% en el año 2017 y la cotización actual a fecha 25/05/2018 en la Bolsa de Metales de Londres (LME) es 5,91 €/kg (6,89 \$/kg) (Figura 5). Supone el 10% del peso de un móvil estándar y hasta el 15% en algunos modelos. Su uso está aumentando en los TM y disminuyendo en las PCB de los ordenadores.



Figura 4. Placas base de teléfonos móviles en desuso.

La plata es un metal precioso que tiene importantes propiedades conductoras de electricidad. Su proporción en los móviles no es muy grande, pues se necesitaría dos toneladas de móviles usados para conseguir obtener un kilo de plata, pero su precio en el LME es 516,73€/kg (25/05/2018). Por su lado, el oro, al igual que la plata, se usa en los móviles debido a su altísima resistencia a la corrosión, su ductilidad o capacidad de deformarse sin romperse, su baja resistencia eléctrica y su elevada conductividad térmica. Su precio en el LME es 38530€/kg (25/05/2018). De una tonelada de móviles antiguos se pueden extraer hasta 150 gramos de oro, frente a los 5 gramos que se obtienen de una tonelada de mineral en una mina de oro. Además, se ha estimado que 7% del oro del mundo se encuentran en los residuos eléctricos como teléfonos, televisores y ordenadores.

Otro elementos como el platino, que se considera semi-precioso, se usa en los condensadores de la placa base y en el procesador. El plomo y estaño se emplean en soldaduras y sus precios en el LME son 2,46 y 20,45 €/kg respectivamente (25/05/2018).

Uno de los elementos más controvertidos que se emplean en los TM es el talio. La controversia se debe a que se extrae de un mineral metálico negro denominado coltán. El coltan, cuyo nombre proviene de la contracción de columbita y tantalita, esta formado por estos dos minerales. El primero contiene niobio y hierro y el segundo talio, siendo este último el verdaderamente interesante para la industria tecnológica. Es decir, que el coltán será más valioso cuanto más contenido en tantalio tenga. Se trata de un mineral realmente escaso y cuyo 80% de reservas se encuentran situadas en la República del Congo. En un móvil podemos encontrar tantalio en el procesador protegiendo los transmisores y la circuitería, además de en la batería y lentes.

Dentro de la fracción no metálica de los PCBs se puede destacar la fibra de vidrio y las resinas epoxy que se emplean en las placas F-4. Aproximadamente entre el 67-78% en peso de esta fracción es fibra de vidrio, y prácticamente el resto, exceptuando una pequeña cantidad, es resina epoxy (que generalmente es de color verde). Esta última se usa en el encapsulado de los circuitos integrados y

los transistores, y sobre todo en el pegado de las capas de cobre en las PCBs y forman parte de la máscara antisoldante de los mismos. El reciclado de esta fracción no metálica no ha recibido mucha atención debido a que la recuperación de sus componentes no constituye un beneficio altamente económico como lo es el reciclaje de la fracción metálica (Loyo et al., 2015).

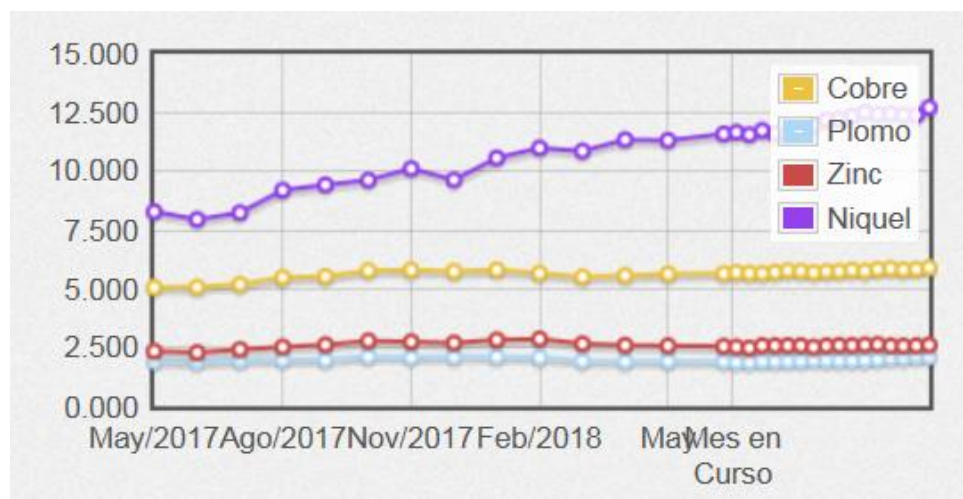


Figura 5. Comparativa de la cotización (en euros) de algunos metales en la bolsa de metales de Londres (LME) a fecha 25/05/2018 (Lyrsa, 2018).

Las fuentes naturales de los metales preciosos contenidos en los PCB son limitadas, por lo que su recuperación es crucial para reducir la sobreexplotación de los recursos naturales y aumentar los beneficios monetarios, al tiempo que disminuye el impacto ambiental (Petter et al., 2014; Tan et al., 2017). De hecho, recuperar los metales preciosos de los desechos electrónicos es mucho más beneficioso que extraerlos directamente de la mina (donde se encuentran en menor concentración), y ya se está empleando el término "minería urbana" para designar estos recursos que se acumulan en los residuos de las ciudades donde el consumo generalizado es mayor. Incluso, se ha designado a los PCBs como "minerales artificiales" (Jagannath et al., 2017).

Por lo tanto, la opción de recuperación y reciclado eficiente de los compuestos/elementos de PCBs debería que ser una prioridad sobre la opción de deposición y los tratamientos térmicos. Vale la pena mencionar que la creciente concienciación sobre la protección del medio ambiente y la posibilidad de recuperar tanto los metales preciosos como los componentes reciclables de los PCBs han dado lugar a una legislación ambiental más estricta y a un mayor interés de la industria. Sin embargo, aunque se ha avanzado mucho, todavía es necesario desarrollar e investigar en tecnologías sostenibles que permitan la extracción eficaz y rentable de estos recursos.

6. Análisis de alternativas

6.1. Procesos de tratamiento y reciclado de las PCBs

En base a la necesidad de tratamiento de las PCBs explicado anteriormente, en este apartado se presentan las alternativas de los procesos de tratamiento y reciclado que se emplean actualmente. Estos procesos se pueden dividir en dos grandes grupos (Kumar et al., 2017):

- Preprocesado, que incluye el desmontaje, trituración y separación físico-mecánica, principalmente.
- Procesado final, que incluye los tratamientos propiamente dichos (hidrometalúrgicos, pirometalúrgicos y biotratamientos).

6.1.1. Preprocesado

La primera etapa en cualquier proceso de tratamiento aplicado a los TM o a cualquier RAEE tiene como objetivo "preparar" la pieza de desecho para tratamientos posteriores. En consecuencia, los procesos de pretratamiento se consideran uno de los pasos más importantes en la cadena de reciclaje, ya que la eficiencia de los procesos de recuperación depende en gran medida de la forma en que se hayan realizado. En general, estos procesos previos físico-mecánicos consisten en los siguientes pasos:

- 1) separación de diferentes componentes de TM (desmontaje),
- 2) reducción del tamaño de partícula por trituración, y
- 3) clasificación de partículas (por tamaño, por gravedad, y clasificación magnética y electrostática).

6.1.1.1. Desmontaje o desarme

El primer paso consiste en el desmontaje manual o automático de los componentes principales del dispositivo. Algunos de los componentes más comunes son la pantalla LCD, las carcasas, tornillería, la batería de litio y las placas de circuitos (PCB). A continuación se describirá el proceso aplicado a las PCBs.

6.1.1.2. Trituración o Conminución

Este paso del proceso consiste en disminuir el tamaño de las partículas del material para su posterior procesamiento. Los equipos utilizados generalmente son trituradores de metal, molinos de martillos o bolas y molinos de cuchillas. Inicialmente, la molienda puede llevarse a cabo en un molino de martillos para triturar una partícula más gruesa (tamaño de partícula <10 mm), y posteriormente utilizar un molino de cuchillas o bolas para moler el material en partículas más finas (Kasper et al., 2011).

Las placas de circuito impreso (PCBs) son multicapa y las capas de cobre están entre las capas de resina, lo que dificulta la liberación del metal (Yamane et al., 2011). El método de trituración con molinos, de acuerdo con Tuncuk et al. (2012), permite la liberación completa de cobre si se llega a tamaños de partículas menores de 2 mm, ya que en el caso de partículas más grandes puede ocurrir la encapsulación de cobre en otras piezas o componentes (Silvas et al., 2015), y por lo tanto la liberación de cobre no sería completa.

El problema principal de esta etapa es la pérdida de material que puede llegar hasta el 40%, el elevado consumo de energía y la formación de polvo metálico o no metálico que puede resultar peligroso para la salud (Kumar et al., 2017).

6.1.1.3. Clasificación de partículas

La clasificación de las partículas se puede hacer de maneras diferentes:

- Según el tamaño de partícula
- Según la gravedad de las partículas
- Según las propiedades magnéticas
- Según las propiedades electrostáticas

Clasificación según el tamaño de partícula

La separación por tamaño se realiza empleando tamices con luz de malla variable. Esto permite establecer la distribución granulométrica de la muestra molida y valorar la eficacia del paso de trituración anterior en relación a los requerimientos de los tratamientos posteriores.

Clasificación según la gravedad

La separación gravitacional se basa en el hecho de que todos los materiales y elementos tienen diferentes densidades específicas (sobre todo los metálicos en relación a los no metálicos o plásticos). Por lo tanto, estos métodos se utilizan para diferenciar y clasificar materiales de diferentes densidades. Además de la diferencia de densidad, la diferencia de tamaño también influye en la separación por gravedad (Kaya, 2016).

Para llevar a cabo dicha clasificación se emplean las mesas de separación gravimétrica o densimétrica de flujo de agua o aire (Veit et al., 2014, Kumar et al., 2017). La mezcla a separar es alimentada sobre una bandeja inclinada que es accionada con un movimiento elíptico vibrante y que es atravesado por una corriente de aire ascendente. La capa de materiales es fluidificada y progresivamente van separándose verticalmente las partículas según sus densidades. Las partículas más pesadas se desplazan hasta la parte inferior del lecho fluidificado, toman contacto con la bandeja y son transportados por el movimiento vibrante, remontando la pendiente hacia la salida más elevada. Las

ligeras son fluidificadas, se ponen en suspensión y se deslizan hacia la parte más baja de la bandeja, ayudados por el reparto del flujo del aire. El movimiento vibrante de la bandeja es de forma elíptica generado por un eje excéntrico. Este tipo de movimiento mejora la disgregación de las partículas en el proceso de fluidificación, aumentando la eficacia de separación.

Clasificación según las propiedades magnéticas

Este proceso mecánico se utiliza para diferenciar metales ferrosos y no ferrosos. Para esto, generalmente se usan separadores magnéticos como el de cinta cruzada que separa las partículas ferromagnéticas (que contienen Fe, Co y Ni, por ejemplo) que se adhieren al cinturón y los metales no ferrosos.

La fracción magnética de los PCBs representa el 18% en peso, pero los metales magnéticos como el hierro o el níquel que suelen estar presentes en los componentes acoplados a la superficie de los PCBs pueden quedar atrapados tras la trituración junto con el cobre que no es ferromagnético y la resina epoxi o fibra de vidrio. Por lo tanto, la separación puede no ser muy eficaz (Yamane et al., 2011; Hadi et al., 2015).

Clasificación según las propiedades electrostáticas

Si se ha podido realizar la separación de la fracción ferrosa por el método anterior, las fracciones no ferrosas se separan mediante un separador electrostático para diferenciar los materiales conductores (cobre y aluminio) y los materiales no conductores (polímeros, cerámicas y otros) (Kasper et al., 2011). También se puede mencionar que la concentración de metales conductores en estas placas es del 50% en peso de todos los materiales que se pueden encontrar en los PCBs (Yamane et al., 2011).

La eficacia de separación electrostática depende de la polaridad y la cantidad de carga adquirida por las partículas que se van a separar. Por un lado, existe la inducción o la corona que permite separar con éxito las partículas mezcladas que tienen una gran diferencia en conductividades. Por otro lado, existe también la carga de Tribo-electricidad o contacto, la cual es muy útil para separar materiales que tienen conductividades similares y finalmente existe la separación de corriente Eddy, que consiste en fuerzas de deflexión gravitacional, centrífuga, friccional y magnética. Esta última tecnología de separación es capaz de separar Al, Cu, chatarra de metales no ferrosos, vidrios rotos... etc., mientras que el método Corona-electrostático es el proceso de separación más efectivo para fracciones metálicas y no metálicas. Además, se puede decir que es una tecnología muy respetuosa con el medio ambiente, ya que apenas produce emisiones de gases contaminantes o aguas residuales.

Además, se ha demostrado a niveles industriales que el tamaño ideal para una separación eficiente es de 0.6-1.2 mm de partículas (Kaya, 2016).

6.1.2. Procesado final

Tras la preparación de la muestra, los métodos que se emplean para la recuperación de los metales son:

- Procesos pirometalúrgicos
- Procesos hidrometalúrgicos
- Procesos de biolixiviado

Los procesos pirometalúrgicos se basan básicamente en fundir los metales a través del calor y se ha convertido en un proceso tradicional para recuperar metales preciosos de los desechos electrónicos en las últimas tres décadas. Los procesos hidrometalúrgicos se basan en la extracción y recuperación de metales a partir de minerales o residuos usando soluciones líquidas, acuosas y orgánicas (Kaya, 2016; Zhang et Xu, 2016). Los procesos de biolixiviación son menos agresivos que los anteriores y emplean microorganismos para la extracción de los metales. A continuación se detallan estos procesos.

6.1.2.1. Procesos pirometalúrgicos

El proceso pirometalúrgico consiste en la fusión de los materiales en un horno de alta temperatura para obtener una mezcla de metales que se deben purificar posteriormente (Kumar et al., 2017). Además de ser el método más utilizado para la recuperación de metales con un 70% de PCBs tratados en hornos de fundiciones (Kaya, 2016), en los últimos años este proceso también se ha mejorado significativamente en términos de tecnologías de reciclaje y tratamiento de contaminantes. El proceso pirometalúrgico implica un tratamiento térmico que incluye la incineración, fundición, escorificación, sinterización, fusión y reacción en una fase gaseosa que se desempeña en un entorno de alta temperatura controlado para recuperar metales no ferrosos y preciosos de los desechos electrónicos (Anshu y Subrata, 2017). Se utiliza principalmente para recuperar cobre, oro, plata y paladio; de hecho, hay metales como el hierro y el aluminio que generalmente se oxidan y pasan a la escoria (Kumar et al., 2017).

Básicamente en este proceso, los desechos electrónicos que contienen metales se tratan en un horno de alta temperatura u horno de arco de plasma, donde se emplean agentes reductores como el carbón (Anshu y Subrata, 2017). En la mayoría de los casos, el proceso de fusión es el proceso más importante de la tecnología pirometalúrgica. Los dos procesos de fundición más importantes y aplicados incluyen la fundición instantánea y la fundición en baño. La fundición instantánea utiliza oxígeno para promover las condiciones autógenas, mientras que la fundición en baño depende de los

pasos de tostación y fusión, y la reacción se produce en un baño fundido que contiene tanto fundidos como fases de escoria. El siguiente paso es el proceso de conversión; de hecho, en los convertidores de cobre insulfla aire por las boquillas. El último procedimiento es el refinado con el objetivo de obtener cobre de alta pureza en hornos rotativos (Zhang et Xu, 2016).

Las principales ventajas de este proceso son que al emplear temperaturas altas, la reacción es más rápida y, por lo tanto, la separación de los metales es más fácil. En contraste, los principales problemas de este método son el alto requerimiento de energía debido a las dificultades planteadas por la separación de metales muy puros durante el proceso de fusión, la generación de dioxinas, furanos y metales volátiles que causan problemas ambientales y de salud y seguridad pública (Kumar et al., 2017, Anshu et Subrata, 2017). No sirve para recuperar la fracción no metálica, el hierro y aluminio se pierden en la escoria y el producto resultante contiene impurezas.

6.1.2.2. Procesos hidrometalúrgicos

Los procesos hidrometalúrgicos se basan en la extracción y recuperación de metales a partir de minerales o residuos usando soluciones líquidas, acuosas y orgánicas. Los agentes extractores son muy variados (ácido sulfúrico, ácido nítrico, ácido clorhídrico, amoníaco, etc). El objetivo es obtener una disolución concentrada en uno o varios metales de interés (presentes en forma iónica), que presente unas características adecuadas para la etapa posterior de separación o extracción de esos metales de la disolución. Para esta etapa se utiliza, en general, una extracción con un solvente especial que debe ser orgánico, de modo que cuando se pone en contacto con la fase acuosa, extraiga inmediatamente el metal (cobre por ejemplo) y forme una fase insoluble en la solución, como si fuera agua y aceite. De esta forma, el metal queda unido a una fase orgánica, libre del resto de los metales. Cuando el metal se encuentra en la fase orgánica, ahora se hace necesario pasarlo a una fase acuosa de modo que pueda seguir hacia el proceso de refinado. Esta etapa de separación también se puede hacer mediante intercambio iónico o absorción. De hecho, este último método recibe cada vez más atención de los investigadores debido a sus ventajas de alta recuperación, corto tiempo de extracción, bajo costo y bajo consumo de solventes orgánicos en la extracción líquido-líquido (Iannicelli-Zubiani et al., 2017; Tesfaye et al., 2017). Finalmente, las soluciones se someten a un proceso de electrolisis o electrorrefino o a procesos de reducción química para la recuperación y purificación de los metales de interés (Cui et Zhang, 2008, Kumar et al., 2017).

El punto fuerte de la hidrometalurgia radica en la gran variedad de técnicas y combinaciones que pueden ser usadas para separar metales una vez que han sido disueltos a la forma de iones en solución acuosa. Esta tecnología se emplea para la extracción de metales como el cobre, níquel, vanadio, cromo y uranio, entre otros. Normalmente opera a temperaturas bajas (en el rango de 25 a 250 °C) y las presiones de operación pueden variar de unos pocos kPa (kilopascales) (vacío) hasta

presiones tan altas como 5000 kPa. Es un proceso de bajo consumo de energía y no genera residuos de combustión que lo que reduce el riesgo de emisiones altamente tóxicas y contaminantes. Además, la tecnología hidrometalúrgica en comparación con los procesos pirometalúrgicos es más fácilmente controlable y predecible. (Kumar et al., 2017; Iannicelli-Zubiani et al., 2017).

Por otro lado, las mayores desventajas son el consumo de grandes cantidades de productos químicos y, por lo tanto, genera una gran cantidad de aguas residuales y lodos que deben gestionarse adecuadamente. Además, el proceso requiere muchos pasos que ralentizan el proceso.

6.1.2.3. Procesos de biolixiviado

Dentro de los procesos de extracción generales (a parte de los procesos industriales hidrometalúrgicos ya descritos en el apartado anterior), los procesos de biolixiviación aplicados a residuos industriales son más recientes y han evolucionado dentro del área de la biotecnología. La tecnología de la biolixiviación (también llamada bioleaching o biohidrometalurgia) aprovecha la capacidad natural de algunos microorganismos y sus productos metabólicos para extraer de metales de interés de residuos como catalizadores agotados y residuos tecnológicos (incluyendo PCBs), mediante operaciones de ingeniería.

El proceso puede realizarse de manera directa (direct leaching), de forma que la extracción se lleva a cabo en presencia de los microorganismos en un paso (inoculando los microorganismos en el medio con el residuo a tratar) o en dos pasos (añadiendo el residuo cuando los metabolitos microbianos ya se han formado).

El proceso indirecto (indirect or spent medium leaching) consta de dos pasos tal que los metabolitos generados por los microorganismos se recogen y se usan para la extracción de los metales del residuo en otro medio pero ahora en ausencia de microorganismos. El método directo se emplea mucho más que el indirecto (Marra et al., 2018).

Es una tecnología respetuosa con el medio ambiente, de bajo costo y bajo gasto energético. Opera a temperaturas moderadas, los subproductos generados no son altamente contaminantes por lo que no requieren tratamiento posterior costoso. Aunque la viabilidad de esta técnica está demostrada, su aplicación en la práctica debe afrontar muchos retos como por ejemplo la toxicidad de los otros componentes de los residuos a tratar, las reacciones secundarias que obstaculizan el proceso y el escalado del proceso (Kaya, 2016).

7. Selección/Descripción de la solución propuesta: Biolixiviación o Bioleaching

En este trabajo se ha planteado la necesidad de tratar los PCBs de los teléfonos móviles en desuso debido al impacto medioambiental que producen y su elevada velocidad de generación. Dentro de las tecnologías de tratamiento posibles (presentadas en apartados anteriores) se ha seleccionado la biolixiviación o bioleaching (biohidrometalurgia) por ser una técnica sostenible en fase de desarrollo y futuro prometedor. En los últimos años (2009-2018) se han publicado un número creciente de artículos de investigación sobre biolixiviación de residuos eléctricos y electrónicos, siendo los países pioneros en este campo Holanda, Australia, India y Finlandia.

El empleo de microorganismos para fines productivos comenzó hace siglos con la biominería, pero, en las últimas décadas, el vertiginoso avance de la biotecnología en muchos campos ha impulsado el aprovechamiento de la actividad bacteriana en actividades dentro de las cuales está el reciclado sostenible de PCBs. Sin embargo, es de destacar los restos o desafíos a los que se enfrenta esta tecnología antes de que sea posible su implantación industrial: (Valik, et al., 2017):

- La adecuada selección de los microorganismos o consorcio de ellos.
- El desarrollo de procesos divididos en varios pasos para evitar el efecto bactericida de algunos de los componentes de los residuos a tratar.
- La optimización de la densidad de residuos (pulp density), sobre todo cuando estos son de muy diversa composición.
- El estudio del impacto de la presencia de otros metales o compuestos no metálicos en la disolución.
- El estudio de la reacciones de precipitación o aglutinación y el efecto de factores bióticos y abióticos.
- La recuperación o gestión adecuada de las disoluciones agotadas.

Tal y como se ha explicado en el apartado anterior, las ventajas que presenta esta alternativa sostenible de tratamiento son: es de bajo costo y consumo energético, no genera residuos peligrosos, evita el uso de reactivos químicos costosos y opera a temperaturas moderadas. Entre las desventajas se pueden mencionar que la cinética de estas reacciones es relativamente lenta y que requiere de estudios e investigación futura para solucionar problemas como la dificultad de automatización y control y la inhibición del proceso por toxicidad del medio entre otros (Kaya, 2016; Kumar et al., 2017; Valik, 2017).

En este trabajo se ha centrado en investigar algunos aspectos experimentales del proceso de biolixiviado como alternativa seleccionada viable y sostenible para el tratamiento de los PCBs de los teléfonos móviles, y poder contribuir modestamente a su desarrollo e implantación futura.

METODOLOGÍA SEGUIDA EN EL DESARROLLO DEL TRABAJO

8. Introducción

El trabajo experimental se ha desarrollado en varias secciones comenzando con la selección del material a tratar y la caracterización del mismo y continuando con los ensayos experimentales de extracción de metales en un medio abiótico y biótico. En cada apartado se describe la metodología experimental seguida, el análisis de los resultados y las conclusiones parciales obtenidas.

9. Selección de los móviles y extracción de las placas base

9.1. Móviles disponibles

El estudio experimental que se ha llevado a cabo comenzó con la recopilación previa de los teléfonos móviles en desuso de los que se extraerán las PCBs. Esta recopilación se ha limitado exclusivamente a los teléfonos de la marca Nokia fabricados entre los años 2000 y 2011. Se ha seleccionado una marca en concreto para delimitar los modelos comercializados y asegurar una relativa homogeneidad en los componentes de las PCBs fabricadas entre las fechas indicadas. Todos estos teléfonos han sido recolectados a través de donaciones particulares, compras en establecimientos dedicados a la compra y venta de telefonía móvil y desechos electrónicos que no tenían ninguna utilidad. Se han considerado únicamente los modelos compactos, desechando los que se abren por deslizamiento o los que se abren por la mitad, debido a que sus PCBs son algo diferentes.

Se confeccionó una lista detallada de todos los móviles disponibles (ANEXO 1), donde se indica el modelo del TM, la imagen completa, el peso inicial y el peso de la PCB tras su extracción (en el siguiente apartado se describe la extracción). Se recogió un total de 29 móviles. El peso medio de los TM es de 82.6 ± 10.2 g.

9.2. Desmontaje de piezas y partes de los móviles

Todos los modelos de teléfonos móviles, aun siendo de la misma marca, Nokia, están hechos de manera diferente, por lo tanto, el desmontaje y la separación de las partes principales ha sido diferente en casi todos los dispositivos. El desmantelamiento y separación de piezas se ha realizado

de forma manual empleando un estuche de precisión (alicates, llaves allen, destornilladores, martillo, pinzas...).

En la Figura 6 se muestran las piezas desmontadas de tres modelos de TM, que básicamente son las carcasas, la batería, la pantalla, el teclado, la PCB y tornillería (ninguno tenía tarjeta SIM). Las PCBs están fuertemente atornilladas a la carcasa y la separación se realizó con sumo cuidado, aunque en algunos casos no se pudo evitar la rotura de una pequeña parte, que supuso un valor en volumen inferior al 2%.

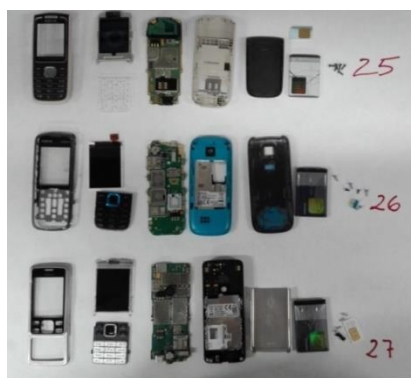






Figura 6. Muestra el desmontaje manual de tres teléfonos móviles diferentes con sus respectivos componentes.

9.3. Selección de placas base

Después de ese proceso de desmantelamiento en el que se separaron las PCBs, estas se pesaron (datos recogidos en la lista del ANEXO 1). El peso medio de las PCBs fue de 15.95 ± 5.7 g, lo que supone aproximadamente un 19% del peso total medio del TM completo.

Es de señalar que las PCBs diferían unas de otras ligeramente, incluso en los mismos modelos. Por ello, la selección de las mismas para los ensayos posteriores fue realizada teniendo en cuenta esta particularidad inherente a estos residuos (Veit et al., 2005). Para los ensayos de placa entera por duplicado se seleccionaron las que eran iguales o muy similares y para la obtención de la muestra inicial en polvo se seleccionaron las más representativas y repetitivas, tal y como se explica a continuación.

Modelo	Imagen	Modelo	Imagen
Nokia 6021		Nokia 2610	
Nokia 2100		Nokia 2600 classic	

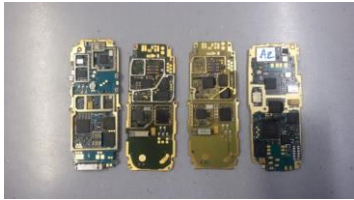


Tabla 1. Modelos de los TM y las correspondientes PCBs empleadas para obtener la muestra pulverizada de PCBs.

9.4. Procedimiento de trituración de las placas base

Para la caracterización química y otros ensayos posteriores con las PCBs era necesario contar con una muestra pulverizada y lo más homogénea posible. Para ello se seleccionaron cuatro placas extraídas de los móviles que se muestran en la Tabla 1.

El procedimiento de trituración se detalla a continuación. Las PCBs se cortaron a mano en cuadrados irregulares de hasta 1 cm x 1 cm. Luego se introdujeron en un molino RETSCH SM 2000 (Figura 7), con una malla de 4 mm, para su molienda. La muestra se recogió y se trituró de nuevo con una malla de 2 mm, para obtener una muestra lo más homogénea posible. Las pérdidas de peso de este proceso fueron aproximadamente del 15%. Este es un paso complicado, debido a la dureza de las placas y la forma de recoger el material triturado del molino.



Figura 7. Molino RETSCH SM 2000.

El material recogido después de la molienda a 2 mm se tamizó para establecer la distribución del tamaño de partícula. La batería de tamices UNE empleada era inicialmente de 1.25 mm y 0.8 mm. Después, se recogieron las fracciones mayores de 0.8 mm y se volvieron a moler en el mismo molino con una malla de 0.75 mm. La muestra tamizada se recoge y se mezcla con el producto retenido en la base de la primera selección. La muestra se tamiza nuevamente. La cantidad triturada total ascendió a 60.5 g, con los resultados porcentuales de tamaño de partícula que se muestran en la Figura 8.

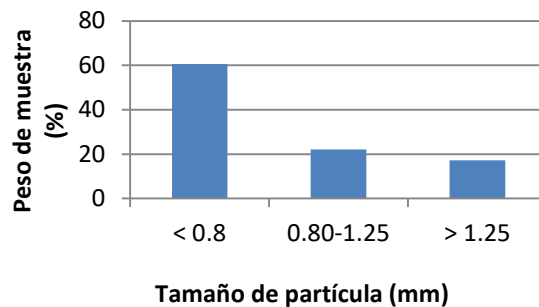


Figura 8. Distribución porcentual del tamaño de partícula de las placas base trituradas tres veces (4, 2 y 0.75 mm).

Cabe señalar que debido a la dureza de la muestra original y la variedad de componentes, las fracciones obtenidas son bastante heterogéneas, incluso a simple vista. En la Figura 9, se muestran las tres fracciones obtenidas con una lupa Leuchtturm con un aumento de 1:30.



Figura 9. Muestra triturada con un tamaño > 1.25 mm (izda), entre 1.25 y 0.75 mm (centro) y > 0.75 mm (dcha).

La muestra pulverizada de tamaño menor de 0.75 mm fue empleada para los posteriores ensayos de biolixiviación. Este tamaño de partícula está dentro del rango que se emplea frecuentemente en la literatura (0.5-2 mm) (Petter et al., 2014; Silvas et al., 2015; Isildar et al., 2016; Joshi et al., 2017).

9.5. Tratamiento adicional para la eliminación de la capa de plástico

Las PCBs de los TM tienen un recubrimiento químico de resina epoxy (verde) denominada solder mask que cubre sobre todo la capa de Cu. También contienen recubrimientos de retardantes de llama. Este hecho tiene gran importancia a la hora de planificar futuros ensayos de biolixiviación empleando las placas sin triturar, ya que esta protección no permite el ataque de metales “cubiertos” como el Cu. Algunos metales como el Au y Ni estarían al descubierto.

Los reactivos químicos que se emplean para eliminar las capas protectoras son salmuera (Arshadi et al., 2016) y principalmente una disolución muy concentrada de hidróxido sódico NaOH (Adhapure et al., 2014). En este trabajo se seleccionó el hidróxido sódico y se preparó aproximadamente 1 L de disolución acuosa 10 M de modo que la basicidad de esta solución podría eliminar esa capa protectora de resina epoxy de los otros materiales.

Se procedió a la eliminación de las capas protectoras en cuatro PCBs, para lo que se sumergieron en el NaOH 10M durante 3-4 días con agitación constante. Después de este tiempo, simplemente retirando las placas y limpiándolas con un chorro de agua a presión, la capa de plástico verdoso desapareció con bastante facilidad para dejar la PCB con la superficie metálica expuesta al aire. En la Figura 10 se muestra el antes y después de esta operación.

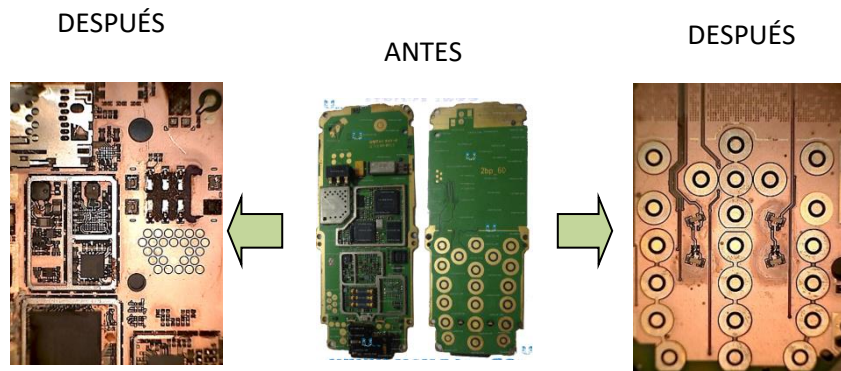


Figura 10. Una PCB (ambas caras) de un móvil Nokia 2100 antes y después del tratamiento con una disolución de NaOH 10 M.

10. Caracterización inicial no destructiva

10.1. Análisis de EDXRF

La fluorescencia de rayos X por energía dispersiva (EDXRF) es una técnica de muestreo versátil, rápida y no destructiva relativamente nueva, que reconoce un gran número de elementos químicos (no compuestos químicos) y presenta los resultados en tiempo real. Logra alcanzar unos límites de detección de hasta 0.002% (20 ppm).

La técnica EDXRF utiliza la emisión secundaria o fluorescente de radiación X que se genera al excitar una muestra con una fuente emisora de rayos X. La radiación X incidente o primaria expulsa electrones de capas interiores del átomo. Entonces, los electrones de capas más externas ocupan los lugares vacantes, y el exceso energético resultante de esta transición se disipa en forma de fotones: la llamada radiación X fluorescente o secundaria. Esta radiación de fluorescencia es característica para cada elemento químico. Por lo tanto, es posible identificar un elemento dentro del espectro de la muestra si se conoce la energía entre los orbitales atómicos implicados (longitud de onda). La concentración de cada elemento se detecta midiendo la intensidad de la energía asociada a cada transición de electrones. Es decir, la salida de un análisis EDXRF es un espectro que muestra la intensidad de radiación en función de la energía.

La técnica EDXRF se aplica en la industria para determinar el contenido y la composición elemental de diferentes materiales, entre ellos las PCBs. Es muy útil en diversas áreas como la geología, los materiales, análisis forenses, arqueología y medio ambiente. Entre las ventajas, se puede mencionar que no destruye la muestra, permite el análisis puntual de cada zona de la placa base en nuestro caso, es extremadamente rápido (30 segundos por análisis) y ofrece resultados fiables de los metales mayoritarios. Como desventajas, sólo permite conocer la proporción entre los metales en una muestra y no es capaz de detectar la presencia de elementos con bajo número atómico que pueden hacer disminuir la señal (como el Al y Si).

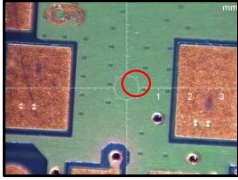
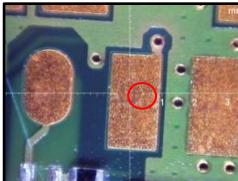
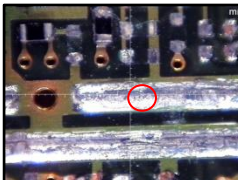
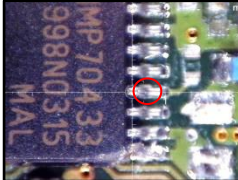
En relación a este trabajo, se ha empleado un equipo EDXRF de sobremesa Fischerscope XDAL, disponible en el centro Sgiker de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU) y se ha empleado sobre una PCB intacta y sobre el polvo triturado de las PCBs.

10.2. Resultados

La composición que se muestra como resultado de este análisis es semicuantitativa (en porcentaje solamente de los elementos detectados) y depende de la profundidad de penetración de los rayos. Se ha aplicado sobre una PCB inalterada y sobre el polvo triturado.

Los resultados obtenidos sobre distintas zonas de una PCB inalterada y las conclusiones parciales se muestran en la siguiente tabla (Tabla 2):

Tabla 2. Resultados y conclusiones parciales del análisis por EDRXF de distintas zonas de una PCB inalterada.




Zona	Imagen	Resultados	Conclusiones parciales
Superficie verde		<ul style="list-style-type: none"> • Cu (%): 42.20 • Br (%): 40.90 	El bromo proviene de la resina epoxy (verde) y debajo de ella hay una capa de Cu. Area superficial no metálica.
Zona sin cubierta		<ul style="list-style-type: none"> • Cu (%): 52.70 • Ni (%): 44.10 • Au (%): 3.20 	Esta zona no cubierta contiene Cu y Ni como elementos mayoritarios.
Puntos de soldadura		<ul style="list-style-type: none"> • Sn (%): 49.93 • Pb (%): 33.96 	Corresponde a los metales empleados en las soldaduras, siendo el mayoritario el Sn.
Conectores		<ul style="list-style-type: none"> • Sn (%): 70.36 • Pb (%): 25.40 	El brillo característico junto con los resultados, indican una proporción elevada de Sn como elemento de soldadura.

La presencia del Pb en algunas zonas analizadas se justifica debido a la utilización de la soldadura blanda como método para la unión de las piezas, siendo ésta una aleación metálica de bajo punto de fusión, compuesta normalmente por estaño (66 %) y plomo (33 %). La Directiva RoHS (publicada el 13 de febrero de 2003 y actualizada el 13 de febrero de 2005) entró en vigor el 1 de julio de 2006 y restringe la utilización de seis sustancias, entre ellas el plomo, en la industria electrónica. Este hecho

puede provocar que no encontremos Pb en algunas placas fabricadas con posterioridad al 2006. Las nuevas aleaciones que sustituyen las de Sn-Pb se basan mayoritariamente en Sn con trazas de Ag y Cu.

Dada la heterogeneidad de la muestra en polvo se ha analizado tres puntos distintos. Los resultados obtenidos y las conclusiones parciales se muestran en la siguiente tabla (Tabla 3).

Tabla 3. Resultados y conclusiones parciales del análisis por EDRXF de distintas zonas del polvo de PCBs.

Zona	Imagen	Resultados	Conclusiones parciales
Punto 1		<ul style="list-style-type: none"> • Cu (%): 33.15 • Br (%): 42.99 • Ca (%): 18.46 	Se trata de una partícula mixta Cu/resina. También podría ser que el Cu estuviera debajo de las partículas no metálicas verdes.
Punto 2		<ul style="list-style-type: none"> • Cu (%): 54.91 • Ni (%): 41.22 	Es una partícula claramente metálica.
Punto 3		<ul style="list-style-type: none"> • Cu (%): 85.14 • Br (%): 9.59 	Se trata de una partícula de cobre que puede tener embebida una parte de la resina epoxy pero en muy poca proporción.

10.3. Conclusiones

Como conclusiones finales de este apartado se pueden mencionar las siguientes:

En la PCB inalterada se aprecia la presencia clara del cobre como componente mayoritario tanto en piezas a la vista como en piezas cubiertas por la resina epoxy.

La presencia de metales de soldadura como el Sn y Pb se evidencia por medio del análisis realizado y la apreciación visual de su brillo en la PCB entera.

En el polvo se corrobora que el proceso de trituración no logra un producto final homogéneo, y además se concluye que la parte más fibrosa y de menor tamaño correspondería a la fracción no metálica de las PCBs originales.

En esta muestra se aprecia la presencia de partículas mixtas metal/no metal (por ejemplo Cu/Br) lo que supondría una dificultad para su separación, si fuera el caso.

11. Análisis térmico preliminar

El análisis térmico (también llamado análisis termogravimétrico) consiste en someter una muestra sólida a una rampa de temperatura establecida y puede ser realizada en atmósfera inerte o en aire. El objetivo es calcular la pérdida de peso progresiva y poder estimar algunos aspectos de la composición de la muestra tratada. Se puede realizar en atmósfera inerte (argón o nitrógeno) donde ocurren procesos de descomposición o en aire dando lugar a procesos de degradación y oxidación (Yamane et al., 2011; Loyo, 2015).

En función de la temperatura máxima alcanzada son necesarias medidas de protección especiales. El proceso de incineración de PCBs produce gases tóxicos y un residuo en cenizas que es muy peligroso y requiere medidas especiales de recolección y tratamiento posterior. Además, el cobre presente actúa como catalizador en la formación de dioxinas cuando se incineran materiales como las PCBs que contienen retardantes de llama bromados (Kaya et al., 2016).

11.1. Material

El material necesario para llevar a cabo la práctica consistió en un crisol cerámico, la muestra de polvo obtenido de la trituración de PCBs de un tamaño de partícula inferior a 0,75 mm y una mufla modelo SELECTA SELECT-HORN, que permitía alcanzar una temperatura máxima de operación de 1000 °C.

11.2. Procedimiento

Se tomó un peso exacto de la muestra de polvo (<0.75 mm) de 0.7498 g en un crisol de porcelana previamente calcinado. Se introdujo en la mufla (en aire) y se programó un calentamiento desde 25 °C hasta 800 °C en intervalos de 100 °C aproximadamente cada 24 horas. Cada 24 horas se extraía la muestra y, tras atemperamiento en desecador, se pesaba. El proceso se repetía hasta pesada constante (variación entre pesadas inferior al 0.3%) antes de cada aumento de la temperatura. La mufla estaba situada bajo una campana extractora.

11.3. Resultados

En la Tabla 4 y Figura 11 se presentan los resultados obtenidos expresados como porcentaje de pérdida de peso en función de la temperatura.

Tabla 4. Resultados numéricos de la pérdida de peso (%) de la muestra pulverizada de PCBs en función de la temperatura (°C).

T (°C)	Pérdida de peso (%)	T (°C)	Pérdida de peso (%)
0	0	400	11.92
130	0.64	450	12.27
180	1.65	500	12.57
210	2.61	550	12.97
225	4.02	600	13.44
250	6.40	650	13.44
300	9.32	700	13.38
350	10.73	800	13.48

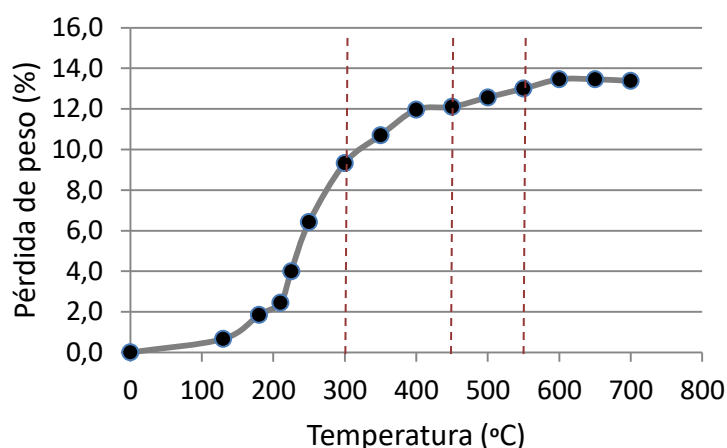


Figura 11. Pérdida de peso (en porcentaje) en función de la temperatura para la muestra en polvo (< 0.75 mm).

Según autores como Loyo et al. (2015), la fracción no metálica de los PCBs (de ordenadores) empieza a descomponerse en atmósfera inerte entre 269-291 °C y llega hasta 346-351 °C, cuando se emplean tamaños de partícula muy pequeños (< 0.075 mm o 0.15 > x < 0.075 mm. Lin y Chiang (2014) determinaron que el rango de descomposición de la resinas epoxi bromadas era entre 260 y 400 °C, dando lugar a emisiones de dioxinas, furanos, vapores ácidos etc. También establecieron que metales como el cobre y la plata podrían formar bromuros dificultando su aprovechamiento. En el caso del Pb, se ha publicado que se puede perder hasta el 90% de este metal si el calentamiento (pirólisis) se lleva a cabo entre 750 y 1550 °C (al igual que otros metales como Cd y Zn) (Rajarao et al., 2014).

Saini et al. (2017) observó que se perdía un 20% del peso de una muestra pulverizada a tamaño menor de 1 mm en el rango entre 300 y 400 °C. Este valor coincide con los resultados publicados por Ortuño et al. (2013), que señalaron que en la composición elemental de los PCBs el 20.4% correspondía al carbono y sólo un 1.9% al hidrógeno. Sin embargo nuestros resultados muestran que esa pérdida hasta 400 °C solamente fue del 11.92% en aire y además se observa que, a partir de aproximadamente 350 °C, la velocidad de pérdida de peso disminuye (cambio de pendiente en la Figura 11). Este hecho coincide con lo publicado por Ortuño et al. (2013), que señala que a temperaturas superiores a 347 °C se produce un retardo de la degradación de los compuestos debido a reacciones de oxidación, hecho que no tienen lugar en atmósfera inerte. Según estos autores, a partir de aproximadamente 500 °C, tiene lugar la oxidación más intensa de la fracción metálica lo que da lugar a un residuo de mayor peso en aire que en medio inerte.

A partir de 600 °C prácticamente no se aprecia variación de peso, aunque es probable que se perdiera gradualmente algo más si se hubiera llegado a temperaturas cercanas a 1200 °C. A partir de esa temperatura también se llega a un valor medio casi constante de 13.44% de pérdida de peso final, que sólo puede ser parcialmente atribuido a la fracción no metálica de los PCBs, porque el residuo puede contener óxidos metálicos que incorporan oxígeno al peso final.

11.4. Conclusiones

La muestra en polvo de las PCBs de teléfonos móviles con tamaño de partícula inferior a 0.75 mm presentó una pérdida de peso total de 13.44% cuando se calentó en aire hasta 800 °C. La velocidad de pérdida de peso fue mayor hasta 350 °C y luego disminuyó (cambio de pendiente en la gráfica T versus pérdida de peso) debido a la formación de óxidos metálicos junto con los procesos de degradación que contribuyeron al aumento de peso de la muestra (en comparación con el peso esperable si el calentamiento hubiera sido en atmósfera inerte). Este hecho impidió la cuantificación porcentual en peso de la fracción no metálica.

12. Digestión ácida de las placas base trituradas

12.1. Introducción

Los métodos de digestión ácida por vía húmeda consisten en la adición de reactivos como ácidos fuertes, oxidantes y otros para conseguir disolver totalmente una muestra sólida. En este trabajo se ha empleado un método cuya selección se detalla a continuación con el objetivo de determinar el contenido promedio de los metales mayoritarios y minoritarios que se encuentran en las PCBs.

Das y Ting (2017) evaluaron diferentes métodos de digestión de material residual de diferentes equipos electrónicos. Específicamente, utilizaron el método US EPA Solid Waste-846 Método 3050B (para matrices de desechos sólidos), el método ASTM D6357-11 utilizado para digerir los residuos de cenizas de la combustión de carbón, varios métodos de digestión en microondas, varios métodos de digestión en sistemas de ultrasonido y un método de extracción secuencial utilizado en suelos. Concluyeron que debido a la heterogeneidad de las muestras y las diferentes formas químicas en que los metales están presentes en la matriz sólida, es muy difícil estandarizar un protocolo eficiente para todos los metales y residuos de este tipo.

Autores como Yamane et al. (2011) utilizaron únicamente aqua regia (ácido nítrico HNO₃/HCl ácido clorhídrico) dejando que la mezcla actuara durante 48 h. Otros autores, como Isildar et al. (2016) utilizaron un método modificado del método EPA 3052-1996, que consistió de una digestión con aqua regia asistida por microondas. Este método se basaba en atacar el polvo molido de los PCBs con aqua regia con calentamiento hasta 175°C en 5,5 minutos, mantenimiento a 175°C durante 9,5

minutos y enfriamiento natural a temperatura ambiente. Silvas et al. (2015) realizaron un ataque secuencial primero con ácido nítrico y luego con ácido clorhídrico, calentando hasta 100 °C ambas disoluciones. La fracción no digerida se trató de nuevo por separado. Además, Xiang et al. (2010) utilizaron una mezcla de ácido nítrico, ácido clorhídrico, ácido fluorhídrico y peróxido de hidrógeno para la posterior digestión.

Según la bibliografía, el metal mayoritario en las PCBs es indiscutiblemente el Cu; luego le siguen otros como Pb, Al, Sn y Fe. Dentro de los minoritarios se pueden mencionar Ni, Sb, Ag, Au, Mn, Co y Pd, entre otros (Xiang et al., 2010; Isildar et al., 2017). Concretamente, según el World Gold Council, el 49.0% del contenido metálico total de los PCBs es Cu.

12.2. Procedimiento

El procedimiento seleccionado fue el método EPA 3052-1996 modificado y muy similar al empleado por Isildar et al. (2016). Se pesaron cantidades exactas de la muestra en polvo de los PCBs (< 0.75 mm) en cuatro recipientes de teflón y se adicionaron dos proporciones diferentes de aqua regia (HNO₃/HCl en una proporción 1/3). Los ensayos se realizaron por duplicado. Las cantidades de aqua regia concretamente fueron de 20 ml (5 ml de HNO₃ conc. /15 ml de HCl conc.) y 40 ml (10 ml de HNO₃ conc. / 30 ml de HCl conc.) para garantizar suficiente ácido en la digestión total. Es decir, dado que se pesaron cantidades exactas cercanas a 0,5 g de muestra, se han probado dos relaciones peso/volumen (w/v): la primera relación fue de 1/40 y la otra de 1/80.

Tras dejar reposar 48 horas a temperatura ambiente con la tapa de teflón colocada sobre los recipientes, se procedió a colocar el carrusel de recipientes en el equipo Digestor ETHOS ADVANCED de ataque por microondas (ANEXO II. Manual de manejo básico del digestor).

En la Tabla 5 se indica el orden de colocación de los recipientes en el carrusel que se muestra en la Figura 12.

Tabla 5. Posición y contenido de los recipientes de teflón colocados en el digestor.

Posición	Muestra	Contenido
1	Nada	Sonda de control
2	Blanco	20 ml aqua regia
3	Blanco	40 ml aqua regia
4	Muestra 1A	0.5532 g muestra + 20 ml aqua regia (1/40)

5	Muestra 1B	0.5250 g muestra + 20 ml aqua regia (1/40)
6	Muestra 2A	0.5026 g muestra + 40 ml aqua regia (1/80)
7	Muestra 2B	0.5141 g muestra + 40 ml aqua regia (1/80)



Figura 12. Detalle de la colocación de los recipientes de teflón en el carrusel del digestor.

La secuencia programada para la digestión fue la siguiente:

- 20 min para el calentamiento desde 25 °C hasta 150 °C
- 3 h a 150 °C
- 20 min para el enfriamiento desde 150 °C hasta 25 °C

Tras enfriamiento todas las muestras y los blancos (cuya imagen se muestra en la Figura 13) se diluyeron con ácido nítrico al 2% en agua MiliQ en matraces de 100 ml (Figura 13 drcha) previa filtración por papel de filtro Whatman 424. El medio de dilución fue seleccionado para evitar precipitaciones y porque es el mejor medio para las medidas posteriores en el equipo instrumental que se presentará a continuación. En el fondo de los matraces queda un residuo sin digerir que se estimó inferior al 5% en peso.

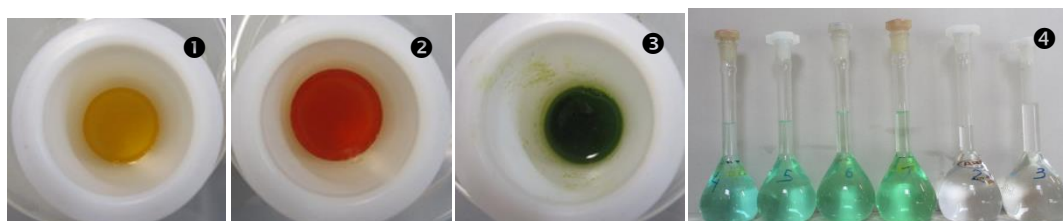


Figura 13. Muestras obtenidas directamente del digestor (1 y 2 son los dos blancos; 3 es una de las muestra) y la serie de disoluciones finales (4).

12.3. Análisis del contenido metálico por ICP y AAS

Tras la digestión total de las muestras en un medio líquido, se seleccionaron dos técnicas analíticas instrumentales para la cuantificación de los metales: espectrometría de plasma ICP-OES y espectrometría de absorción atómica AAS. El plasma de acoplamiento inductivo (ICP) es una fuente de ionización que junto a un espectrofotómetro de emisión óptico (OES) constituye el equipo de ICP-OES. En este trabajo se empleó concretamente un equipo Perkin Elmer OPTIMA 2000DV con un nebulizador ultrasonico CETAC U 5000AT+. En algunas muestras, y a modo de comprobación de midió el Cu en un equipo de AAS Perkin Elmer AAnalyst 100. El ICP fue empleado preferentemente por su capacidad para simultanear la medida de varios metales, el mayor rango de linealidad y el ahorro en cuanto a la no dependencia de lámparas de cátodo hueco. El ANEXO II recoge los manuales resumidos de operación de estos equipos.

Todas las muestras fueron filtradas por un tamaño inferior a 0.45 μm , antes de su medida por ICP-OES. Los metales seleccionados para su medida fueron Cu, Fe, Al, Pb, Zn, Ni, Sb, Ag, Pd y Sn. Y se prepararon tres patrones multicomponentes de 5, 10 y 50 ppm (mg/L) para el Cu, Fe y Al; 1, 2 y 10 ppm para el Pb y Zn; 0,5, 1 y 5 ppm para el Sb, Ag y Pd, y finalmente 5, 10 y 20 ppm para el Sn y Ni. Las medidas de Cu requirieron de diluciones 1:100 para que entraran en la recta de calibrado.

12.4. Resultados

En la siguiente tabla (Tabla 6) se presenta una comparativa del contenido de metales (expresados en mg/g muestra en polvo) obtenido en este trabajo y los resultados publicados en la bibliografía para el mismo tipo de muestra (polvo de PCBs). En dicha tabla se han incluido también los datos publicados para otros metales interesantes (como Ag y Au), aunque no sean objeto de estudio en este trabajo. La dosificación de 1/40 (w/v) resultó insuficiente para la extracción de algunos metales (datos no mostrados), por lo que sólo se presentan los resultados de la dosificación 1/80. Es de señalar que dada la relativa heterogeneidad de la muestra (ya mencionada en apartados anteriores), las desviaciones estandar en algunos metales fueron algo elevadas.

Tabla 6. Comparativa del contenido de metales (mg/g) en la PCBs publicados en la bibliografía y los resultados obtenidos en este trabajo.

Metal (mg/g)	Xiang et al. (2010)	Hadi et al. (2015)	Kaya (2016)	Isildar et al. (2016)	Terena et al. (2017)	En este trabajo
Cu	231 \pm 2.1	270	60-270	230 \pm 10.0	74 \pm 3	435 \pm 54
Fe	8.13 \pm 0.02	20	12-80	38.3 \pm 3.1	12.1 \pm 0.02	12.56 \pm 0.23

Al	26.0±0.7	10	20-72	10.3±4.3	3.82±0.004	19.64±0.97
Ni	1.92±0.02	2	3-54	11.5±1.7	-	11.39±1.05
Zn	17.5±0.6	5	2-22	3.0±0.5	21.9±0.006	4.38±1.12
Pb	28.9±0.8	30	10-42	1.2±0.5	15.7±0.02	5.93±1.37
Cr	-	1	-	2.0±0.2	0.66±0.02	-
Au	0.0144±0.0015	1	0.025-0.20	0.320±0.003	-	-
Ag	0.217±0.014	0.4	0.010-0.45	-	0.620±0.04	-
Pd	$3.6 \cdot 10^{-3} \pm 1.3 \cdot 10^{-4}$	-	0.005-0.4	-	0.215±0.009	0.57±0.09
Co	0.010±0.002	-	0.0001-0.4	-	-	-
Sb	0.353±0.012	-	1-4	-	-	0.36±0.11
Sn	18.8±0.3	30	10-56	-	-	32.9±3.7
Pt	-	-	0.0005-0.003	-	-	-

En la Tabla 6 se aprecia una gran variabilidad de los valores publicados en la bibliografía, lo que puede ser debido a la relativa heterogeneidad de la muestra en polvo y de las PCBs empleadas para su obtención y la rápida modificación de los procesos de fabricación de esas PCBs (por ejemplo la restricción del uso de Pb en las placas más modernas). El resultado que más llama la atención de la Tabla 6 es la elevada cantidad de Cu presente en la muestra en este estudio (435 ± 54 mg/g que es prácticamente el doble de lo que ha sido publicado por otros autores). Una de las razones atribuibles a este hecho puede ser que la fracción medida fue de tamaño de partícula < 0.075 mm, y en ella se ha podido acumular más este metal. Otra razón se puede deber a la propia evolución de la fabricación de las PCBs ya que se observa una tendencia a que las PCBs de TM más recientes contengan una mayor cantidad de Cu (a diferencia de lo que ocurre con las PCBs de los ordenadores cuya tendencia es decreciente). La fracción metálica de los PCBs contiene un 48.0% del peso de Cu (Vats y Singh, 2015).

Los siguientes elementos mayoritarios son el Sn y el Al, aunque autores como Terena et al., (2017) midieron valores inusualmente bajos para el Al (3.82 ± 0.004 mg/g). Los contenidos de Ni y Zn son muy similares a los obtenidos por Isildar et al. (2016).

Por razones de operatividad, y aunque en la caracterización inicial del polvo de PCBs en este trabajo se han medido 10 metales, en los siguientes apartados solamente se ha cuantificado el Cu y otros metales cuasi mayoritarios.

12.5. Conclusiones

Se ha comprobado que el elemento mayoritario de la muestra de polvo de PCBs de TM es el Cu, cuyo contenido ascendió a 435 ± 54 mg/g muestra. Este valor duplicó otros resultados publicados en la bibliografía, lo que puede ser debido a que las partículas de este elemento se acumularon en la muestra de tamaño de partícula más pequeño obtenido en el proceso de trituración y molienda. El segundo elemento más abundante en la muestra de este trabajo fue el Sn, seguido de Al, Fe y Ni. En cualquier caso, la variación de los datos publicados en la bibliografía entre los años 2010 y 2017 en relación a la composición metálica de las PCBs es muy considerable.

13. Ensayos de biolixiviación o bioleaching

Tal y como se ha explicado en el apartado de “análisis del estado del arte”, una de las alternativas de tratamiento sostenible de las PCBs es el biolixiviado, bioleaching o biohidrometalurgia. Este trabajo se centró precisamente en aplicar esta técnica para disolver los metales de las PCBs y poder gestionar adecuadamente su reciclado futuro. Los ensayos de biolixiviación o bioleaching que se detallan a continuación corresponden al proceso directo en el cual los microorganismos fueron crecidos en un medio adecuado con nutrientes para la biomasa (denominado 9K en este trabajo) tal que producían un metabolito (Fe^{3+}) que era el agente oxidante responsable de la disolución de los metales.

Para comenzar, fue necesario adquirir las bacterias y sintetizar un medio de crecimiento 9K. Luego se procedió a analizar el comportamiento del sistema [medio 9K+polvo PCBs] en ausencia de microorganismos (sistema abiótico), para “hacer un blanco” y poder valorar su contribución. Después, se llevó a cabo el mismo proceso pero con microorganismos activos.

13.1. Presentación de los microorganismos

En la bibliografía se han empleado diferentes grupos de organismos acidófilos y alcalófilos (de forma individualizada o en consorcios) y sus productos metabólicos para recuperar metales de los residuos de AEE. Valix et al. (2017) publicó una exhaustiva tabla de estos microorganismos, que eran casi todos ellos bacterias u hongos mesófilos y los clasificó según fueran autótrofos (usan compuestos inorgánicos como fuente de energía) o heterótrofos (usan unan compuestos orgánicos para su crecimiento).

Algunas de estas bacterias más empleadas son del tipo *Acidithiobacillus*, *Aspergillus niger* o *Sulfobacillus* que son capaces de solubilizar metales (Xiang et al., 2010; Gu et al., 2014; Marra et al., 2018). Concretamente en este trabajo se seleccionó la bacteria *Acidithiobacillus ferrooxidans* (en adelante *A. ferrooxidans*, aunque también se la conoce como *Acidithiobacillus ferrivorans*). Se trata de una bacteria aerobia y acidófila (se desarrolla preferentemente en un pH entre 1.5 y 2.5) y es capaz de sobrevivir a altas concentraciones de metales pesados (Gu et al., 2014; Priya y Hait, 2018).

Esta bacteria fue adquirida a la colección alemana Leibniz Institute DSMZ German Collection of microorganisms and Cell Cultures. Esta compañía es una de las mayores del mundo en cuanto a fuentes biológicas, ya que sus colecciones incluyen más de 27000 tipos de bacterias, 4000 hongos, 800 líneas de células humanas y animales etc (DSMZ, 2018). En el ANEXO III se incluye el catálogo de las bacterias del tipo *Acidithiobacillus* disponibles y las instrucciones para activarlas después de su recepción en destino (ANEXO III. Bacterias *Acidithiobacillus* disponibles en el catálogo de DSMZ e instrucciones para el crecimiento).

13.2. Medio 9K de crecimiento

Los microorganismos necesitan un medio adecuado para su crecimiento (nutrientes y un pH adecuado para cada caso). Para este estudio se seleccionó el medio denominado 9K o medio Silverman y Lundgren que ha sido empleado en la bibliografía para el crecimiento de la *A. ferrooxidans* (Xiang et al., 2010; Díaz-Tena et al., 2016; Joshi et al., 2017)

Este medio es una solución acuosa que contiene varias sales inorgánicas entre las que se encuentra principalmente el sulfato ferroso como fuente de hierro ferroso (Fe^{2+}). Su nombre se refiere a la concentración final de hierro Fe^{2+} que se encuentra en el medio, y que es de 9 g / L. Por eso se denomina medio 9K.

Se obtiene a partir de dos componentes principales: las sales basales (referenciadas en la Tabla 7 como S-1) que actúan como fuente de nutrientes, y la solución de hierro ferroso (referenciada en la misma tabla 7 como S-2), siendo esta última la fuente de alimentación.

Las soluciones S-1 y S-2 se prepararon por separado en vasos de precipitados de 1 L, ajustando su pH con ácido sulfúrico para alcanzar la acidez deseada, que era de alrededor de 1,8. Después del ajuste, ambas soluciones se mezclaron y el pH del medio obtenido se volvía a ajustar en caso de ser necesario.

Esta disolución fue preparada en la Escuela de Ingeniería de Vitoria/Gasteiz, por investigadores del departamento de Ingeniería Química y el Medio Ambiente de la UPV/EHU.

Tabla 7. Composición de 1 litro del medio de cultivo 9K.

	Reactivos	Medio 9K (9 g Fe ²⁺ /L)
S ₁	(NH ₄) ₂ SO ₄	3.0 g/L
	MgSO ₄ ·7H ₂ O	0.50 g/L
	K ₂ HPO ₄	0.50 g/L
	KCl	0.10 g/L
	Ca(NO ₃) ₂ ·4H ₂ O	0.01 g/L
	Agua desionizada	700 mL
S ₂	FeSO ₄ ·7H ₂ O	44.80 g/L (9 g Fe ²⁺ /L)
	Agua desionizada	300 mL

13.3. Extracción de metales en medio 9K (Fe²⁺) abiótico

Para poder establecer “un blanco abiótico” (sin bacterias) y evaluar la posible extracción de metales en estas condiciones, se diseñó un ensayo empleando el medio 9K y el polvo de PCBs (tamaño de partícula < 0.75 mm). Se midió básicamente Cu.

13.3.1. Procedimiento de extracción en placas base trituradas

Primeramente en un ensayo por duplicado se tomaron dos vasos de precipitados de 500 ml y se añadió 150 ml del medio 9K y una cantidad de la muestra en polvo manteniendo una relación aproximada sólido/líquido (pulp density) de 3.5 g/L (concretamente 0.5016 y 0.5206 g). Hay autores que emplean una relación de 10 g/L, sin embargo en este caso se prefirió comenzar con una relación más baja para atenuar los posibles problemas de toxicidad del medio para el caso del medio biótico (Gu et al., 2014; Isildar et al., 2016; Valix, 2017).

Cada vaso de 500 ml con el medio y la muestra fue agitado con un sistema magnético para favorecer el contacto entre el sólido y el líquido. Una vez comenzado el experimento se extrajeron muestras de 10 ml con pipeta a los siguientes intervalos de tiempo: 0.5 h - 1 h - 2 h - 3 h - 4 h - 6 h - 24 h - 72 h - 96 h.

Las muestras de 10 ml extraídas a cada tiempo se filtraron por un filtro Whatman 424, y por filtro desechable de 0.45 µm para su medida en ICP-OES. Únicamente se midió Cu, por ser el metal mayoritario.

13.3.2. Resultados

Los resultados de Cu obtenidos del ensayo abiótico mostraron que durante las 96 horas que duró el ensayo la cantidad máxima de Cu que se extrajo del polvo fue de 2.60% (Figura 14). Tras 30 min de tratamiento se extrajo el 1.33% del cobre total, y este valor siguió siendo muy reducido a lo largo de este “ensayo en blanco”. La explicación de estos valores tan reducidos se basa en la ausencia del oxidante Fe^{3+} , que por su potencial redox (potencial normal de reducción a 25 °C $E^{\circ} = 0.77$ V) podría oxidar a metales como el Cu (E_{o} a 25 °C = 0.43V) y otros. En este caso la única fuente de Fe^{3+} en el medio sería producida por la siguiente reacción:

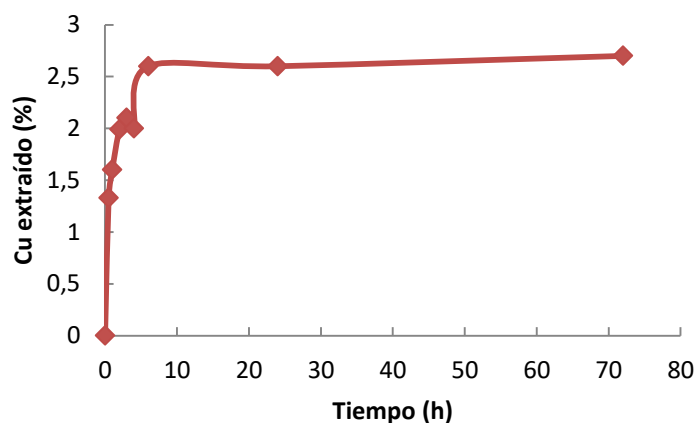
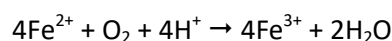


Figura 14. Extracción de cobre (%) en el ensayo abiótico empleando la muestra en polvo.

Esta reacción depende de la cantidad de O_2 gas disuelto en el medio que es muy pequeña y que además depende de la velocidad de agitación (además de la temperatura, que no favorece la disolución).

13.3.3. Conclusiones

La ausencia de cantidades importantes de Fe^{3+} en este medio dio lugar a que se extrajeran cantidades muy pequeñas de Cu (hasta 2.6% del contenido inicial). Y estas pequeñas cantidades fueron además debidas a la reacción de oxidación del Fe^{2+} presente con las mínimas cantidades de O_2 gas disuelto en el medio gracias a la agitación.

13.4. Extracción de metales en medio 9K (Fe^{2+}) biótico con bacterias

Tras la realización del ensayo en blanco abiótico sin bacterias, se procedió a realizar por duplicado otros ensayos (bióticos) con muestra inoculada con la bacteria *A. Ferrooxidans*. Por un lado, se

empleó el polvo de las PCBs y por otro lado, se empleó un trozo entero de una PCB que se había tratado previamente para quitar la cubierta epoxy.

13.4.1. Procedimiento de extacción en placas base trituradas y con placas base enteras

Los ensayos se llevaron a cabo por duplicado en erlenmeyers de 1 litro que contenían 350 mL de medio 9k (Fe^{2+}) + 2% inóculo de la *A. ferrooxidans*. A los dos primeros (R1A y R1B) se le añadió polvo de placa triturada equivalente a 3,5 g/L (1.229 ± 0.034 g) mientras que a los dos segundos (R2A y R2B) se les introdujo un trozo de placa entera equivalente a 4 g/L (1.500 ± 0.056 g) aproximadamente (Figura 15).

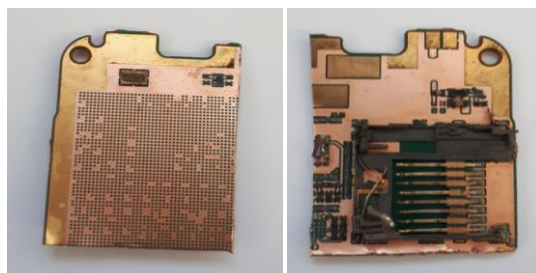


Figura 15. Trozo de una PCB sin cubierta epoxy empleada en el ensayo.

Los ensayos se han llevado a cabo en las siguientes condiciones: medio 9K (partiendo de Fe^{2+}), $T = 31$ °C y agitación = 130 rpm. La duración del ensayo fue de 18 días. Para el seguimiento se analizó la variación del Potencial Redox (medidor PCE-228R), especies de hierro y pH (pHmetro Crison) cada día. También se midió la cantidad de Cu, Pb, Ni y Zn disuelta a lo largo de los ensayos.

Concretamente, para cuantificar las especies de hierro, se determinó la concentración Fe^{2+} y Fe total mediante espectrofotometría, a partir del método “3500-Fe B” del Standard Methods for the Examination of Water and Wastewater (Eaton et al., 1998). El procedimiento colorimétrico para el caso del Fe total comenzaba con la toma de 1 mL de la muestra a estudio y su dilución en un matraz volumétrico de 100 mL. Posteriormente, se tomaban 5 mL de la mezcla y se les añadían 5 mL de disolución tampón (acetato amónico/ácido acético). A continuación, a la muestra resultante se le adicionaba 2 mL de clorhidrato de hidroxilamina y se agitaba. Tras 5 min de espera donde se producía la reducción del Fe^{3+} a Fe^{2+} , se agregaban 2 mL de 2,2'-bipiridilo. Finalmente, la disolución resultante se ajustaba hasta los 50 mL en un matraz aforado con agua desionizada y se agitaba para asegurar una mezcla homogénea. Se medía la absorbancia de la muestra final en un espectrofotómetro visible (Jenway 6305) a 520 nm de longitud de onda, utilizando cubetas de PMMA (Labbox) de 1 cm y 4.5 mL de capacidad. Los valores de concentración se obtuvieron utilizando una curva de calibrado (0–10 mg/L) diseñada para tal fin.

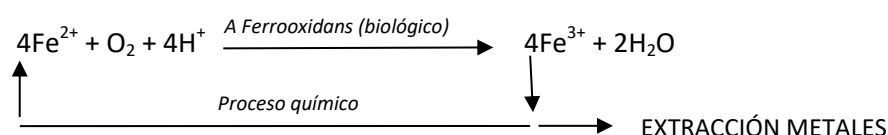
La determinación de Fe²⁺ se realizó de manera análoga a la del Fe total, a excepción de la adición de los 2 mL de clorhidrato de hidroxilamina (en este segundo análisis el Fe³⁺ permanecía inalterado). Por tanto, la concentración de Fe³⁺ se determinó por diferencia de ambas medidas. Estas medidas de Fe total y Fe²⁺ fueron realizadas en la Facultad de Ingeniería de Vitoria/Gasteiz.

El pH se mantuvo casi constante (1.7-1.8) durante todo el ensayo mediante la adición de pequeñas cantidades de ácido sulfúrico H₂SO₄. El potencial redox se midió para valorar cualitativamente la concentración de las especies de hierro. Cuando el valor del potencial redox se encontraba entre 550 y 600 mV, la cantidad de Fe²⁺ presente en la disolución era muy baja, y se puede concluir que había una cantidad elevada de Fe³⁺. Ambos iones posteriormente se midieron por espectrofotometría UV/Vis.

Las muestras de 10 ml se tomaron a distintos tiempos (desde 0h hasta 336 h) y se congelaron hasta su análisis para parar la actividad bacteriana. Tras cada extracción de muestra, se añadieron otros 10 ml de medio 9K fresco abiótico.

13.4.2. Resultados

La disolución inicial de este ensayo parte del ión Fe²⁺ que es oxidado por las bacterias *A. ferrooxidans* para obtener el Fe³⁺ que es el oxidante responsable de la disolución de los metales, tras lo cual este pasa de nuevo a Fe²⁺. Es decir, que teóricamente sería un proceso cíclico siempre que las bacterias mantengan su actividad, tal y como se muestra en el siguiente esquema:



En la tablas 8 y 9 se muestran los resultados de los parámetros de pH, potencial y contenido de Fe²⁺ y Fe³⁺ para las muestras de polvo y para la placa. El valor de pH fue corregido todos los días de experimentación, aunque las desviaciones fueron muy pequeñas. Cualquier aumento incontrolado del pH (superior a 3,0) hubiera dado lugar a la desactivación de los microorganismos y a la precipitación de jarosita (sulfato de K y Fe hidratado). La cantidad de Fe total se mantuvo entre 9.051 g/L y 7.141 g/L para los dos tipos de muestra.

En la Figura 16 se muestra la evolución del valor del potencial redox, y se observa que al final de los ensayos los valores máximos alcanzados fueron de 435.60 mV (42% de Fe²⁺ en disolución) para el polvo y 511 mV (13.01% Fe²⁺ en disolución) para la placa. En ningún caso se llegó a los valores límite de 580-600 mV, que indican que hay muy poca cantidad de Fe²⁺ en el medio con el consiguiente peligro de muerte para las bacterias.

Tabla 8. Resultados de pH, potencial redox y contenido de Fe²⁺ y Fe³⁺ a lo largo de la experimentación para las muestras de polvo (valores medios).

tiempo		pH		redox	[Fe total]	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]
días	h	Sin corr.	Corr.	(mv)	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(%)	(%)
0	0	1.79	1.79	323.80	9.051	8.977	0.074	99.18	0.81
1	24	1.92	1.80	350.20	8.689	8.408	0.281	96.76	3.23
2	48	1.86	1.80	372.77	8.615	7.489	1.127	86.92	1.07
3	72	1.88	1.79	391.60	8.409	6.902	1.507	82.08	1.91
4	96	1.95	1.80	409.77	7.964	5.944	2.020	74.63	2.36
7	168	1.86	1.80	411.27	8.038	6.123	1.916	76.16	2.83
8	192	1.85	1.79	414.13	7.944	5.513	2.431	68.47	2.41
9	216	1.82	1.80	414.17	7.993	5.072	2.920	63.46	3.53
10	240	1.80	1.80	411.53	8.041	5.322	2.718	66.51	34.01
11	264	1.84	1.80	407.70	8.027	5.446	2.581	67.84	32.15
14	336	1.86	1.80	415.60	8.076	5.380	2.696	66.61	33.38
15	360	1.82	1.80	419.30	8.094	4.604	3.490	56.88	43.11
16	384	1.82	1.80	422.50	8.022	4.131	3.891	52.82	43.04
17	408	1.81	1.81	432.47	7.936	3.789	4.148	47.73	52.26
18	432	1.83	1.80	435.60	8.052	3.414	4.638	42.39	57.60

Tabla 9. Resultados de pH, potencial redox y contenido de Fe²⁺ y Fe³⁺ a lo largo de la experimentación para las muestras de placa (valores medios).

tiempo		pH		redox	[Fe total]	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]	[Fe ²⁺]	[Fe ³⁺]
días	h	Sin corr.	Corr.	(mv)	(g/L)	(g/L)	(g/L)	(%)	(%)
0	0	1.79	1.79	326.43	9.017	8.964	0.054	99.40	0.59
1	24	1.86	1.81	352.60	8.944	8.803	0.141	98.42	1.57
2	48	1.85	1.79	374.53	8.355	8.142	0.213	97.44	2.55
3	72	1.96	1.80	407.50	8.495	8.042	0.453	94.66	5.33
4	96	2.10	1.79	451.97	8.197	5.164	3.033	62.99	37.00
7	168	1.92	1.80	457.07	8.123	3.584	4.539	44.12	55.88
8	192	1.79	1.79	453.00	8.349	3.572	4.777	42.77	57.80
9	216	1.83	1.80	451.83	8.088	3.302	4.786	40.83	59.17
10	240	1.81	1.81	453.20	7.855	2.724	5.131	33.37	62.78
11	264	1.86	1.80	455.17	7.743	2.284	5.459	29.49	70.50

14	336	1.83	1.80	475.30	7.170	1.366	5.804	19.05	80.94
15	360	1.82	1.79	480.27	7.141	1.282	5.859	17.95	82.04
16	384	1.85	1.80	493.60	7.155	1.114	6.041	16.59	83.95
17	408	1.82	1.80	510.80	7.352	0.956	6.396	13.00	86.99
18	432	1.81	1.81	511.20	7.207	0.939	6.268	13.03	86.96

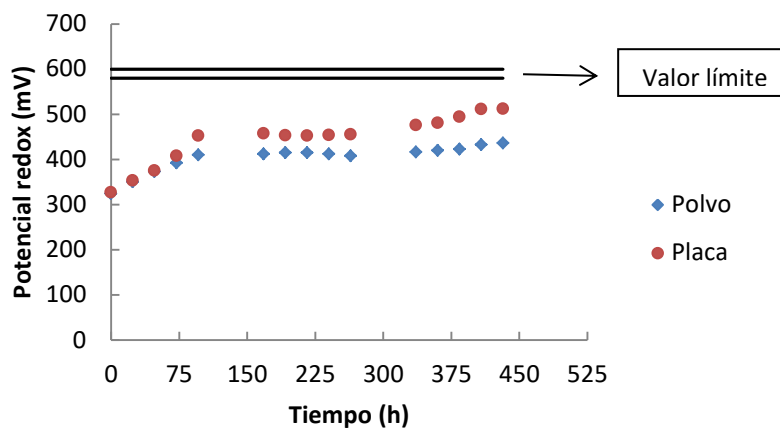


Figura 16. Variación del potencial redox para la muestra en polvo y la placa.

Los valores de las cantidades de Fe^{2+} y Fe^{3+} a lo largo del tiempo (mostrados en las tablas 8 y 9 y representados en la Figura 17) señalan que al final de los ensayos hay menos Fe^{2+} disponible para las bacterias en la muestra con la placa y más Fe^{3+} en el medio que no se ha reducido. El proceso de oxidación bacteriana se reactivó más rápidamente en el polvo, ya que la placa necesita aproximadamente 3 días para comenzar a producir Fe^{3+} en cantidades apreciables. Considerando un balance de masa para las especies Fe^{2+} y Fe^{3+} , se podría indicar que:

$$[\text{Fe}^{2+}]_{\text{disolucion}} = [\text{Fe}^{2+}]_{\text{inicial}} - [\text{Fe}^{2+}]_{\text{oxidado por bacterias}} + [\text{Fe}^{2+}]_{\text{producido qco}}$$

$$[\text{Fe}^{3+}]_{\text{disolucion}} = [\text{Fe}^{3+}]_{\text{inicial}} + [\text{Fe}^{3+}]_{\text{producido por bacterias}} - [\text{Fe}^{3+}]_{\text{reducido qco}}$$

Dado que ambos casos parten de la misma concentración de Fe^{2+} en disolución (9.051 g/l para el polvo y 9.017 g/L para la placa) y lógicamente 0 g/L de Fe^{3+} a tiempo 0 horas, se puede concluir que el ensayo en la muestra R1 es más “activo” que en la muestra R2, porque aunque la oxidación biológica está entorpecida por el medio agitado, una vez formado el oxidante, el contacto entre éste y la muestra pulverizada es mucho mejor.

La conclusión se apoya por los resultados mostrados en la Figura 14 relativos a la extracción de Cu.

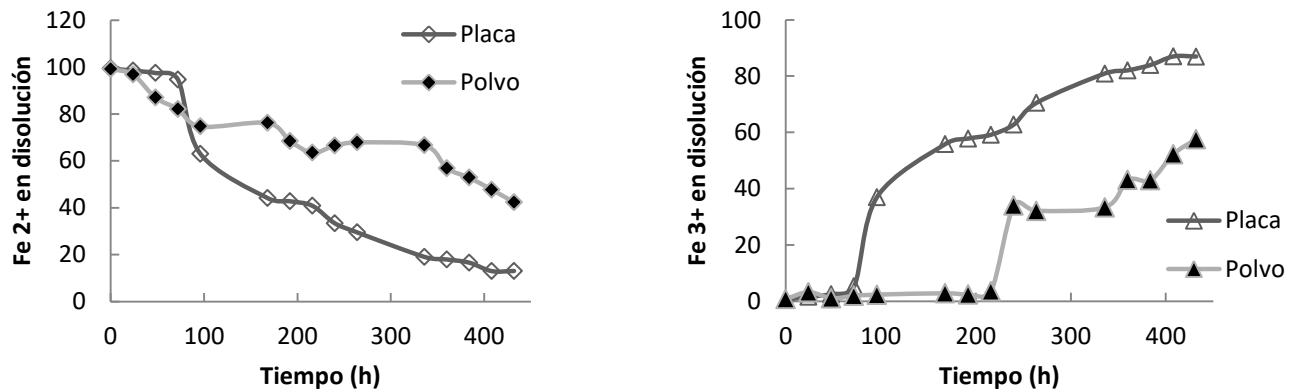


Figura 17. Evolución de las cantidades de Fe²⁺ y Fe³⁺ a lo largo del ensayo biótico con la muestra de polvo y la placa

La extracción de Cu a lo largo del ensayo (Figura 19) muestra que al final del experimento con el polvo y la placa se ha extraído un 78.26% y 67.96% del Cu total respectivamente. Por lo tanto, se extrae un 15.1% más de Cu empleando la muestra pulverizada. Otros autores como Joshi et al. (2017) también obtuvieron que la extracción de cobre de la muestra pulverizada era algo superior al de la muestra sin triturar debido posiblemente a un mejor contacto muestra-medio, aunque en su caso observaron un descenso de la eficacia de extracción asociado a fenómenos de precipitación que no se han producido en nuestro estudio debido al estricto control del pH.

El Fe³⁺ presente en el medio (y generado por los microorganismos) es capaz de oxidar todos los metales cuyo potencial de reducción sea menor al del par Fe³⁺/Fe²⁺ que en condiciones normales es de 0.77V. Así por ejemplo se explica que sea capaz de oxidar al Cu (E⁰=0.34 V), al Zn (E⁰=-0.76V), al Ni (E⁰= -0.25V), al Sn (E⁰=-0.14V) o al Pb (E⁰=-0.13 V) entre otros.

En el caso de cobre, las reacciones que tienen lugar son:



En la Figura 18 se muestra un esquema ilustrativo de cómo sería el proceso global (mecanismo indirecto) para el caso del cobre. El Fe³⁺ oxidante actuaría de manera similar para otros metales minoritarios.

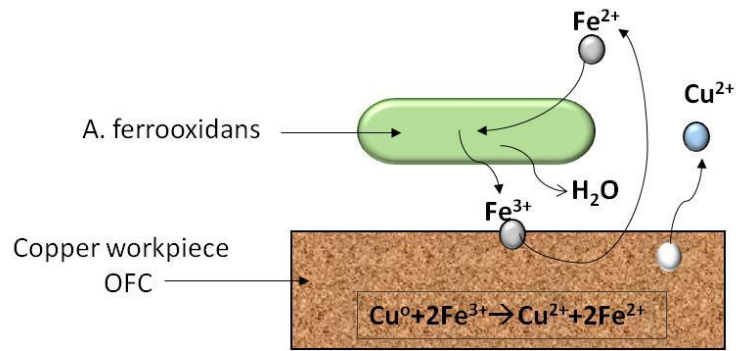


Figura 18. Esquema ilustrativo del proceso de biolixiviación sobre una placa de cobre puro.

La adición de H_2SO_4 para el control del pH podría tener también un pequeño efecto de extracción del Cu^0 , según la siguiente reacción (aunque sería de poca relevancia si la cantidad de ácido añadida es pequeña):

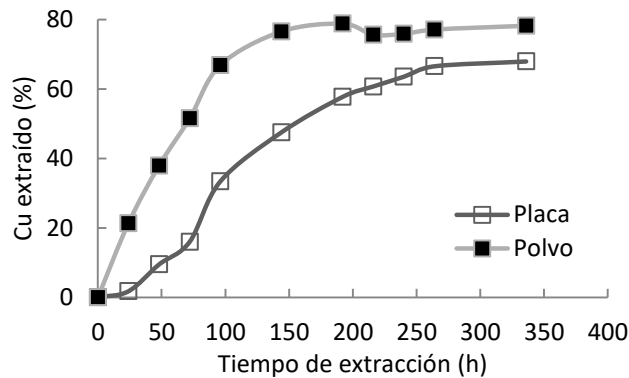
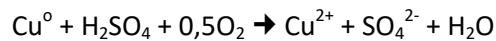


Figura 19. Extracción de Cu (%) en la muestra pulverizada y en la muestra placa sin triturar.

Una vez que el Cu^0 pasa a la disolución como Cu^{2+} las alternativas de separación serían la electrodeposición, tal y como sugieren autores como Joshi et al. (2017), que lograron un 92.85% de recuperación.

También se analizó la biolixiviación simultánea de otros metales minoritarios como el Pb y Ni junto con el metal mayoritario que es el Cu. Se seleccionaron estos dos metales como representativos de los metales minoritarios; uno de ellos, el Ni, con un precio elevado en el LME (12.9 €/kg a fecha 25/05/2018) y valor medio en las PCBs de 11.39 ± 1.05 mg/g, y otro, el Pb, con un precio reducido en el LME (2,09 €/kg a la misma fecha) y valor medio de 5.93 ± 1.37 mg/g, pero con implicaciones medioambientales importantes.

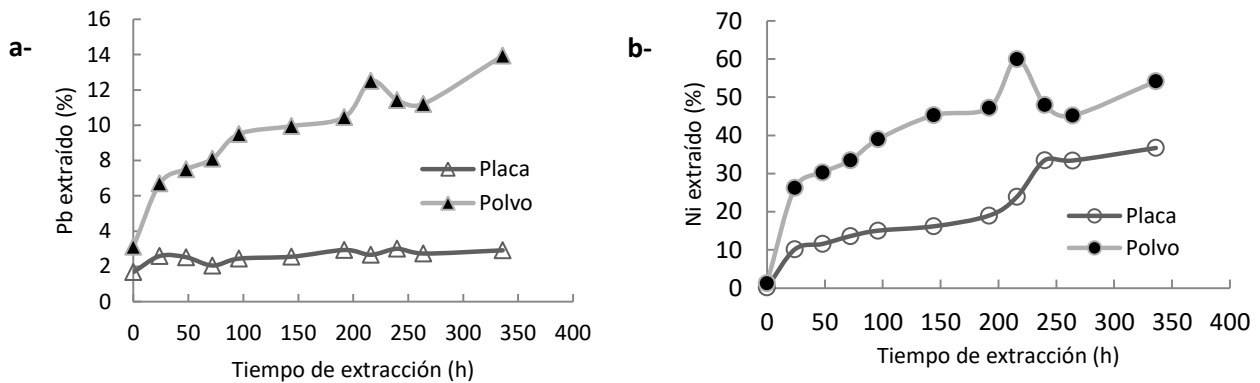


Figura 20. Extracción de a- Pb (%) y b- Ni (%) en la muestra pulverizada y en la muestra placa sin triturar.

La cantidad de Pb extraído en los ensayos alcanza un valor máximo cercano al 14%, lo que puede ser explicado por la presencia de este metal en amalgama, lo que le restaría accesibilidad al oxidante. Sin embargo en el caso de la placa las cantidades extraídas son prácticamente constantes a lo largo del tiempo y muy pequeñas (inferiores al 3%). Joshi et al. (2017) obtuvieron también valores muy reducidos de Pb extraído tanto para muestras pulverizadas como sin pulverizar (menores del 1% de total) (Figura 20).

En relación al Ni, se aprecia la misma tendencia en cuanto a que la eficacia de extracción es siempre mayor en la muestra en polvo. De hecho, la final de los 18 días de ensayo, la diferencia entre ambas fue del 47.5%. Pero, tras 216 horas, la extracción del Ni en la placa se dispara hasta el 60% y luego vuelve a descender. Autores como Joshi et al. (2014) señalaron que el aumento repentino de estos valores para luego descender se puede deber a la formación de precipitados, aunque en nuestro caso no hubo constancia visual de la aparición de sólidos en el medio.

Aunque en todos los casos, la muestra pulverizada logra una mayor eficacia de extracción, es de señalar que esas diferencias no son excesivamente altas como para que compense el gasto energético del pulverizado y la dificultad de separación posterior. El proceso con la placa resulta más práctico, ya que esta se puede extraer fácilmente de la disolución una vez agotada y se puede lavar más fácilmente. En el caso de la muestra pulverizada, la separación del polvo agotado, los microorganismos, los iones metálicos y/o posibles precipitados sería mucho más complicada. De hecho, autores como Adhapure et al. (2014) recomendaron usar piezas grandes de PCBs para simplificar el proceso de biolixiviación, siempre y cuando se tratara previamente para eliminar la cubierta plástica. En la figura 21 se observa la placa antes y después del ensayo biótico. El tratamiento logró eliminar casi toda la capa de Cu superior de la estructura sandwich y dejó al aire la capa interna de material epoxy.



Figura 21. Placa de un PCB antes y después del ensayo biótico.

Los ensayos bióticos demostraron la eficacia de la extracción del metal mayoritario de las PCBs pero sin olvidar que simultáneamente también se biolixivian otros metales minoritarios como el Ni y Pb (además de otros más que están presentes en la composición de estas muestras). Tras este trabajo, quedan muchos aspectos por investigar para optimizar el proceso como serían, aspectos operacionales como establecer la mejor relación carga/volumen inicial (pulp density, muestra/disolución) y velocidad de agitación en cada caso, cuantificar la actividad microbiana por técnicas biológicas (unidades formadoras de colonias etc), establecer los límites de toxicidad para los microorganismos tras la extracción... Y, también habría que estudiar sobre todo la reutilización y/o reactivación de las disoluciones agotadas y, en su caso, la gestión de las disoluciones finales. Finalmente, sería necesaria la construcción de una pequeña planta piloto de tratamiento y el estudio de viabilidad técnica, económica y medioambiental.

13.4.3. Conclusiones

Las conclusiones más relevantes de este apartado son:

- En el ensayo abiótico (ensayo en blanco sin microorganismos) empleando el medio 9K de crecimiento se concluyó que la máxima cantidad de Cu extraída era del 2.6%. Esta cantidad tan reducida se debió a la reacción de oxidación del Fe^{2+} presente con las mínimas cantidades de O_2 gas disuelto en el medio gracias a la agitación.
- En el ensayo biótico con la muestra pulverizada y en placa, se llevó a cabo un estricto control del pH (ajustado con ácido sulfúrico), lo que impidió los problemas derivados de la formación de precipitados. En los 18 días de ensayo, se alcanzaron valores del potencial redox inferiores a 580-600 mV, lo que aseguraba una cantidad de Fe^{2+} suficiente para la actividad microbiana.
- En los ensayos bióticos con muestra pulverizada y muestra en placa sin triturar se concluyó que la actividad de oxidación bacteriana en el medio con la placa (baja concentración de Fe^{2+} a lo largo del ensayo) era superior a la de la muestra en polvo. Este hecho se debe a que el medio con placa es más "limpio" y favorable, que la disolución agitada del polvo, la cual además de contener la resina epoxy verde, es más turbia y compleja.

- Sin embargo, una vez formado el oxidante Fe^{3+} , el contacto entre este y los metales contenidos en la muestra pulverizada es mejor que en la placa, por lo que los rendimientos de extracción de cobre son más altos en el primer caso; concretamente fueron 78.26% y 67.96% para el polvo y la placa respectivamente.
- A pesar de que la extracción de Cu es un 15.1% más elevada empleando la muestra en polvo, se concluyó que operacionalmente era más recomendable proceder a la bioextracción usando placas enteras (previamente tratadas con NaOH). Una vez finalizado el proceso de biolixiviación, la placa se puede sacar fácilmente del medio y lavar adecuadamente. En el caso del polvo, la muestra residual ya tratada quedaba en el medio mezclada totalmente con los microorganismos y todos los metales extraídos, lo que dificultaba su separación.
- Se cuantificó la cantidad de plomo (contaminante medioambiental reconocido) y de níquel (metal de elevado precio en el mercado de valores de metales) que fue lixiviada simultáneamente con el cobre. La cantidad de Pb extraído en los ensayos alcanza un valor máximo cercano al 14% en polvo, muy superior al obtenido en la muestra de la placa. En relación al Ni, se aprecia la misma tendencia en cuanto a que la eficacia de extracción es siempre mayor en la muestra en polvo.
- Como continuación a este estudio, habría que seguir investigando para, por ejemplo, establecer la mejor relación carga/volumen inicial (pulp density, muestra/disolución) y velocidad de agitación en cada caso, cuantificar la actividad microbiana por técnicas biológicas, establecer los límites de toxicidad para los microorganismos tras la extracción etc. La reactivación y/o gestión de las disoluciones resultantes es otro aspecto muy importante junto con la optimización de los procesos de separación de los metales extraídos.

14. Diagrama de Gant

Este proyecto se dividirá en una serie de tareas principales para definir con precisión cada actividad de este trabajo. En dichas tareas se ha indicado la duración de la misma en días, la carga de trabajo que suponen y, por último, los recursos técnicos y humanos que se necesitan para su realización.

Las tareas principales del proyecto son:

- PT1. Definición y planificación del proyecto
- PT2. Búsqueda de información
- PT3. Planteamiento inicial y análisis de alternativas
- PT4. Búsqueda y selección de dispositivos móviles
- PT5. Caracterización previa

- PT6. Preparación medio biológico
- PT7. Ensayos en medio biótico y abiótico
- PT8. Análisis de resultados y alternativas
- PT9. Redacción del trabajo fin de grado

PT1. Definición y planificación del proyecto: Tarea consistente en la definición del tema central del proyecto, su estructuración y planificación de los apartados generales del mismo.

Responsable: Ingeniero junior y director. Carga de trabajo: 15 horas. Recursos técnicos: Ordenador y bases de datos Science Direct. Duración: 15 días.

Subtareas:

Adquisición de conocimientos básicos sobre el tema: Subtarea destinada a la adquisición de conocimientos básicos, sin profundización, sobre el tema del proyecto, para permitir una mayor coherencia a la hora de estructurar el trabajo.

Planteamiento del trabajo: Estructuración general del proyecto enfocada a la definición de los pasos a seguir en la elaboración del mismo.

Definición de apartados fundamentales: Especificación de los distintos apartados que deberá incluir el trabajo para su posterior redacción.

PT2. Búsqueda de información: Tarea destinada a la obtención de conocimientos para la elaboración del proyecto, mediante la obtención de artículos en revistas de alto índice de impacto e información general especializada.

Responsable: Ingeniero junior y director. Carga de trabajo: 60 horas. Recursos técnicos: Ordenador, bases de datos (Science Direct y otros). Duración: 60 días.

PT3. Planteamiento inicial y análisis de alternativas: Esta tarea consiste en plantear las adversidades que se dan a la hora del reciclaje y recuperación de los materiales desechados, como los problemas de salud pública y de contaminación del medio ambiente y analizar las alternativas de tratamiento más comunes hoy en día y poder dar una solución para un reciclado y recuperación eficiente.

Responsable: Ingeniero junior y director. Carga de trabajo: 25 horas. Recursos técnicos: Ordenador. Duración: 15 días.

PT4. Búsqueda y selección de dispositivos móviles: Tarea destinada a la recolecta de dispositivos móviles, desmontaje de los teléfonos móviles, selección de placas base para la molienda y tratamiento para la eliminación de la capa de plástico epoxy protectora.

Responsable: Ingeniero junior y director. Carga de trabajo: 60 horas. Recursos técnicos: Estuche de precisión, molino RETSCH SM 2000, material de laboratorio y reactivos. Duración: 60 días.

Subtareas:

Separación de piezas y partes de los móviles: Subtarea destinada al desarme y desmontaje de los teléfonos móviles mediante el estuche de precisión. Con el objetivo de sacar la placa base en la mejor de las condiciones posibles.

Selección de placas base: Una vez las placas base están separadas del resto de componentes de los móviles, esta tarea consiste en la elección de las placas base apropiadas para la posterior molienda.

Procedimiento de trituración de las placas base: Se trata de triturar las placas bases en diferentes tamaños de partícula de manera que quede una muestra lo más homogénea posible para su futura utilización en las disoluciones y caracterización de metales.

Tratamiento adicional para la eliminación de la capa de plástico: Subtarea con el objetivo de despegar la protección de plástico de las placas base para un posible ataque más efectivo de los microorganismos utilizados en el proceso de bioleaching.

PT5. Caracterización previa. Tarea que consiste en la caracterización de metales de las muestras obtenidas de la molienda de placas y de placas enteras por medio de tres procesos diferentes; análisis térmico, análisis de rayos EDXRF y digestión ácida.

Responsable: Ingeniero junior y director. Carga de trabajo: 55h horas. Recursos técnicos: Equipo EDXRF de sobremesa Fischerscope XDAL, una mufla modelo SELECTA SELECT-HORN, un equipo Digestor ETHOS ADVANCED de ataque por microondas, un equipo Perkin Elmer OPTIMA 2000DV con un nebulizador ultrasonic CETAC U 5000AT+ y un equipo de AAS Perkin Elmer AAnalyst 100. Duración: 45 días.

Subtareas:

Análisis térmico: Esta subtarea está destinada a la caracterización del polvo obtenido de la molienda de PCBs mediante un tratamiento térmico realizado por medio de una mufla, en el que se trató de volatilizar todos aquellos plásticos que contiene una placa base por medio del incremento de la temperatura, asociando la pérdida de peso a una posible resina epoxy.

Análisis de EDRFX: Este tipo de caracterizaciones se considera no destructiva, ya que se utiliza la placa base entera sin triturar para por medio de un equipo EDRFX del que dispone la Escuela para poder caracterizar los diferentes puntos seleccionados en la placa.

Digestión ácida: Esta subtarea se llevó a cabo con el polvo obtenido de la molienda, en la que la muestra sólida se trata de disolver con reactivos y oxidantes de manera que se puedan medir todos los metales de interés por medio de ICP-OES y espectrometría de absorción atómica.

PT6. Preparación medio biológico: Tarea destinada a la preparación de las soluciones necesarias para la creación tanto del medio 882 como del medio 9K utilizados para el cultivo de los microorganismos recibidos de Alemania y su posterior utilización como medio de disolución de metales.

Responsable: Ingeniero junior y director. **Carga de trabajo:** 15 horas. **Recursos técnicos:** Microorganismos, laboratorio para cultivo y crecimiento de bacterias, y material de laboratorio. **Duración:** 15 días.

PT7. Ensayos en medio biótico y abiótico: Esta tarea consistió en la extracción de diferentes muestras, unas de ellas en medio abiótico y otras en medio biótico en parciales de tiempo de alrededor de 24h. En algunos casos se llegó a coger muestra tras el paso del fin de semana. Las muestras recogidas mediante pipetas de 10 ml consistieron tanto en medio abiótico como con bacterias de disoluciones con polvo de placa base y con placas base enteras.

Responsable: Ingeniero junior y director. **Carga de trabajo:** 45 horas. **Recursos técnicos:** Material de laboratorio (Vasos de precipitado, reactivos, sujetador para las placas base enteras etc), agitadores e imán. **Duración:** 45 días.

Subtareas:

Ensayo en medio abiótico: Esta subtarea consiste en preparar disoluciones por duplicado del medio 9K sin bacterias con polvo de PCB y con la placa base entera. Tras someterlo a una agitación continua se tomaron muestras cada cierto tiempo por medio de pipetas de 10 ml.

Ensayo en medio biótico: Este proceso fue de más larga duración ya que el cultivo y crecimiento de las bacterias y microorganismos necesita de un tiempo previo a su utilización. Se sometió a una agitación continua, y se tomaron muestras para su futura medición de metales.

PT8. Análisis de resultados y alternativas: Tras las muestras analizadas y los resultados obtenidos, ésta tarea consiste en la interpretación de los resultados y la aplicación de una posible alternativa de tratamiento. De hecho, al analizar las muestras y al ser tan complejas con cantidad abundante de metales fue complicado medir todos los metales que contenían las soluciones ya que algunas señales de diferentes metales se interferían. Este análisis concluyó con

Responsable: Ingeniero junior y director. Carga de trabajo: 15 horas. Recursos técnicos: Ordenador.
Duración: 15 días.

PT9. Redacción del trabajo fin de grado: Esta tarea está destinada a la redacción de los distintos apartados fundamentales, previamente definidos, en los que se dividen los trabajos de fin de grado del ingeniero junior.

Responsable: Ingeniero junior. Carga de trabajo: 60h. Recursos técnicos: Ordenador y licencia de Office. Duración: 30 días.

Como se puede ver en la figura 22, diagrama de Gantt de la planificación del proyecto, el proyecto comenzó el día 4 de septiembre de 2017 y finalizará el 28 de junio de 2018, siendo la duración total de éste **203 días laborables**.

Observando el mismo se puede decir que las tareas más duraderas son las PT2 y PT4, lo cual se debe a que son tareas iniciales, en las cuales el proyecto todavía no está del todo definido y necesitan de horas de dedicación. Sin embargo, la tarea final PT9, redacción de los trabajos fin de grado, a pesar de ser más corta en cuanto a tiempo es la tarea que mayor carga de trabajo supone. La redacción de todo el documento es una tarea costosa, que lleva tiempo, pero el hecho de tener cada apartado bien organizado y definido hace que la redacción sea más fluida y no tan duradera. En el diagrama de Gantt mostrado a continuación (figura 22) se pueden observar colores diferentes según la tarea. Además, para poder diferenciar las subtareas se ha procedido a colorear de un tono más claro el tiempo de realización de las subtareas.

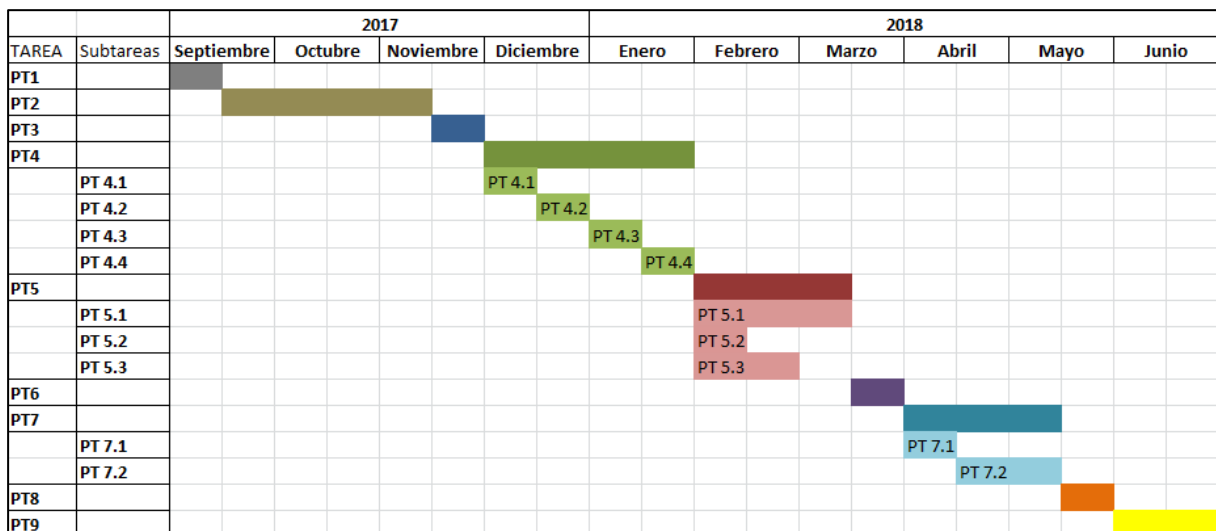


Figura 22. Diagrama de Gantt. Organización de las tareas realizadas.

15. Aspectos económicos: Presupuesto

El presupuesto de este trabajo se presenta estructurado como un proyecto de investigación ordinario que ha sido parcialmente financiado por un proyecto ministerial, tal y como se ha explicado en el apartado de Contexto.

Las partidas principales adaptadas a este trabajo son:

- Horas de personal internas
- Amortizaciones de equipos analíticos e informáticos
- Gastos:
 - a- Material fungible
 - b- Viajes y dietas
 - c- Subcontratación
 - d- Otros
- Costes indirectos

Las horas de personal internas representan la suma de las horas invertidas por cada persona (coste horario), dependiendo del cargo que ocupe. Se diferencia el director y el ingeniero junior que presentará su trabajo fin de grado y el coste horario se ha establecido en 50 € y 25 € respectivamente.

Las amortizaciones corresponden a las pérdidas de valor de los activos fijos que debido a su utilización hay que introducir en el presupuesto. Es un término económico y contable, referido al proceso de distribución en el tiempo de un valor duradero. En este proyecto se han empleado activos fijos de tipo informático (ordenador) y de tipo de análisis instrumental (equipo de horno microondas, mufla, equipo de absorción atómica AAS, equipo de ICP...).

El coste total de amortizaciones que se refleja en el presupuesto representa la suma de los productos de las horas invertidas en cada activo fijo por su tasa horaria, la obtención del cual se obtiene utilizando los datos de la tabla 10 y la siguiente ecuación.

$$\text{Coste unitario amortización} = \frac{\text{Precio adquisición}}{\text{Vida útil} * \text{Tiempo utilizado}}$$

NOTA: En éste trabajo de fin de grado experimental la separación de los números decimales se ha realizado mediante el punto por ser la notación científica internacional. Sin embargo, es de señalar que en el apartado de presupuesto se ha optado por emplear la coma decimal para facilitar la visualización dentro del contexto nacional.

Tabla 10. Datos para el cálculo de amortizaciones de equipos informáticos y equipos instrumentales.

Activo	Precio compra (€)	Vida útil (años)	Tiempo utilizado (h/año)	Coste unitario (€/h)
Ordenador	1500	5	1700	0,17
Balanzas analíticas	2500	20	20	6,25
Horno mufla	6500	10	250	2,60
Digestor microondas	8000	15	50	8,60
Absorción atómica AAS	18000	15	60	20,00
ICP	60000	15	150	26,67
Espectrofotómetro UV/Vis	6000	20	40	7,50

El apartado de gastos corresponde a los costes invertidos en el material o actividades necesarias de realizar para la realización del proyecto y que están ligados únicamente al mismo. Dada la naturaleza de este trabajo de tipo investigación, el apartado se ha dividido en varios subapartados:

- a- Material fungible. Se contempla la adquisición de reactivos comunes y material de laboratorio (ácidos como ácido nítrico, sulfúrico y clorhídrico, sales para el medio nutriente, gases como argón para el equipo de ICP, lámparas de cátodo hueco para el equipo de AAS, bases como el NaOH para eliminar la cubierta de plástico, pipetas de vidrio y automáticas, matraces para las diluciones, puntas de pipetas, cartuchos repuesto para el sistema de obtención de agua miliQ, toners de impresoras, adaptadores para las mesas de agitación orbital, disoluciones patrones de metales, cepas bacterianas certificadas, soportes, etc). Además será necesaria la adquisición de móviles obsoletos para la extracción de las placas base.
- b- Viajes y dietas. Se incluyen los desplazamientos para la adquisición de los móviles obsoletos y para el traslado en persona de algunas muestras a la Facultad de Ingeniería de Vitoria/Gasteiz.
- c- Subcontratación. Algunos ensayos, como por ejemplo, el análisis EDREX han sido subcontratado al servicio Sgiker de la Universidad del País Vasco (UPV/EHU).
- d- Otros. Se incluyen gastos en equipos de protección individual (máscaras, guantes y gafas), compra de algunos artículos de pago, fotocopias y posibles imprevistos.

Los costes indirectos se estiman como un 10% de los gastos de proyecto e incluyen partidas como el consumo de agua, gas, teléfono y electricidad.

En la Tabla 11 se muestran todas las partidas desglosadas y en la Tabla 12, un resumen final del presupuesto.

Tabla 11. Presupuesto desglosado por partidas.

	Unidades	Nº Unidades	Coste Unitario (€)	Coste (€)
Horas de personal internas				12.750,0
Director	h	80	50	4.000,0
Ingeniero junior	h	350	25	8.750,0
Amortizaciones				3.104,5
Ordenador	h	485	0,17	82,4
Balanzas	h	20	2,08	41,6
Horno mufla	h	250	2,60	650,0
Digestor microondas	h	50	8,60	430,0
Absorción atómica AAS	h	60	20,0	1.200,0
ICP	h	150	26,67	4.000,5
Espectrofotómetro UV/Vis	h	40	7,50	300,0
Gastos				8.505,0
- Material fungible				8.000,0
Material de lab			3.000,0	
Reactivos qcos			5.000,0	
- Viajes y Dietas		5	35	175,0
- Subcontratación		2	40	80,0
- Otros		-	250	250,0
SUBTOTAL				24.359,5
Costes indirectos	10 %			2.435,9
TOTAL				26.795,4

Tabla 12. Resumen del presupuesto.

Partidas	Coste total (€)
Horas de personal internas	12.750,0
Amortizaciones de equipos analíticos e informáticos	3.104,5
Gastos	8.505,0
Costes indirectos	2.435,9
TOTAL	<u>26.795,4 €</u>

CONCLUSIONES FINALES

A continuación se presentan de manera resumida las conclusiones más relevantes obtenidas en este trabajo fin de grado:

- Los tratamientos de biolixiviación de los residuos electrónicos, en los que participan microorganismos, constituyen una alternativa atractiva en vías de investigación y desarrollo. En este trabajo se han seleccionado las placas base (PCBs) de teléfonos móviles en desuso para investigar la biorecuperación o bioextracción de cobre de las mismas.
- Aunque las PCBs seleccionadas fueron de la misma marca comercial y fabricadas en un mismo periodo de tiempo, resultó muy difícil obtener placas exactamente iguales y, por lo tanto, obtener muestras de partida homogéneas. Los procesos de fabricación y la innovación en este campo son tan rápidas que la variabilidad de las PCBs es muy alta.
- Todas las PCBs están formadas por una fracción metálica y otra no metálica. Dentro de esta última se puede destacar el recubrimiento de resina epoxy (verde) que cubre sobre todo la capa de Cu. Resultó imprescindible tratar las placas con una disolución de NaOH 10 M para eliminar este recubrimiento y dejar accesible así el cobre para los ensayos de lixiviación cuando se empleaba la placa sin triturar. En caso contrario, esa capa actúa como cubierta protectora ante los oxidantes de la lixiviación.
- El proceso de trituración de las placas fue complejo debido a la tipología de las muestras. En la muestra pulverizada se apreció que el proceso de trituración no lograba un producto final muy homogéneo, y además se concluyó que la parte más fibrosa y de menor tamaño correspondería a la fracción no metálica. Finalmente se obtuvo una muestra de tamaño de partícula inferior a 0.75 mm (60% de la muestra inicial) para posteriores análisis.
- La muestra en polvo de las PCBs de teléfonos móviles presentó una pérdida de peso total de 13.44% cuando se calentó en aire hasta 800 °C. La velocidad de pérdida de peso fue mayor hasta 350 °C y luego disminuyó debido a la formación de óxidos metálicos y otros productos de degradación.
- Se concluyó que el elemento mayoritario de la muestra de polvo de PCBs era el Cu, cuyo contenido medio ascendió a 435±54 mg/g muestra. Este valor fue superior a los resultados publicados en la bibliografía, lo que puede ser debido a que las partículas de este elemento se acumularon en la muestra de tamaño de partícula más pequeño obtenido en el proceso de trituración y molienda. El segundo elemento más abundante en la muestra de este trabajo fue el Sn, seguido de Al, Fe y Ni.
- Tras la adquisición y activación de la bacteria seleccionada en este trabajo (*Acidithiobacillus ferrooxidans*), se inoculó el cultivo en el medio 9K. En esta disolución biótica se estudió el

proceso de biolixiviación empleando una muestra en polvo de las PCBs o un tozo de las mismas sin triturar (pero previamente tratado con NaOH). Se concluyó que la actividad de oxidación bacteriana ($\text{Fe}^{2+} \rightarrow \text{Fe}^{3+}$) en el medio con la placa era superior a la de la muestra en polvo. Este hecho se debe a que la disolución con placa era más “limpia” y favorable, que la disolución agitada del polvo, la cual además de contener la resina epoxy verde, era más turbia y compleja.

- En los ensayos bióticos también se concluyó que una vez formado el oxidante Fe^{3+} , el contacto entre este y los metales contenidos en la muestra pulverizada es mejor que en la placa, por lo que los rendimientos de extracción de cobre son más altos en el primer caso (78.26% polvo y 67.96% placa).
- A pesar de que la extracción de Cu fue un 15.1% más elevada empleando la muestra en polvo, se concluyó que operacionalmente era más recomendable proceder a la bioextracción usando placas enteras (previamente eliminada la cubierta epoxy). La placa una vez tratada se pudo sacar fácilmente del medio y lavar adecuadamente. En el caso del polvo, la muestra residual quedaba en el medio mezclada totalmente con los microorganismos y todos los metales extraídos, lo que dificultaba su separación.
- Se midió la cantidad de Pb y Ni simultáneamente extraída con el cobre en los ensayos bióticos. La cantidad de Pb alcanzó un valor máximo cercano al 14% en la muestra en polvo, y en relación al Ni, se apreció la misma tendencia en cuanto a que la eficacia de extracción es siempre mayor en la muestra triturada.
- Finalmente, se concluyó la necesidad de seguir investigando en esta línea, ya que quedan muchos aspectos operacionales por estudiar. Se ha demostrado que es posible la recuperación de metales por métodos de biolixiviación sostenibles, eficaces y más respetuoso con el medio ambiente que los métodos tradicionales, pero sería necesario continuar con esta investigación y estudiar con detalle la viabilidad técnica, económica y medioambiental del proceso global.

BIBLIOGRAFIA

Adhapure NN, Dhakephalkar PK, Dhakephalkar AP, Tembhurkar VR, Rajgure AV, Deshmukh AM (2014) Use of large pieces of printed circuit boards for bioleaching to avoid 'precipitate contamination problem' and to simplify overall metal recovery. *Methods X* 1: 181-186.

Arshadi M, Mousavi SM, Rasoulnia P (2016) Enhancement of simultaneous gold and copper recovery from discarded mobile phone PCBs using *Bacillus megaterium*: RSM based optimization of effective factors and evaluation of their interactions. *Waste Management* 57: 158-167.

Awasthi AK, Li J (2017) An overview of the potential of eco-friendly hybrid strategy for metal recycling from WEEE. *Resources, Conservation and Recycling* 126: 228-239.

Baldé C, Wang F, Kuehr R, Huisman J (2015) *The global e-waste monitor-2014*; United Nations University, IAS-SCY-CLE: Bonn.

Berchin I, Sima M, de Lima MA, Biesel S, Piazza dos Santos L, Ferreira R, de Andrade Guerra JB, Ceci F (2018) The importance of international conferences on sustainable development as higher education institutions' strategies to promote sustainability: A case study in Brazil. *Journal of Cleaner Production* 171: 756-772.

Bian J, Bai H, Li W, Yin J, Xu H (2016) Comparative environmental life cycle assessment of waste mobile phone recycling in China. *Journal of Cleaner Production* 131: 209-218.

Boks C, Huisman J, Stevels A (2000) Combining economic & environmental considerations in cellular phone design. *Proceedings of the 2000 IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*, DOI: 10.1109/ISEE.2000.857620.

Chen M, Huang J, Ogunseitan A, Zhu N, Wang Y (2015b) Comparative study on copper leaching from waste printed circuit boards by typical ionic liquid acids. *Waste Management* 41: 142-147.

Chen M, Zhang S, Huang J, Chen H (2015a) Lead during the leaching process of copper from waste printed circuit boards by five typical ionic liquid acids. *Journal of Cleaner Production* 95: 142-147.

Corvellec H (2016) A performative definition of waste prevention. *Waste Management* 52: 3-13.

Cui J, Zhang L (2008) Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials* 158: 228-256.

de Jesús A, Antunes P, Santos R, Mendonça S (2017) Eco-Innovation in the transition to a circular economy: An analytical literature review. *Journal of Cleaner Production* 10.1016/j.jclepro.2017.11.111.

Díaz-Tena E, Gallastegui G, Hipperdinger M, Donati ER, Ramírez M, Rodríguez A, López de Lacalle LN, Elías A (2016) New advances in copper biomachining by iron-oxidizing bacteria. *Corrosion Science* 112 (2016) 385–392;

Directive RoHS 2002/95 / EC. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32002L0095&from=ES>.

DSMZ <https://www.dsmz.de/about-us.html>

European Commission (2016) <https://ec.europa.eu/transparency/regdoc/rep/1/2016/ES/1-2016-381-ES-F1-1.PDF>.

European Commission, Directive 2002/96/EC of the European Parliament and of the Council on Waste Electrical and Electronic Equipment, Official Journal of the European Commission L37/24 (2003) Brussels.

Eurostat <http://ec.europa.eu/eurostat/web/waste/key-waste-streams/weee>

Fercoq A, Lamouri S, Carbone V (2016) Lean/Green integration focused on waste reduction techniques. *Journal of Cleaner Production* 137: 567-578.

Gharfalkar M, Court R, Campbell C, Ali Z, Hillier G (2015) Analysis of waste hierarchy in the European waste directive 2008/98/EC. *Waste Management* 39: 305-313.

Gu W, Bai J, Dai J, Zhang C, Yuan W, Wang J, Wang P, Zhao X (2014) Characterization of Extreme Acidophile Bacteria (*Acidithiobacillus ferrooxidans*) Bioleaching Copper from Flexible PCB by ICP-AES. Hindawi Publishing Corporation *Journal of Spectroscopy* 64: 234-242.

Hadi P, Xu M, S.K.Lin C, Hui C, McKay G (2015) Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization. *Journal of Hazardous Materials* 283: 234–243.

Hira M, Yadav S, Morthekai P, Holgersson S, Steenari BM, Björkman M, Cullbrand K (2017) Analysis of the metal content of small-size Waste Electric and Electronic Equipment (WEEE) printed circuit boards—part 1: Internetrouters, mobile phones and smartphones. *Resources, Conservation and Recycling* 134 (2017) 243–252.

Hira M, Yadav S, Morthekai P, Linda A, Kumar S, Sharma A (2017) Mobile Phones—An asset or a liability: A study based on characterization and assessment of metals in waste mobile phone components using leaching tests. *Journal of Hazardous Materials* 342: 29–40.

Iannicelli-Zubiani ME, Giani MI, Recanati F, Dotelli G, Puricelli S, Cristiani C (2017) Environmental impacts of a hydrometallurgical process for electronic waste treatment: A life cycle assessment case

study. *Journal of Cleaner Production* 140: 1204-1216.

Isildar A, van de Vossenberg J, R. Rene E, D. van Hullebusch E, N. L. Lens P (2016) Two-step bioleaching of copper and gold from discarded printed circuit boards (PCB) *Waste Management* 57: 149-157.

Jadhao P, Chauhan G, Pant K.K, Nigam K.D.P. (2016) Greener approach for the extraction of copper metal from electronic waste. *Waste Management* 57: 102-112.

Jagannath A, Shetty KV, Saidutta MB (2017) Bioleaching of copper from electronic waste using *Acinetobacter* sp. Cr B2 in a pulsed plate column operated in batch and sequential batch mode. *Journal of Environmental Chemical Engineering* 5: 1599–1607.

Joshi V, Shah N, Wakte P, Dhakephalkar P, Dhakephalkar A, Khobragade R, Naphade B, Shaikh S, Deshmukh A, Adhapure N (2017) Comparative bioleaching of metals from pulverized and non-pulverized PCBs of cell phone charger: advantages of non-pulverized PCBs. *Environmental Science and Pollution Research* 24: 28277-28286.

Kasper A, B.T. Berselli G, D. Freitas B, Tenório J A.S, Bernardes A.M, Veit H (2011) Printed wiring boards for mobile phones: Characterization and recycling of copper. *Waste Management* 31: 2536–2545.

Kaya M (2016) Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Management* 57: 64–90.

Kumar A, Maria Holuszko M, Espinosa DCR (2017) E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices. *Resources, Conservation and Recycling* 122: 32–42.

Lazarevic D, Valve H (2017) Narrating expectations for the circular economy: Towards a common and contested European transition. *Energy Research & Social Science* 31: 60-69.

Lin KH, Chiang HL (2014) Liquid oil and residual characteristics of printed circuit board recycle by pyrolysis. *Journal of Hazardous materials* 271: 258-265. <http://dx.doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.02.031>.

Linda A, Kumar S, Sharma A (2018) Mobile Phones—An asset or a liability: A study based on characterization and assessment of metals in waste mobile phone components using leaching tests. *Journal of Hazardous Materials* 342: 29–40.

Lixandru A, Venkatesan P, Jönsson C, Poenaru I, Hall B, Yang Y, Walton A, Güth K, Gaub R, Gutfleisch O (2017) Identification and recovery of rare-earth permanent magnets from waste electrical and electronic equipment. *Waste Management* 68: 482-489.

Loyo C, Arroyo C, Aldás M, Montero R (2015) Extracción y Caracterización de la Fracción No Metálica de las Tarjetas de Circuitos Impresos de Computadoras Desechadas. *Revista Politécnica* 36: Nº 2.

Lyrsa <http://www.lyrsa.es/mercado-de-metales>

Marra A, Cesaro A, Rene ER, Belgiorno V, Lens P N.L. (2018) Bioleaching of metals from WEEE shredding dust. *Journal of Environmental Management* 210: 180-190.

Moltó J, Egea S, Conesa JA, Font R (2011) Thermal decomposition of electronic wastes: Mobile phone case and other parts. *Waste Management* 31: 2546–2552.

Ortuño N, Moltó J, Egea S, Font R, Conesa JA (2013) Thermogravimetric study of the decomposition of printed circuit boards from mobile phones. *Journal of Analytical and Applied Pyrolysis* 103: 189–200.

Pathak P, Srivastava R.R., Ojasvi (2017) Assessment of legislation and practices for the sustainable management of waste electrical and electronic equipment in India. *Renewable and Sustainable Energy Reviews* 78: 220-232.

Petter P.M.H., Veit H.M., Bernardes A.M. (2014) Evaluation of gold and silver leaching from printed circuit board of cellphones. *Waste Management* 34: 475–482.

Priya A, Hait S (2017) Comparative assessment of metallurgical recovery of metals from electronic waste with special emphasis on bioleaching. *Environ Sci Pollut Res* 24: 6989-7008.

Rajaroo R, Sahajwalla V, Cayumil R, Park M, Khanna R (2014) Novel approach for processing hazardous electronic waste. *Procedia Environ. Sci.* 21: 33-41.

Saini R, Khanna R, Dutta R.K., Cayumil R, Ikram-UI-Haq M, Agarwala V, Ellamparuthy G, Jayasankar K, Mukherjee P.S., Sahajwalla V (2017) A novel approach for reducing toxic emissions during high temperature processing of electronic waste. *Waste Management* 64: 182-189.

Sakunda P (2013) Strategy of e-waste Management. <http://www.slideshare.net/ketanwadodkar/e-waste-tce-r2?related=2>.

Senthil Velmurugan M (2016) Environmental and health aspects of mobile phone production and use: Suggestions for innovation and policy. *Environmental Innovation and Societal Transitions* 21: 69-79.

Shuanggui Y, Baoguo J, Chun L (2011) The tentative idea of energy recovery based on "3R" principle. *Procedia Engineering* 21: 1188 – 1192.

- Silvas F, Correa M, Caldas M, Tavares de Moraes V, Espinosa D, Tenório J (2015) Printed circuit board recycling: Physical processing and copper extraction by selective leaching. *Waste Management* 46: 503–510.
- Singh J, Ordoñez I (2016) Resource recovery from post-consumer waste: important lessons for the upcoming circular economy. *Journal of Cleaner Production* 134: 342-353.
- Sugiyama K, Honma O, Mishima N (2016) Quantitative Analysis of Material Flow of Used Mobile Phones in Japan. *Procedia CIRP* 40: 79 – 84.
- Tesfaye F, Lindberg D, Hamuyuni J, Taskinen P, Hupa L (2017) Improving urban mining practices for optimal recovery of resources from ewaste. *Minerals Engineering* 111: 209–221.
- Thavalingan V, Karunasena G (2016) Mobile phone waste management in developing countries: A case of Sri Lanka. *Resources, Conservation and Recycling* 109: 34–43.
- The European Commission, 2008. Directive 2008/98 / CE. <https://eur-lex.europa.eu/legal-content/ES/TXT/PDF/?uri=CELEX:32008L0098&from=ES>.
- The European Commission, 2012. Directive 2012/19/EU, Retrieved from <http://eur-lex.europa.eu/LexUriServ/LexUriServ.do?uri=OJ:L:2012:197:0038:0071:ES:PDF>.
- Tuncuk A, Stazi V, Akcil A, Yazici E.Y., Deveci H (2012) Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Minerals Engineering* 25: 28-37.
- Valix M (2017) Biorecovery of Electronic Waste: Milestones and Challenges. *Current Developments in Biotechnology and Bioengineering: Solid Waste Management* 1: 407-435.
- Vats M.C., Singh S.K. (2015) Assessment of gold and silver in assorted mobile phone printed circuit boards (PCBs): Original article. *Waste Management* 45: 280-288.
- Veit HM, Diehl TR, Salami AP, Rodrigues JS, Bernardes AM, Tenório JAS (2015) Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. *Waste Management* 25: 67-74.
- Veit HM, Juchneski NC de F, Scherer J (2014) Use of gravity separation in metals concentration from printed circuit board scraps. *Revista Escola de Minas* 67: 73-79.
- Williams X, Patarroyo A.M., Martins P (2015) Chapter 21: Managing Costs of Production and Processing. *Sugarcane*: 439-453.

World gold Council, 2013. The direct economic impact of gold.<https://www.pwc.com/eu_GX/gx/mining/publications/assets/pwc-the-direct-economic-impact-of-gold.pdf>

Xiang Y, Wu P, Zhu N, Zhang T, Liu W, Wu J, Li P (2010) Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage. *Journal of Hazardous Materials* 184: 812-818.

Yamane L, Tavares de Moraes V, Espinosa D, Tenório JA (2011) Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Management* 31 (2011) 2553–2558.








Yildirim E, Onwudili J, Williams P (2015) Chemical Recycling of Printed Circuit Board Waste by Depolymerization in Sub- and Supercritical Solvents. *Waste Biomass Valor* 6: 959–965.









Zhang L, Xu Z (2016) A review of current progress of recycling technologies for metals from waste electrical and electronic equipment. *Journal of Cleaner Production* 127: 19-36.

ANEXO I






TABLA CON LOS MOVILES EMPLEADOS

IDENTIFICACIÓN DE TELÉFONOS NOKIA DISPONIBLES

Numero identificación	Nombre	Imagen	Peso inicial (g)	Peso placa (g)	Utilidad	Año de fabricacion
1	Nokia 7310		81.6594	12.3027	Molienda	2008
2	Nokia 7310		82.6129	12.7679	Molienda	2008
3	Nokia X3		103	8.1986	No vale, raro, en dos partes	2009
4	Nokia Asha 300		87.5065	17.4663	No usado, ni útil	2011
5	Nokia 6021		89.3808	18.1354	Molienda	2004
6	Nokia 2100		85.7374	14.7753	Molienda	2003
7	Nokia 2610		81.3924	16.4580	Molienda	2006

8	Nokia 3100 (viene sin batería)		99	13.5706g	2 de este modelo, No. 8 y 16	2003
9	Nokia 3390		132.2037	20.9105		2000
10	Nokia 3410		114.0031	22.6407g	2 de este modelo, No. 10 y 11	2002
11	Nokia 3410		114.0031	22.6407	2 de este modelo No. 10 y 11	2002
12	Nokia 5210		90.4522	14.4148g	2 de este modelo, No. 12 y 13	2002
13	Nolia 5210		90.4522	14.0143g	2 de este modelo No.12 y 13	2002
14	Nokia 2330 classic		80g	14.7026g	2 de este modelo. No. 14 y 15	2009
15	Nokia 2330 classic		80g	14.7448g	2 de este modelo. No. 14 y 15	2009

16	Nokia 3100 (igual que no. 8)		99g	14,4587g	repe	2003
17	Nokia 2600 classic		73,2g	10,434g	Molienda	2008
18	Nokia 3100 (viene sin batería)		99g	14.3491g	2 de este modelo, No. 8 y 16	2003
19	Nokia 1650		80g	13.4660g	Sin utilizar	2007
20	Nokia 2330 classic		80g	13.3607g	Igual que 14 y 15	2009
21	Nokia C2-01		89g	11.529g		2011
22	Nokia X3-02		77,4g	8,685g		2010
23	Nokia 5070		88g	16.5049g	Sin utilizar	2007
24	Nokia 5130 XpressMusic		88g	14.5642g	2 de este modelo. Nº24 y 26	2009

25	Nokia 1650		80g	13.0760g	Sin utilizar	2007
26	Nokia 5130 XpressMusic		88g	14.9941	2 de este modelo. Nº24 y 26	2009
27	Nokia 6300		91g	18.1325g	Sin utilizar.	2007
28	Nokia Asha 300		87.5065	15.1401	2 de este modelo. Nº 4 y 28	2011
29	Nokia 2630		66	10,7547	Sin utilizar	2007

ANEXO II

INSTRUCCIONES SIMPLIFICADAS DEL DIGESTOR, ICP Y AAS

Manual básico del digestor microondas e ICP-OES.

Las muestras tienen que cumplir una serie de condiciones para poderse analizar mediante ICP-OES.

A grandes rasgos son:

1. Muestra en estado líquido, con un **2% de HNO₃**.
 - HNO₃ 2% significa 20 mL de HNO₃ de botella (65%) en 1 L de milliQ.
 - Una de las opciones (que no la única) para llevar la muestra a disolución es digerirla en microondas, se explica a continuación el procedimiento.
2. La muestra ha de estar **filtrada a 0,45 μm**, o tamaños menores.
3. Las muestras a medir deben no deben superar los 100 ppm de cada analito a medir, ni 500 ppm de analitos que no se midan pero se señalen en ICP-OES.

Ejemplo: En un catalizador de Ni soportado en alúmina, se quiere medir Ni, pero no interesa medir Al. La concentración de Ni ha de estar por debajo de 100 ppm, y la de Al por debajo de 500 ppm.

4. Hay un contenido máximo de HF que puede soportar nuestra antorcha (es distinta que la del grupo de aguas, debemos asegurarnos de que usamos la nuestra). Si se va a utilizar este ácido, consultar a Marifeli.

Digestión en microondas

Equipo: Digestor Ethos 1 Advanced Microwave Digestion System.

1. Preparación

- 1.1.- Pesar el sólido en el vaso del microondas tarado. Introducir la menor cantidad de muestra posible.
- 1.2.- Añadir los ácidos al vaso
 - Hay un volumen mínimo (8 mL) y uno máximo (45 mL)
 - Cuidado desprendimiento de H₂ o CO₂
 - Cuidado con las reacciones exotérmicas y desprendimiento de gases, tener vaso abierto en la campana extractora
 - Cuidado reacciones de azufre y fosfatos.
 - **NO ROTULAR**
- 1.3.- Cerrar a mano y luego terminar con la llave dinamométrica.

CUIDADO, hay que apretar lo justo.

2. Uso

2.1.- Encender el digestor. Al encender éste se enciende a su vez el panel con el que se controla.

Contraseña:123456

2.2.- **Press PREP** → Icono de abrir carpeta → seleccionar **método*** → Icono de abrir carpeta → **Control for: T1** → **START** → Aparece un mensaje Do you really want to start..? Seleccionar **Yes**

*** Método: Temperatura máxima 200°C, Potencia máxima 1000W.**

2.3.- Mientras el **digestor** está **en marcha**, la **campana** de al lado ha de estar **ENCENDIDA** y **bajada**, ya que es la que recoge los gases que se puedan desprender en el digestor. **La anilla indica si el vaso se ha abierto o no.**

3. Limpieza

3.1.- La limpieza de los vasos consiste en una digestión igual a la utilizada, pero con la siguiente mezcla:

2mL HNO₃ + 10mL H₂O + 5 mL HCl.

3.2.- Asegurarse de que no quedan partículas en el vaso. No utilizar escobillas para lavar los vasos, si agua-jabón diluidos.

ICP-OES

Equipo: PERKIN ELMER OPTIMA 2000 OV

1. Arrancar elequipo

1.1.- Encender el espectrofotómetro: Botón ON. 1.2.-

Encender el baño. Botón ON.

1.3.- Encender el ordenador (**contraseña ICP.2013**) y abrir el programa **WinLab32** (la versión offline se puede utilizar con el equipo apagado para el pos procesado de datos).

1.4.- Encender el extractor.

1.5.- Abrir las válvulas todo o nada de los gases (Argón y Aire de compresor).

1.6.- Abrir los manorreductores hasta la marca indicada (Argón y Aire de compresor).

1.7.- Verificar que hay suficiente ácido nítrico 2% de limpieza del capilar y que la botella de recogida de ácido nítrico de limpieza usado no está llena. Si se estima que se va a desbordar durante el análisis o está muy llena, vaciarla en el bidón de Metales pesados en disolución ácida, debajo


del ICP.

1.8.- Colocar las mangueras de las bombas peristálticas (una en el autosampler que rellena solución de nítrico 2% el compartimento en el que se limpia el capilar de toma de muestra entre muestra y muestra, y otra que alimenta del autosampler al nebulizador).

2. Programa WinLab32

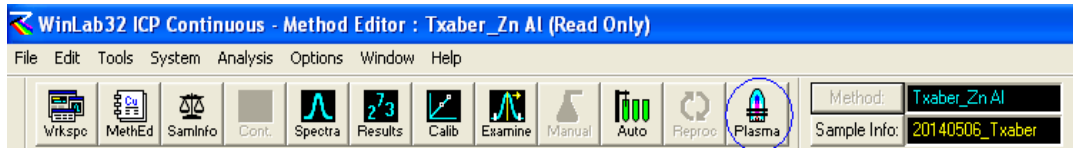
2.1.- Cargar el método (es importante hacerlo antes de encender el plasma porque el método indica la temperatura de éste): Arriba a la derecha aparece una ventana en la que se indica el método y el archivo del muestreador. Clicando en el método se abre la carpeta donde están todos

guardados y se selecciona el que se va a utilizar.

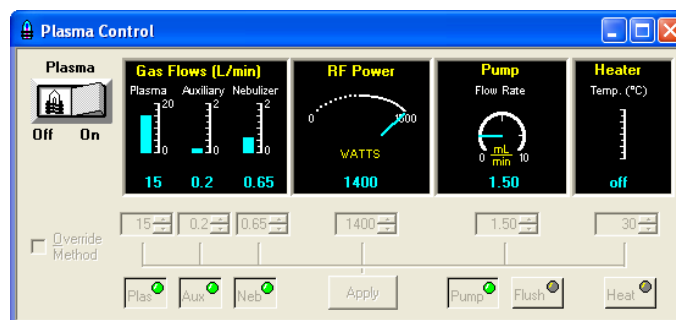


2.1.1 – Si hay que hacer un método nuevo: Abrir un método conocido ya existente y guardarlo con otro nombre. A partir de ahí, realizar las modificaciones necesarias: elementos, número y concentración de patrones, etc.

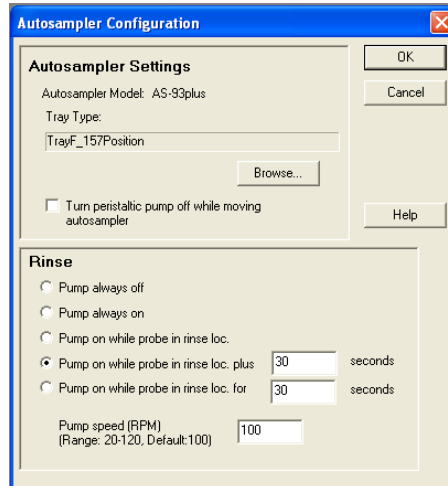
2.2.- Encender el plasma:



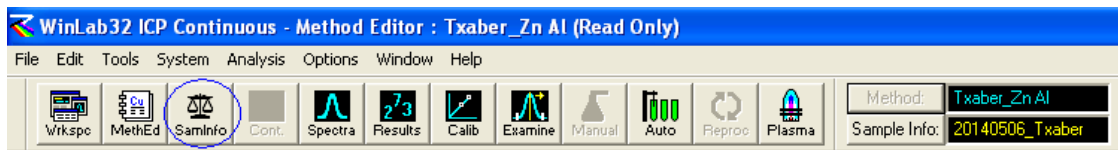
Botón ON. Hay que esperar a que estén en verde “plas”, “aux”, “neb” y “pump”:



2.3.- Encender la bomba peristáltica que alimenta ácido nítrico para limpiar el capilar: Options
→ Autosampler: Pump on while probe in rinse loc. plus 30 seconds.



2.4.- Crear el archivo para el automuestreador: **SamInfo**

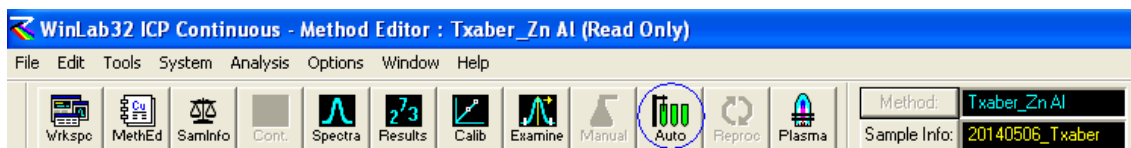


Colocar la posición y nombre de las muestras. Se pueden intercalar patrones (para después corregir los datos). Para guardar los datos, **File → Save → Sample info file**. Si no aparece en el cuadro de análisis la información que se ha guardado en el archivo sample info: **Auto → Rebuilt list**.

2.5.- Meter patrones (incluyendo el blanco) y las muestras en sus posiciones.

2.6.- Si no queremos analizar todos los elementos: **Analysis → Enable/Disable element →** Seleccionar los que se quieren medir.

2.7.- Análisis: **Auto → Analyze**.



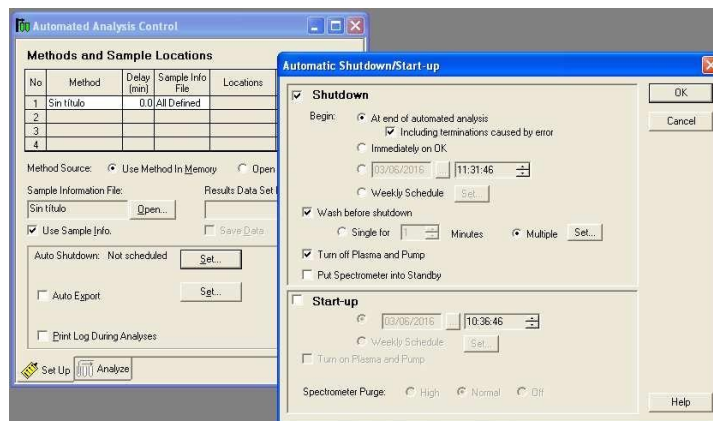
Hay tres opciones:

2.7.1.- Analyze All: Primero calibra y luego analiza las muestras. 2.7.2.-

Calibrate: Únicamente hace la calibración.

2.7.3.- Analyze samples: No calibra, y analiza las muestras. Sólo aparecerán datos de intensidades a menos que se haya cargado una recta de calibrado: **Analysis → Recall calibration...**

2.8.- Limpieza: En la misma ventana del análisis (**Auto → Setup**) se programa la limpieza para después del análisis, en la siguiente ventana: **Auto Shutdown → Set → ✓ Shutdown → ✓ At the end of automated analysis, ✓ Wash before shutdown, ✓ Turn off Plasma and Pump**. Se debe dejar un tubo en la posición 154 con HNO₃.



MANEJO DEL ESPECTRÓMETRO DE ABSORCIÓN ATÓMICA *PERKIN ELMER AANALYST 100* PARA MEDIR COBRE

1. Alineamiento de la lámpara de cátodo hueco y preparación de los parámetros para la llama

- Colocar la lámpara de **Cu** (simple ó múltiple).

- Encender el equipo (interruptor en el lateral derecho, abajo). Asegurarse de que el equipo está en el modo **AA** y **Flame**.

- Introducir los parámetros de operación pulsando la tecla **[Param Entry]** y poner las siguientes opciones (Para *introducir un parámetro*, teclear su valor en el teclado numérico; para *moverse hasta el campo anterior* pulsar **[Option]** y **[←]**):

- ✓ RECALL METHOD: **N**. Pulsar **[Enter]** para no cargar ningún método.
- ✓ (Solo para lámparas múltiples): **1: Cu** 1; 2: Fe; 3: Mn; ...: Seleccionar el **número** del elemento a determinar. Pulsar **[Enter]**.
- ✓ USE DEFAULTS CONDITIONS: **N**. Pulsar **[Enter]** y fijar la intensidad de la lámpara, la rendija y la longitud de onda indicadas por el fabricante:
 - * LAMP CUR. Introducir la **intensidad menor** de las que figuran en la etiqueta de la lámpara de cátodo hueco y pulsar **[Enter]**.
 - * SLIT (anchura de rendija) : **0.7** Pulsar **[Enter]** * FULL
 - HEIGHT: **. Y**. Pulsar **[Enter]**.
 - * WAVELENGTH : Introducir la longitud de onda : **324.7** . Pulsar **[Enter]**
- ✓ INT. TIME: **1**. Pulsar **[Enter]** para el tiempo de integración.
- ✓ REPLICATES: **3**. Pulsar **[Enter]** para el número de replicados que afectará a los patrones y a las muestras.
- ✓ CAL: NONLIN (1), LIN (2), ADD (3): **2**. Pulsar **[Enter]** si se elige el tipo de calibración lineal
- ✓ HOLD **1**. Pulsar **[Enter]** para el modo de medida .

- Pulsar **[Energy]**. Si el gráfico de barras queda fuera de la escala o no se extiende hasta la mitad de la pantalla, pulsar **[Energy]** para situar la barra dentro de la escala. Para hacer máxima la energía ajustar los dos tornillos de alineamiento vertical y horizontal de la lámpara que están situados en la montura de la misma.

Una vez encendida la lámpara es conveniente **esperar unos 10-15 minutos** para que se estabilice, antes de empezar a medir.

2. Encendido y optimización de la llama

!!!PRECAUCIÓN!!! No mirar directamente a la llama ni a la lámpara sin gafas de protección.

- Comprobar que hay agua en el dispositivo de flotación del sistema de drenaje (En caso contrario no se enciende la llama). Si no fuera así, consultar el Manual del Usuario (pg. 4-6).

- **Abrir la botella de acetileno con mucha suavidad.** Abrir las llaves de acetileno (C_2H_2) y de aire del compresor (CA) situadas en la columna izquierda (interior). Abrir los reguladores de presión (manorreductores) hasta sus marcas (de 12 a 14 psi para C_2H_2 y 55 a 65 psi para CA).

- Encender el extractor de gases.

- Ajustar la altura del mechero: Colocar un trozo de papel blanco encima de la cabeza del mechero, perpendicularmente a la ranura de este. Esto permite confirmar la presencia y determinar la posición general del haz luminoso que debe estar centrado sobre la ranura del mechero. Si no es así, girar el botón de ajuste horizontal hasta que el haz de luz esté centrado aproximadamente encima de la ranura del mechero. Pulsar **[Cont]** para observar el valor de absorbancia. Bajar el mechero con el tornillo de ajuste vertical de modo que la cabeza del mismo se encuentre bien por debajo del haz luminoso. Pulsar **[A/Z]** para ajustar el cero. Elevar el mechero por medio del botón de ajuste vertical hasta que en la pantalla se vea un valor de absorbancia ligeramente positivo. Girar lentamente el tornillo de ajuste vertical en el sentido de las agujas del reloj hasta que la absorbancia vuelva a ser cero. Girar un cuarto de vuelta más en el sentido de las agujas del reloj para ajustar la altura del mechero (Manual del Usuario pg. 5-6).

- Pulsar **[Gases On/Off]** para comprobar el flujo de gases. Oxidante (aire). 4 unidades del caudalímetro, y Combustible (acetileno): 2.5 unidades del caudalímetro . Para ajustar utilizar el botón de control correspondiente...

- Pulsar **[Flame On/Off]** para encender la llama. Aspirar la solución de agua y dejar que la llama se estabilice durante un periodo de 30 a 60 segundos. Si hace falta, ajustar de nuevo los reguladores de presión hasta sus marcas. Pulsar **[Cont]** para observar la absorbancia y pulsar **[A/Z]** para llevarla a cero.

- Ajustar la posición del mechero: Aspirar una solución patrón del elemento a determinar con una concentración tal que de una absorbancia de alrededor de 0,2 unidades. Pulsar **[Cont]** para medir la absorbancia en continuo y girar los tornillos de ajuste horizontal y rotacional de la cabeza del mechero hasta que se obtenga el valor de absorbancia máximo próximo a 0.2 unidades.

- Ajustar el nebulizador: Aflojar la arandela de bloqueo del nebulizador girándola en el sentido de las agujas del reloj. Girar el botón de ajuste del nebulizador en sentido contrario a las agujas del reloj, hasta que comiencen a aparecer burbujas. Girar lentamente en el sentido de las agujas del reloj hasta que la absorbancia alcance un valor máximo. Bloquear el botón de ajuste girando la arandela de bloqueo del nebulizador en el sentido contrario a las agujas del reloj.(Manual del Usuario pg. 5-9).

3. Medida de la absorbancia de patrones de calibración y muestras

Para medir la absorbancia pulsar **[Cont]**

- Blanco: Aspirar el blanco y pulsar **[A/Z]** para el cero de absorbancia (autocero)

- Aspirar sucesivamente los patrones de calibración, de menor a mayor concentración, y a continuación las muestras, anotando en todos los casos las absorbancias medidas.

4. Apagado del equipo

- Apagar la lámpara. Pulsar la tecla **[Param Entry]** varias veces hasta llegar a la opción:

✓ LAMP CUR: **0**. Pulsar **[Enter]** para la intensidad de la lámpara.

- Aspirar agua durante unos minutos para limpiar el mechero. Retirar el capilar del recipiente del agua.

- Pulsar **[Flame On/Off]** para apagar la llama.

- Cerrar los reguladores de presión (manorreductores). Cerrar las llaves del acetileno y del aire del compresor. Cerrar la botella de acetileno sin apretar mucho.

- Pulsar **[Gases On/Off]** para purgar los gases del circuito.

- Apagar el equipo.

- Apagar el extractor de gases.

ANEXO III

CATALOGO DE LA BACTERIA

ACIDITHIOBACILLUS OFERTADA POR











LA EMPRESA DSMZ















Catalogue of microorganisms

The search offers you access to our complete catalogue of DSMZ microorganisms. If you wish to browse through bacterial genus and species names by alphabetical order please be referred to [this search option](#).

All deliveries to **People's Republic of China and Republic of China** will be carried out only against provision of an **Entry Inspection Certificate** issued by the local authorities and sent to DSMZ prior to sending the goods.

For all deliveries to the **USA** DSMZ will provide a **Toxic Substances Control Act (TSCA)** form, mostly a negative declaration, which need to be authorized by the recipient. We kindly ask all customers from the USA and Canada to return authorization at once as it is needed prior to sending the goods.

Search Results: Your search resulted in 25 hits.					
Retrieved name	DSM-No.	Name	Type strain	Other designations	Buy
Acidiferrobacter thiooxydans	DSM-2392 »	Acidiferrobacter thiooxydans	✓	JCM 17358	
Acidithiobacillus albertensis	DSM-14366 »	Acidithiobacillus albertensis	✓	ATCC 35403	
Acidithiobacillus caldus	DSM-8584 »	Acidithiobacillus caldus	✓	ATCC 51756	
Acidithiobacillus caldus	DSM-9466 »	Acidithiobacillus caldus			
Acidithiobacillus feridurans	DSM-29468 »	Acidithiobacillus feridurans	✓	ATCC 33020, JCM 18981	
Acidithiobacillus ferrophilus	DSM-100412 »	Acidithiobacillus ferrophilus	✓	JCM 30830	
Acidithiobacillus ferrivorans	DSM-17398 »	Acidithiobacillus ferrivorans			
Acidithiobacillus ferrivorans	DSM-22755 »	Acidithiobacillus ferrivorans	✓	JCM 15606	
Acidithiobacillus ferrooxidans	DSM-11477 »	Acidithiobacillus ferrooxidans			
Acidithiobacillus ferrooxidans	DSM-14882 »	Acidithiobacillus ferrooxidans	✓	ATCC 23270, NCIMB 8455	

Acidithiobacillus ferrooxidans	DSM-1927 »	Acidithiobacillus ferrooxidans		
Acidithiobacillus ferrooxidans	DSM-24419 »	Acidithiobacillus ferrooxidans		
Acidithiobacillus ferrooxidans	DSM-29444 »	Acidithiobacillus ferrooxidans		
Acidithiobacillus ferrooxidans	DSM-583 »	Acidithiobacillus ferrooxidans		
Acidithiobacillus ferrooxidans	DSM-584 »	Acidithiobacillus ferrooxidans		
Acidithiobacillus ferrooxidans	DSM-585 »	Acidithiobacillus ferrooxidans		
Acidithiobacillus ferrooxidans	DSM-9464 »	Acidithiobacillus ferrooxidans		
Acidithiobacillus ferrooxidans	DSM-9465 »	Acidithiobacillus ferrooxidans		
Acidithiobacillus sp.	DSM-24413 »	Acidithiobacillus sp.		
Acidithiobacillus thiooxidans	DSM-103717 »	Acidithiobacillus thiooxidans		
Acidithiobacillus thiooxidans	DSM-11478 »	Acidithiobacillus thiooxidans		
Acidithiobacillus thiooxidans	DSM-14887 »	Acidithiobacillus thiooxidans	ATCC 19377, JCM3867, NCIMB 8343	
Acidithiobacillus thiooxidans	DSM-504 »	Acidithiobacillus thiooxidans	ATCC 8085, IFO 12544 (historical number), NBRC 12544, NCIMB 9112	
Acidithiobacillus thiooxidans	DSM-622 »	Acidithiobacillus thiooxidans		
Acidithiobacillus thiooxidans	DSM-9463 »	Acidithiobacillus thiooxidans		