

RECRITIG

Reciclado materiales críticos para el diseño de una economía circular.

Expediente IVACE: IMDEEA/2023/8

Programa: Proyectos de I+D en Cooperación con Empresas.

Actuación: IMDEEA- Proyectos de I+D en Cooperación con Empresas

Organismo Financiador: Instituto Valenciano de Competitividad Empresarial (IVACE)

Convocatoria: 2023

ENTREGABLE 2.1: Informe del estado del arte.
--

Contenido

1. INTRODUCCIÓN.....	5
2. RESIDUOS DE APARATOS ELÉCTRICOS ELECTRÓNICOS.	6
2.1. Introducción.....	6
2.2. Legislación RAEEs.....	9
2.3. Circuitos impresos.....	10
2.4. Baterías ion litio.....	16
3. CRITICAL RAW MATERIALS.	19
3.1. Introducción.....	19
4. RECICLADO DE PCB Y LIB.	23
4.1. Introducción.....	23
4.2. Procesos de reciclado de materiales plásticos y separación de metales.....	23
4.2.1. Reciclado mecánico.....	23
4.2.2. Reciclado químico.	23
4.2.3. Reciclado físico.....	25
4.3. Procesos de recuperación de metales.....	25
4.3.1. Técnicas hidrometalúrgicas.....	26
4.3.2. Técnicas biohidrometalúrgicas.....	27
4.4. Reciclado de PCB.....	30
4.5. Reciclado de LIB.....	32
4.5.1. Descarga de la batería.....	33
4.5.2. Pretratamiento mecánico.....	34
4.5.3. Procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos.....	37
4.5.4. Procesos biohidrometalúrgicos.....	39
5. BIBLIOGRAFÍA.....	45

Índice de figuras

Figura 1. Metales empleados en la fabricación de un teléfono móvil (en rojo). Fuente: OECD	7
Figura 2. Número estimado de suscripciones a redes móviles de teléfonos inteligentes, en millones (2016-2022 y estimado 2023-2028). Fuente: Statista	13
Figura 3. Producción de PCB por región. Fuente: Mordor Inteligencia	13
Figura 4. Materiales que componen las PCB. Fuente: Szatatkiewicz	15
Figura 5. Estructura de una LIB de móvil.....	17
Figura 6. Ventas de vehículos eléctricos. Fuente: International Energy Agency.	18
Figura 7. Crecimiento esperado de producción de baterías de ion litio en el periodo 2022-2027. Fuente: Mordor Intelligence.	18
Figura 8. Materias primas fundamentales, en amarillo las estratégicas. Fuente: Comisión Europea.	20
Figura 9. Perspectiva de demanda de materias primas críticas en el mundo. Fuente: Comisión Europea.	21
Figura 10. Representación esquemática de las vías del tiosulfato (izquierda) y polisulfuro (derecha) en biolixiviado.	29
Figura 11. Composición elemental de los residuos de PCB. Fuente: N. Korf et al..	31
Figura 12. Esquema del proceso de reciclado de LIB.....	33
Figura 13. Esquema del pretratamiento mecánico de LIB.....	35
Figura 14. Separación de componentes. Fuente: Harper et al.	36

Índice de tablas

Tabla 1. Materiales según el tipo de aparato eléctrico electrónico. Fuente: MITECO	6
Tabla 2. Fracción de recogida de los RAEEs. Fuente: GENCAT	8
Tabla 3. Composición de PCB	12
Tabla 4. Tipos de PCB. Fuente: Zeng et al	14
Tabla 5. Tipos de LIBs según composición del material activo del cátodo (CAM). Fuente: Premathilak et al..	16
Tabla 6. Trabajos de investigación de biohidrometalurgia con bacterias acidófilas.	41
Tabla 7. Trabajos de investigación de biohidrometalurgia con hongos.....	42

1. INTRODUCCIÓN

Este informe se corresponde con el entregable 1 del proyecto “RECRITIC: Reciclado materiales críticos para el diseño de una economía circular”.

Es un estado del arte de los residuos de aparatos eléctricos-electrónicos (RAEEs) y su valorización, incluyendo aspectos relacionados con el equipamiento, los proyectos existentes y las tendencias.

Este informe servirá como base para el desarrollo del proyecto.

2. RESIDUOS DE APARATOS ELÉCTRICOS ELECTRÓNICOS.

2.1. Introducción.

Los aparatos eléctricos electrónicos (AEE) según el Real Decreto 110/2015¹ son aquellos aparatos que para funcionar debidamente necesitan corriente eléctrica o campos electromagnéticos, y los aparatos necesarios para generar, transmitir y medir tales corrientes y campos, que están destinados a ser utilizados con una tensión nominal no superior a 1.000 V en corriente alterna y 1.500 V en corriente continua.

Estos aparatos son productos muy complejos e incluyen numerosas partes como carcasas plásticas, tarjetas de circuitos impresos, tubos de rayos catódicos, pantallas de cristal líquido, cables, condensadores y baterías, entre muchas otras. Estos componentes son de diferente naturaleza encontrando metales férricos y no férricos, plásticos, vidrio, madera, caucho y cartón entre otros. La proporción de estos materiales depende del tipo de AEE; por ejemplo, en una electrónica de consumo predomina el plástico, frente a un electrodoméstico de línea blanca donde existe más metal. En la siguiente tabla se muestra un diferentes materiales que componen un aparato eléctrico electrónico.

Tabla 1. Materiales según el tipo de aparato eléctrico electrónico. Fuente: MITECO²

Categoría de AEE	Materiales				
	Metales férricos	Metales no férricos	Vidrio	Plásticos	Otros
Grandes electrodomésticos	61	7	3	9	21
Pequeños electrodomésticos	19	1		48	32
Equipos informáticos	43		4	30	20
Telecomunicaciones	13	7		74	6
Electrónica de consumo	11	2	35	31	22
Lámpara de descarga de gas	2	2	89	2	3

¹ Gobierno de España (2015). Real Decreto 110/2015, de 20 de febrero, sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. BOE núm. 45, de 21 de febrero de 2015, páginas 14211 a 14312. BOE-A-2015-1762.

² www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujo/domesticos/fracciones/aparatos_electr/electricos-y-electronicos-materiales-y-componentes.html

Estos aparatos tienen diferente composición y pueden contener sustancias peligrosas como cadmio, mercurio, plomo, arsénico, fósforo, aceites peligrosos y gases que agotan la capa de ozono o que afectan al calentamiento global como los clorofluorocarbonos (CFC), hidroclorofluorocarbonos (HCFC), hidrofluorocarbonos (HFC), hidrocarburos (HC) o amoníaco (NH₃). Estas sustancias son necesarias para garantizar el funcionamiento de estos equipos y en muchas ocasiones ya han sido sustituidas por otras más inocuas. Sin embargo, hay que aclarar que son factibles de emitirse al medio ambiente o son perjudiciales para la salud humana si no se gestionan adecuadamente.

En muchos de los casos estas sustancias u otras son a la vez Critical Raw Materials (CRM) y por tanto su presencia a nivel mundial es muy limitada y escasa.

El número de elementos y sustancias es muy amplio, en la siguiente figura se muestra los diferentes metales presentes en un teléfono móvil.

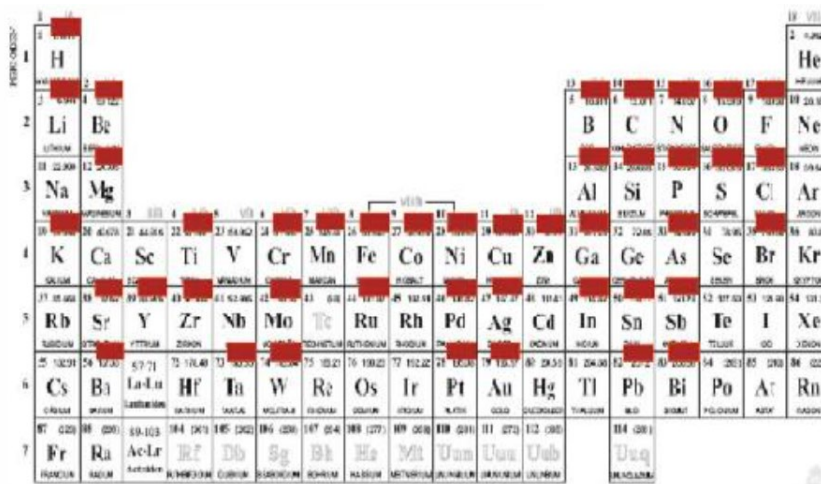


Figura 1. Metales empleados en la fabricación de un teléfono móvil (en rojo). Fuente: OECD³

Justamente es esta dualidad (alto contenido en materiales con alto valor y de sustancias peligrosas) la que caracteriza a estos aparatos y por tanto también a sus residuos.

³ OECD (2012), Sustainable Materials Management: Making Better Use of Resources, OECD Publishing. <http://dx.doi.org/10.1787/9789264174269-en>

Tabla 2. Fracción de recogida de los RAEEs. Fuente: GENCAT⁴

Fracción de recogida de RAEEs	Grupo de tratamiento de RAEE	Origen	Principales código LER-RAEE
1	11*. Aparatos con CFC, HCFC, HC, NH ₃	Doméstico	200123* - 11*
		Profesional	160211* - 11*
	12*. Aparatos aire acondicionado	Doméstico	200123* - 12*
		Profesional	160211* - 12*
	13*. Aparatos con aceite en circuitos o condensadores	Doméstico	200135* - 13*
		Profesional	160213* - 13*
2	21*. Monitores y pantallas CRT	Doméstico	200135* - 21*
		Profesional	160213* - 21*
	22*. Monitores y pantallas: no CRT, no LED	Doméstico	200135* - 22*
		Profesional	160213* - 22*
	23. Monitores y pantallas LED	Doméstico	200136 - 23
		Profesional	160214 - 23
3	31*. Lámparas de descarga, no LED y fluorescentes.	Doméstico	200121* - 31*
		Profesional	200121* - 31*
	32. Lámparas LED	Doméstico	200136 - 32
		Profesional	160214 - 32
4	41*. Grandes aparatos con componentes peligrosos	Doméstico	200123* - 41*
			200135* - 41*
		Profesional	160213* - 41*
			160211* - 41*
			160210* - 41*
			160212* - 41*
	42. Grandes aparatos (resto)	Doméstico	200136 - 42
		Profesional	160214 - 42
5	51*. Pequeños aparatos con componentes peligrosos y pilas incorporadas	Doméstico	200135* - 51*
		Profesional	160212* - 51*
	52. Pequeños aparatos (resto)	Doméstico	160213* - 51*
		Profesional	200136- 52
6	61*. Aparatos de informática y telecomunicaciones pequeños con componentes peligrosos	Doméstico	200136 - 52
		Profesional	160214 - 52
6	62. Aparatos de informática y telecomunicaciones pequeños sin componentes peligrosos	Doméstico	200135* - 61*
		Profesional	160213 - 61*
	71. Paneles fotovoltaicos no peligrosos de silicio	Doméstico	200136 - 62
		Profesional	160213 - 61*
7	72. Otros paneles fotovoltaicos no peligrosos	Profesional	200136 - 62
	73*. Paneles fotovoltaicos peligrosos	Profesional	160213 - 61*
	73*. Paneles fotovoltaicos peligrosos	Profesional	160214 - 71
			160214 - 72
			160213* - 73*

⁴www.residus.gencat.cat/es/ambits_dactuacio/tipus_de_residu/residus_daparells_electrics_i_electronics_raee/definicio-i-classificacio-ae-i-raee

Los residuos de aparatos eléctrico electrónicos (RAEEs) constituyen una fuente secundaria de materiales críticos y valiosos muy importante, llegando a estar algunos de estos a concentraciones superiores a las menas naturales.

Según datos de las Naciones Unidas, en 2019 se generaron 53.6 millones de toneladas de residuos electrónicos. La composición elemental de los RAEEs es muy variable y compleja, pudiendo llegar a tener hasta 58 elementos a concentraciones variables⁵. Algunos ejemplos comunes de RAEEs son: las baterías de ion litio (LIBs), que contienen principalmente litio y cobalto o las placas de circuitos impresos (PCBs), que contienen principalmente silicio y metales del grupo del platino. Estudios recientes han prestado mucha atención a los residuos de PCB y baterías de ion litio, no solo por su rico contenido en recursos, sino también por su riesgo potencial para el medio ambiente y la salud humana con un reciclaje tradicional. Los factores que afectan a la extracción de metales son la viabilidad económica, la eficacia de la recuperación y el impacto medioambiental.

Hay que tener en cuenta que las baterías de ion litio no son exclusivas de este sector, en otros como el de automoción están cobrando gran importancia por el desarrollo del coche eléctrico⁶. En estos casos la batería tiene un electrodo positivo (cátodo) de litio y un electrodo negativo (ánodo) de grafito, en el que los iones viajan a través de un electrolito a base de polímero de negativo a positivo.

En los siguientes puntos se ampliará información sobre dos residuos clave, los circuitos impresos y las baterías de ion litio.

2.2. Legislación RAEEs.

Cabe destacar a nivel europeo la Directiva⁷ 2006/66/EC relativa a pilas y baterías y la Directiva⁸ 2012/19/EU sobre RAEEs. Ambas legislaciones incluyen el concepto de *Responsabilidad Ampliada del Productor*, RAP tanto en la parte de gestión como en la financiera. En ese sentido se deben establecer en los diferentes países esquemas de recolección de los RAEEs, incluidas las baterías al final de su vida útil; con centros de recolección cercanos a los usuarios de esos equipos. Los costes asociados a la recolección, tratamiento, incluyendo el reciclaje y eliminación deben ser financiados por los productores.

Las pilas recolectadas, deben someterse a tratamiento empleando las mejores técnicas disponibles para proteger la salud humana y el medio ambiente, evitando que los residuos sean depositados en vertederos y/o incinerados. Con el fin de garantizar la máxima recolección separada de pilas agotadas y en general de RAEEs de los residuos municipales, estas directivas establecen objetivos mínimos de recolección, además de reciclaje para los estados miembros.

⁵ Jşıldar A. et al (2019)., "Biotechnological strategies for the recovery of valuable and critical raw materials from waste electrical and electronic equipment (WEEE) – A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 362. Elsevier B.V., pp. 467–481, Jan. 15, 2019. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.08.050

⁶ Smithers Consultancy, (2022). *The Future of Mechanical vs. Chemical Recycling to 2027*. Patrick Ellis.

⁷ Comisión Europea (2006). *Directiva 2006/66/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 6 de septiembre de 2006, relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores y por la que se deroga la Directiva 91/157/CEE*. DOUE núm. 266, de 26 de septiembre de 2006, páginas 1 a 14 (14 págs.).DOUE-L-2006-81802

⁸ Comisión Europea (2012). *Directiva 2012/19/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 4 de julio de 2012, sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE)*. DOUE núm. 197, de 24 de julio de 2012, páginas 38 a 71 (34 págs.). DOUE-L-2012-81320

La tasa mínima de recolección de pilas fue de un 25% para 2012 y un 45% para 2016. Para las baterías de plomo-ácido, Ni-Cd y otros tipos de baterías, la directiva establece objetivos de eficiencia de reciclaje del 65%, 75% y 50% respectivamente, en peso promedio.

En un informe de revisión de 2019⁹, la Comisión Europea evaluó la efectividad de la Directiva de Baterías de 2006. En él se indicaba que, aunque la mayoría de los países alcanzaron el objetivo de recolección del 25% para 2012, solamente 14 países alcanzaron el objetivo de 2016; en total el 56.7% de todas las pilas portátiles no son recolectadas y alrededor de 35 000 toneladas/año terminan en los flujos de residuos municipales. El informe concluye que los objetivos actuales de recolección no son suficientes y se deben definir más para el futuro.

Como parte del Pacto Verde Europeo¹⁰, en 2020 la Comisión Europea presentó una Propuesta¹¹ legislativa para reemplazar la Directiva de Baterías de 2006. Se establecen nuevos objetivos de recolección para las pilas portátiles desechadas, quedando excluidas las pilas para medios de transporte ligeros, como las e-bikes, del 45% para 2023, el 65% para 2025 y el 70% para 2030. La propuesta no incluye objetivos de recolección para pilas industriales, automotrices y de vehículos eléctricos, pero establece un marco legal para el establecimiento de esquemas de recolección adecuados para estos tipos de baterías. Además, se llama a una revisión de los objetivos de recolección en 2030. Los nuevos objetivos de eficiencia de reciclaje son del 65% para baterías de ion litio (LIBs) y del 75% para baterías de plomo-ácido para 2025. Además, define tasas de recuperación de materiales objetivo del 95% para cobalto, el 95% para cobre, el 95% para plomo, el 95% para níquel y el 70% para litio para 2030. Otros requisitos incluyen el etiquetado extendido, un pasaporte para baterías con capacidades superiores a 2 kWh, contenidos mínimos de materiales reciclados en nuevas baterías industriales y automotrices, requisitos mínimos de rendimiento y durabilidad, entre otros.

Hay que destacar la iniciativa *Battery 2030*¹² que plantea acciones de investigación conjunta a nivel europeo relacionadas con la investigación, desarrollo y diseño de baterías ultrarrápidas, duraderas, seguras, sostenibles y asequibles para su uso en aplicaciones reales. En estas acciones toma gran relevancia los aspectos de reciclaje.

2.3. Circuitos impresos.

Los circuitos impresos, o en inglés *Printed Circuit boards* (PCB) son un soporte de material aislante donde se conectan entre sí puntos de un circuito eléctrico mediante pistas conductoras adheridas a

⁹ Comisión Europea (2019). Informe de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones, de 9 de abril de 2019, sobre la aplicación y el impacto en el medio ambiente y en el funcionamiento del mercado interior de la Directiva 2006/66/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 6 de septiembre de 2006, relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores y por la que se deroga la Directiva 91/157/CEE [COM(2019) 166 final] y Documento de trabajo de los servicios de la Comisión sobre la evaluación de la Directiva 2006/66/CE relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores y por la que se deroga la Directiva 91/157/CEE [SWD(2019) 1300 final].

¹⁰ Comisión Europea (2019). Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones El Pacto Verde Europeo. COM/2019/640 final.

¹¹ Comisión Europea (2020). Propuesta de Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo relativo a las pilas y baterías y sus residuos y por el que se deroga la Directiva 2006/66/CE y se modifica el Reglamento (UE) 2019/1020 {SEC(2020) 420 final} - {SWD(2020) 334 final} - {SWD(2020) 335 final}

¹² www.battery2030.eu/research/roadmap

él. Suele servir de soporte físico para la colocación y soldadura de los componentes. Estos componentes son muy variados y normalmente se pueden encontrar:

- Resistencias. Elemento electrónico que pone barreras al paso de la corriente eléctrica a través de ellas. Pueden ser fijas o variables dependiendo de su valor resistivo.
- Condensadores. Dispositivos pasivos capaces de almacenar energía sustentando un campo eléctrico. Normalmente consta de dos armaduras de aluminio en cuya separación se encuentra un material dieléctrico.
- Transistores. Dispositivos encargados de regular los flujos de corriente o tensión en un circuito electrónico, haciendo las funciones de interruptor y/o amplificador de señales eléctricas o electrónicas.
- Diodos o rectificadores. Elementos que transforman una corriente alterna en un corriente continua pulsante. Se trata de mecanismos semiconductores que actúan como interruptores unidireccionales de corriente, clasificándose según la tipología, la tensión y la capacidad de corriente.
- Bobinas. Componentes pasivos que almacenan energía en forma de campos magnéticos. Están formados por una cabeza hueca de bobina de un conductor realizadas principalmente con alambre o hilo de cobre esmaltado.
- Interruptores. Elementos que controlan los flujos de electricidad, frenando la circulación de electrones permitiendo la conmutación de encendido/apagado.
- Fusibles. Elementos que cortan el paso de corriente eléctrica al quemarse los filamentos o láminas de metal de las que están compuestos. Se sitúan al inicio del circuito, evitando que si la corriente del mismo aumenta llegue al circuito afectándolo negativamente.

El tamaño de estos componentes se ha reducido de forma considerable en los últimos años, obteniendo conjuntos muy pequeños y con poca separación entre los componentes. Esto afecta también al propio proceso de impresión de la placa que requiere una mayor precisión para garantizar las tolerancias mínimas.

Los componentes electrónicos están adheridos a una placa base, normalmente verde o amarilla, presentando diferentes materiales, como:

- Mezclas de resina fenólica y celulosa (las de tipo amarillo o de bajo grado)
- Resinas epoxi (verdes, alto grado)
- Fibra de vidrio y diferentes metales, como cobre, soldaduras de Sn+Pb.
- Componentes soldados como chips que contienen ((Ga, In, Ti, Si, Ge, As, Sb, Se and Te), conectores (Au,Ag), condensadores (Ta, Al).

La composición de una placa, sin componentes electrónicos es aproximadamente 30% metales y un 70% de no metales. Esta última fracción consta de un 32% de resinas termoestables curadas, un 65% de fibra vidrio y cerámica, retardantes de llama, metales residuales como cobre (<3%) y las soldaduras (<0,1%). Los mayores porcentajes de material no valorizado de las PCB corresponden

a la fibra de vidrio y a las resinas. Hay que tener en cuenta que la base contiene retardantes a la llama, que según fecha de fabricación pueden ser de Br o Cl.

Tabla 3. Composición de PCB

Metales (alrededor del 40%)	Cantidad	Cerámicos (alrededor del 30%)	Cantidad (%)	Plásticos (alrededor del 30%)	Cantidad (%)
Cu	6-27 %	SiO ₂	15-30	PE	10-16
Fe	1,2-8,0 %	Al ₂ O ₃	6,0-9,4	PP	4,8
Al	2,0-7,2 %	Óxidos alcalinotérreos	6,0	PS	4,8
Sn	1,0-5,6 %	Titanatos-micas	3,0	Epoxi	4,8
Pb	1,0-4,2 %	---	---	PVC	2,4
Ni	0,3-5,4 %	---	---	PTPE	2,4
Zn	0,2-2,2 %	---	---	PA	0,9
Sb	0,1-0,4 %	---	---	---	---
Au	250-2050 ppm	---	---	---	---
Ag	110-4500 ppm	---	---	---	---
Pd	50-4000 ppm	---	---	---	---
Pt	5-30 ppm	---	---	---	---
Co	1-4000 ppm	---	---	---	---

Las PCB se pueden clasificar en dos grupos: FR-4 y FR-2. Las FR-4 están compuestas principalmente por una multicapa de resina epoxi y fibra de vidrio recubierta de una capa de cobre. Son de color verde y se emplean normalmente en pequeños aparatos electrónicos como móviles. Son de gran valor. Las FR-2 presentan una capa de fibra de vidrio o celulosa recubierta por una resina fenólica y una capa de cobre. Son de color amarillo-marrón, normalmente se emplean en equipos del hogar como televisores u ordenadores. Son de bajo valor.

La PCB de un móvil supone un 21,3% de su peso, un 18,8% en el caso de los ordenadores y un 11,9% en el caso de televisores LCD.

El tamaño del mercado de PCB¹³ se estima en 76,12 mil millones de dólares en 2024 y se espera que alcance los 93,87 mil millones de dólares en 2029, creciendo a una tasa compuesta anual del 4,28% durante el período previsto (2024-2029). Estos circuitos están presentes en la mayoría de los dispositivos electrónicos¹⁴ y está relacionado con aspectos clave como: 5G, Internet de las cosas, Internet de los vehículos, o la inteligencia artificial, por lo que lidera las tendencias y desarrollos actuales en torno a los productos electrónicos. Esto ha supuesto un aumento de producción en los últimos años de forma considerable.

¹³ Mordor Intelligence Research & Advisory. (2024). *Tamaño del mercado de PCB y análisis de participación tendencias de crecimiento y pronósticos (2024-2029)*. Mordor Intelligence. Retrieved March 12, 2024, from <https://www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/printed-circuit-board-market>.

¹⁴ Rocchetti, L., Amato, A., & Beolchini, F. (2018). *Printed circuit board recycling: A patent review*. *Journal of Cleaner Production*, 178, 814–832. <https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.01.076>.

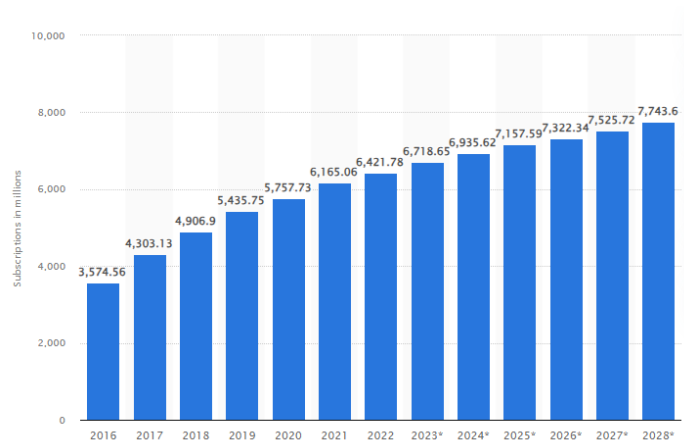


Figura 2. Número estimado de suscripciones a redes móviles de teléfonos inteligentes, en millones (2016-2022 y estimado 2023-2028). Fuente: Statista¹⁵

Se espera que la región de Asia y el Pacífico sea la que presente un mayor crecimiento. Esta región ha estado dominando el mercado de PCB, debido a la presencia de los principales fabricantes y actores en China, Taiwán, Corea del Sur y Japón. Con el rápido desarrollo de la industria electrónica de China, muchos fabricantes chinos de PCB se han convertido en actores líderes en el mercado mundial de PCB, teniendo una cuota del mercado de esta región de un 54,76%.

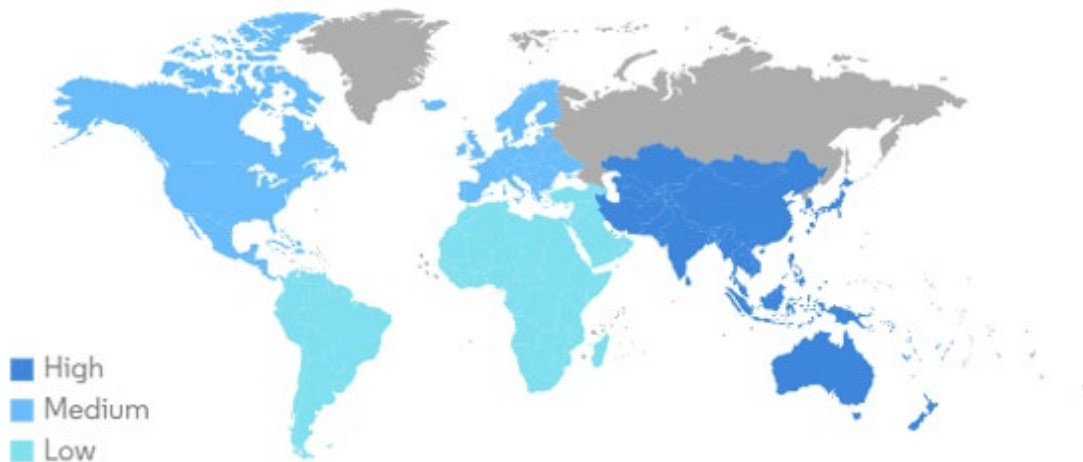


Figura 3. Producción de PCB por región. Fuente: Mordor Inteligencia¹⁶

Debido a la gran cantidad de aparatos eléctricos y electrónicos obsoletos anualmente, la generación de residuos también se ha visto incrementada. Uno de los problemas que actualmente todavía se presenta es la gestión y el reciclaje cuando llegan al final de su vida útil. Pese a que se han ido desarrollando estudios sobre su reciclaje y valorización de las PCB, su gestión y reciclaje al final de

¹⁵ www.statista.com/statistics/330695/number-of-smartphone-users-worldwide

¹⁶ www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/printed-circuit-board-market

su vida útil son uno de los principales problemas que se presentan ya que son uno de los elementos de mayor dificultad a la hora de valorizar la gran variedad de materiales de los cuales están fabricadas, tal como se muestra en la siguiente tabla.

Tabla 4. Tipos de PCB. Fuente: Zeng et al¹⁷

Tipo PCB	Principales Características	Aplicaciones
Monocapa	Un lado de la placa esta recubierto con una fina capa de metal. Habitualmente los circuitos y sus componentes están soldados. Bajo coste.	Pequeños AEE
Bicapa	Capa fina de metal conductor en ambos lados de la placa. Los agujeros de la capa intermedia permiten la comunicación entre ambas capas conductoras.	Iluminación LED, paneles de automoción, amplificadores, equipos de potencia
Multicapa	Diseño complejo. Más de 3 capas.	Equipos de almacenamiento de datos, GPS, tecnologías satélite o equipos médicos.
Flexibles	La base es de plástico (poliéster o poliamida), altos costes de fabricación. Ligeras	Monitores de TV y ordenador
Rígidas	Fabricadas con un substrato sólido. Más económicas que las flexibles.	Monitores de TV y ordenador
Semirrígidas	Mezcla de capas conductoras de cobre con film dieléctrico y cobre. Propiedades de las rígidas y las flexibles combinadas. Alta densidad de componentes.	Aeroespacial, equipos médicos, equipos industriales portátiles
Alta Frecuencia	Para especiales aplicaciones que trabajan en altos rangos de frecuencia (500MHz-2GHz). Fabricadas con materiales especiales.	Móviles y aparatos que necesitan alta velocidad de respuesta
Aluminio (Metal base)	Compuestas por una capa de aluminio, otra capa dieléctrica y una capa de base estándar. Excelente control de temperatura y estabilidad mecánica, baja expansión térmica.	Equipos de altas prestaciones y tolerancia, automoción

La cantidad de PCB en RAEE puede variar según el tipo de dispositivo que se trate, aunque según la literatura la media está en aproximadamente en un 3% en peso y varía normalmente desde 2% al 22%. Es bastante habitual clasificar los PCB según su contenido en oro (Au)¹⁸:

¹⁷Zeng, X., Zheng, L., Xie, H., Lu, B., Xia, K., Chao, K., Li, W., Yang, J., Lin, S., & Li, J. (2012). Current Status and Future Perspective of Waste Printed Circuit Boards Recycling. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 590-597. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.081>.

¹⁸ Szalatkiewicz, J. (2014). Metals Content in Printed Circuit Board Waste. *J. Environ. Stud*, 23(6), 2365–2369.

- Clase A (>400 ppm en oro)
- Clase B (100-400 ppm en oro)
- Clase C (<100 ppm en oro).

La mayoría de PCB están construidos en una base de resina epoxi reforzada o fibra de vidrio. Respecto a su composición en elementos, pueden contener hasta 60 diferentes. Estos se clasifican en tres grupos: metales, no metales y orgánico y su composición varía dependiendo del tipo de PCB, tipo de dispositivo o año de fabricación.

El principal metal presente en los PCBs es el cobre (Cu) y el estaño (Sn); en placas fabricadas previamente a 2006, también contenían plomo (Pb), este metal ha sido sustituido por la plata (Ag), sufriendo ésta un importante incremento a fin de soldar los contactos. El paladio (Pd) se utiliza también en contactos y condensadores cerámicos multicapa. Otros metales como el hierro (Fe), níquel (Ni) y cromo (Cr) están presentes en PCBs así como óxidos utilizados como rellenos en la resina epoxi. Como no-metales se encuentran en mayor cantidad fibras de vidrio, rellenos en las resinas epoxi y recubrimientos cerámicos para los componentes eléctricos como condensadores o resistencias. Las resinas epoxi también contienen retardantes de llama, como el Tetrabromobisphenol A (TBBPA).

Según la tipología de RAEE, el contenido en elementos valorizables varía. Por ejemplo, en telefonía, las PCBs tienen un alto contenido en elementos como Cu, Sn, Co (cobalto), In (indio), Sb (antimonio), Ag, Au, Pd y otros, en un promedio de un 23% en masa del teléfono. El contenido en Au en dispositivos de telefonía (0.0347%) es casi el doble que en ordenadores. Además, el poder calorífico de la fracción orgánica puede compensar el uso de energía utilizada para la recuperación de estos critical raw materials (CRM) de las PCBs de telefonía. En la siguiente figura se muestra un resumen de los diferentes materiales que componen los PCBs de diferentes tipos de RAEE.

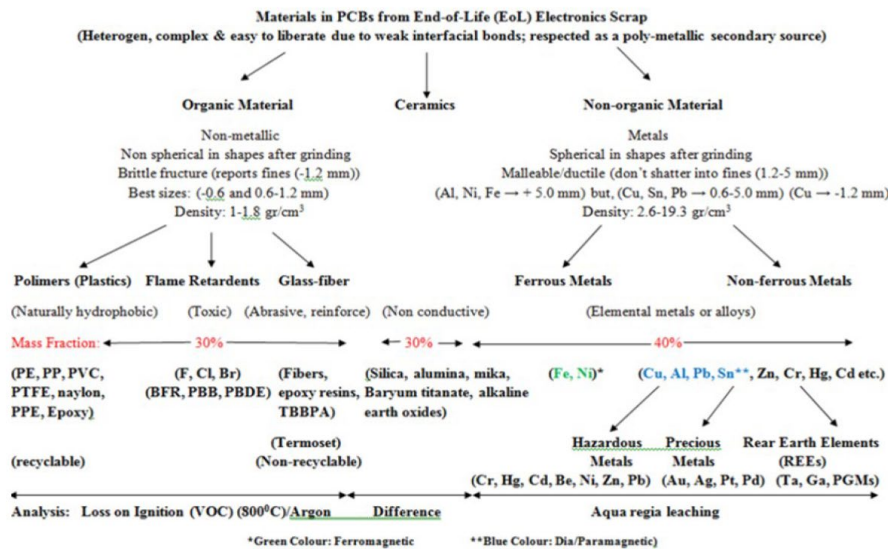


Figura 4. Materiales que componen las PCB. Fuente: Szałatkiewicz¹⁹

¹⁹ Szałatkiewicz, J. (2014). Metals Content in Printed Circuit Board Waste. *J. Environ. Stud*, 23(6), 2365–2369.

2.4. Baterías ion litio.

Una batería de ion litio (LIB) es un tipo de batería recargable que utiliza compuestos de litio como uno de los electrodos. El primer prototipo se desarrolló en 1985 y no fue hasta 1991 cuando se desarrolló la primera batería comercial de ion litio, por parte de Sony. A través del tiempo se han ido incorporando diferentes avances, especialmente en el uso de cátodos de óxido níquel, manganeso y cobalto (NMC) que produjeron una mejora en la densidad de carga, en el rendimiento y la seguridad.

En general estas baterías se caracterizan por un mayor almacenamiento de energía en un menor espacio, permitiendo por tanto su empleo en numerosos equipos.

En una LIB se pueden identificar celdas, módulos y paquetes. Cada celda contiene un cátodo (electrodo positivo), un ánodo (electrodo negativo), electrolito orgánico y un separador recubierto por una carcasa, en contacto con sales electrolíticas. Del ánodo salen los electrones y se reciben en el cátodo. Al conectar una batería, los iones de litio se mueven desde el ánodo hasta el cátodo a través de un electrolito, dando lugar a la diferencia de potencial que produce la corriente. Al cargar la batería, los iones litio vuelven al ánodo. Las celdas que pueden ser cilíndricas o planas. Las primeras son las que suelen usar la mayor parte de los vehículos eléctricos, siendo las planas las usadas en teléfonos móviles y ordenadores portátiles. Para preseleccionar las baterías, es importante categorizarlas según el material del cátodo. En la siguiente tabla se muestra un resumen de los diferentes tipos de LIBs según el material activo del cátodo o CAM, así como sus aplicaciones.

Tabla 5. Tipos de LIBs según composición del material activo del cátodo (CAM). Fuente: Premathilak et al.²⁰.

Características	Tipo LIBs				
	LCO	LMO	LFP	NCA	NCM
Fórmula química	LiCoO ₂	LiMn ₂ O ₄	LiFePO ₄	LiNi _x Co _y Al _z O ₂	LiNi _x Co _y Mn _z O ₂
Voltaje de operación (V/Célula)	3.0-4.2	3.0-4.2	2.0-3.65	3.0-4.2	3.6-4.0
Densidad de energía (Wh/kg)	150-200	100-150	90-160	200-260	160-230
Aplicaciones	Dispositivos pequeños (portátiles, móviles)	Dispositivos pequeños, vehículo eléctrico con combinación de NCM	Dispositivos portátiles pequeños, aplicación limitada en vehículo eléctrico	Vehículos eléctricos (vehículos TESLA)	Vehículos eléctricos (algunos fabricantes), pequeñas aplicaciones, aplicaciones en centrales eléctricas
Observaciones	Seguridad baja, alto coste y rendimiento medio	Seguridad media, rendimiento medio y vida útil baja	Bajo coste, rendimiento medio y alta resistencia térmica.	Seguridad media, coste medio y alto rendimiento	Seguridad media, coste medio y alto rendimiento

²⁰ Premathilake, D. S., Botelho Junior, A. B., Tenório, J. A. S., Espinosa, D. C. R., & Vaccari, M. (2023). Designing of a Decentralized Pretreatment Line for EOL-LIBs Based on Recent Literature of LIB Recycling for Black Mass. *Metals*, 13(2), 374. <https://doi.org/10.3390/met13020374>.

De forma adicional, estas baterías, presentan otros elementos para mejorar su rendimiento o seguridad, como son sensor de temperatura, circuito regulador de tensión o monitor de estado de carga. Estos componentes controlan la carga y el flujo de corriente, registran la última capacidad alcanzada en la carga completa y controlan la temperatura.

Las aplicaciones de estas baterías son muy variadas, se encuentran principalmente en sistemas de energía de emergencia, paneles solares, electrónica de consumo y dispositivos móviles, sillas de ruedas eléctricas, salva-escaleras, prótesis motorizadas y vehículos eléctricos e híbridos.

Las baterías NCM son las más prometedoras debido a su relación propiedades–coste de fabricación. El electrolito contiene habitualmente una mezcla de solutos orgánicos e inorgánicos, siendo el LiPF_6 uno de los más comunes. El separador poroso previene cortocircuitos entre el ánodo y el cátodo. Habitualmente están fabricados de polietileno (PE) o polipropileno (PP). El cátodo es una lámina de aluminio combinada con el CAM. En la siguiente figura se muestra una estructura de LIB convencional procedente de un teléfono móvil, donde se observan de forma más esquemática las partes de un módulo y una celda.

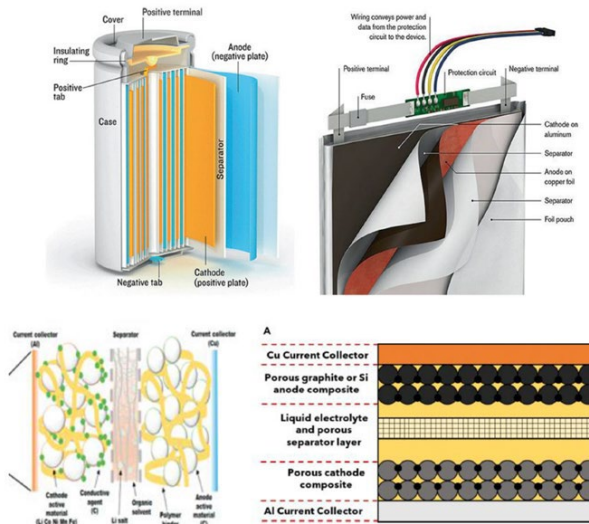


Figura 5. Estructura de una LIB de móvil.

Se espera que el mercado de baterías de iones de litio registre una tasa compuesta anual de alrededor del 20% durante el período previsto 2022-2027 y alcance un tamaño de mercado de 200 mil millones de dólares en 2027 desde 57 mil millones de dólares en 2020²¹. Los principales factores que impulsan este mercado son la aparición de nuevos mercados a través de vehículos eléctricos y sistemas de almacenamiento de energía para aplicaciones comerciales y residenciales, la caída de los precios de las baterías de iones de litio y el aumento de las ventas de productos electrónicos de consumo. Sin embargo, es probable que el creciente desajuste entre la oferta y la demanda de materias primas obstaculice su crecimiento. En la siguiente figura se muestra el crecimiento que está teniendo el vehículo eléctrico, una de las principales causas del crecimiento de baterías de ion litio.

²¹www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/lithium-ion-battery-market

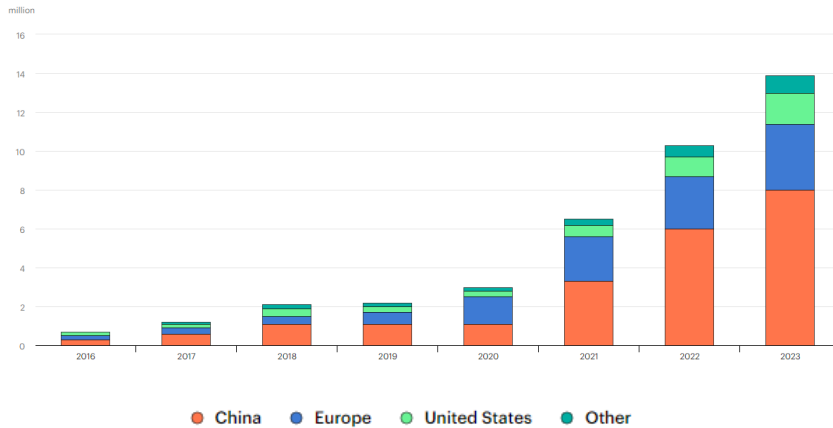


Figura 6. Ventas de vehículos eléctricos. Fuente: International Energy Agency²².

La región Asia-Pacífico dominó el mercado de las baterías ion litio, presentando la contribución más significativa de países como China e India.

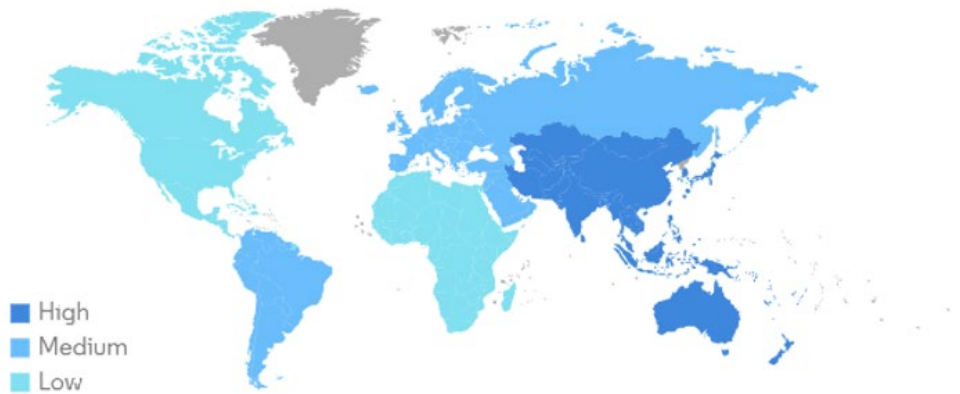


Figura 7. Crecimiento esperado de producción de baterías de ion litio en el periodo 2022-2027. Fuente: Mordor Intelligence²³.

Las LIBs se están convirtiendo en una de las principales alternativas para reducir la dependencia de fuentes de energía fósiles. Su demanda ha aumentado exponencialmente con la fabricación y consumo de aparatos eléctricos-electrónicos portátiles y vehículos eléctricos. Por ello, el consumo de Li, Co, Ni y otros metales preciosos también se ha incrementado. La importancia de desarrollar su recuperación y reciclaje de todos los materiales que la componen es de gran importancia a fin de proteger el medio ambiente, reducir la extracción de metales escasos, así como el impacto medioambiental y energético de su extracción. Esto permitirá el aseguramiento del suministro de estas materias primas, además de reducir la dependencia de la extracción y refinado de materiales de recursos minerales.

²² www.iea.org/data-and-statistics/charts/electric-car-sales-2016-2023

²³ www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/lithium-ion-battery-market

3. CRITICAL RAW MATERIALS.

3.1. Introducción.

Los Critical Raw Materials (CRM) o Materias Primas Críticas o Fundamentales, en castellano, son materias primas cruciales para la economía europea, que son empleadas en una gama muy amplia de productos y aplicaciones, tanto para la vida cotidiana como en tecnologías modernas.

Es clave su acceso fiable y sin trabas, sin embargo, no siempre es así. La Comisión Europea ha lanzado una lista, que se revisará periódicamente, sobre esas materias que combinan CRM de gran importancia para la economía de la UE y un alto riesgo asociado a su suministro. Estos CRM presentan unas aplicaciones importantes:

- Enlace a la industria. Vinculadas a todas las industrias en todas las etapas de la cadena de suministro
- Tecnología moderna. Su acceso afecta directamente al progreso tecnológico y a la calidad de vida.
- Medio ambiente. Estrechamente relacionadas con las tecnologías limpias, por ejemplo, con las energías renovables.

A nivel europeo se considera que algunos sectores son especialmente estratégicos para sus objetivos en materia de energías renovables y en los ámbitos digital, espacial y de defensa, en ese sentido en el año 2011 se publicó la primera lista de CRM²⁴ que incluía a 14 de estos materiales, posteriormente la lista fue modificada en varias ocasiones y en la actualidad, hay identificadas 34²⁵ materias primas fundamentales. A partir de esta lista, se ha creado una lista específica de materias primas estratégicas, que son materiales que se espera que su suministro crezca de forma exponencial y cuyas necesidades de producción son complejas y que, por tanto, corren mayor riesgo de sufrir problemas de suministro. Una parte importante del riesgo viene dado porque muchos de los elementos considerados críticos suelen encontrarse en países en vías de desarrollo o en partes del mundo políticamente inestables y en general el suministro de muchas materias está altamente concentrado. Así por ejemplo a la UE le suministra China el 100% de elementos pesados de tierras raras a Europa, Turquía el 99% del boro y Sudáfrica el 71% del platino.

Los riesgos asociados a la concentración de la producción se ven agravados en muchos casos por las bajas tasas de sustitución y reciclado.

En la siguiente figura se indican las 34 materias primas fundamentales, de las cuales 17, resaltadas en amarillo, se consideran materias primas estratégicas.

²⁴ Comisión Europea (2011). *Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee and the Committee of the Regions Tackling the challenges in commodity markets and on raw materials.* COM/2011/0025 final.

²⁵ Comisión Europea (2023). *Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council establishing a framework for ensuring a secure and sustainable supply of critical raw materials and amending Regulations (EU) 168/2013, (EU) 2018/858, 2018/1724 and (EU) 2019/1020.* COM/2023/160 final

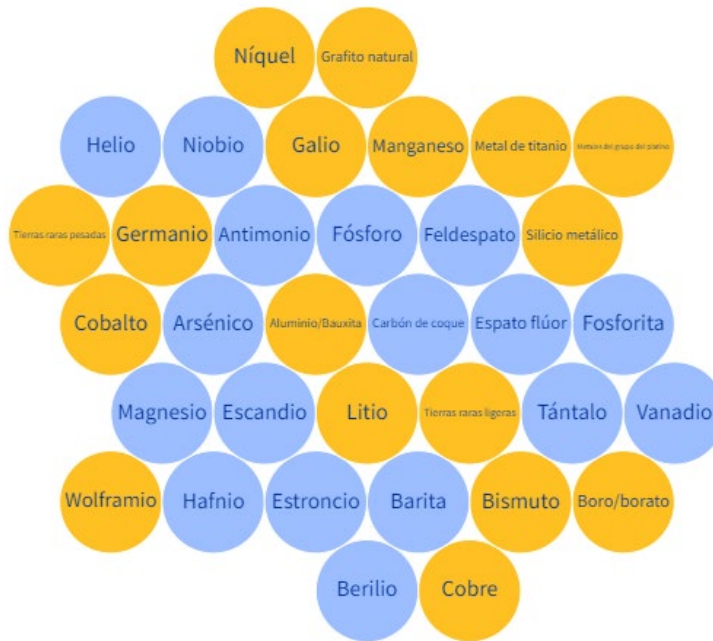


Figura 8. Materias primas fundamentales, en amarillo las estratégicas. Fuente: Comisión Europea²⁶.

La Unión Europea realizó un informe²⁷ sobre las materias primas para las tecnologías y los sectores estratégicos. En él se estimaron las necesidades materiales de tecnologías en crecimiento, como las tecnologías de energía limpia (fotovoltaica, eólica, almacenamiento), la movilidad eléctrica y las tecnologías digitales (TIC, robótica, impresión 3D) sobre la base de los escenarios de neutralidad climática de la UE para 2050, entre otras previsiones.

Este documento proporciona una perspectiva para 2030 y 2050 de la demanda material para estos sectores e identifica los riesgos de oferta y los cuellos de botella en diferentes niveles de las cadenas de suministro. En la siguiente figura se muestra el uso combinado de materias primas críticas en diferentes tecnologías en la UE en 2030 y 2050, teniendo en cuenta el consumo adicional de materiales: baterías, pilas de combustible, turbinas eólicas y fotovoltaicas en energías renovables y movilidad eléctrica solo en 2030/2050 en comparación con el consumo actual del material en la UE en total aplicaciones.

²⁶ www.consilium.europa.eu/es/infographics/critical-raw-materials

²⁷ GROW.DDG1.C.4 (2020). *Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors in the EU - A Foresight Study*. Document date: 02/09/2020.

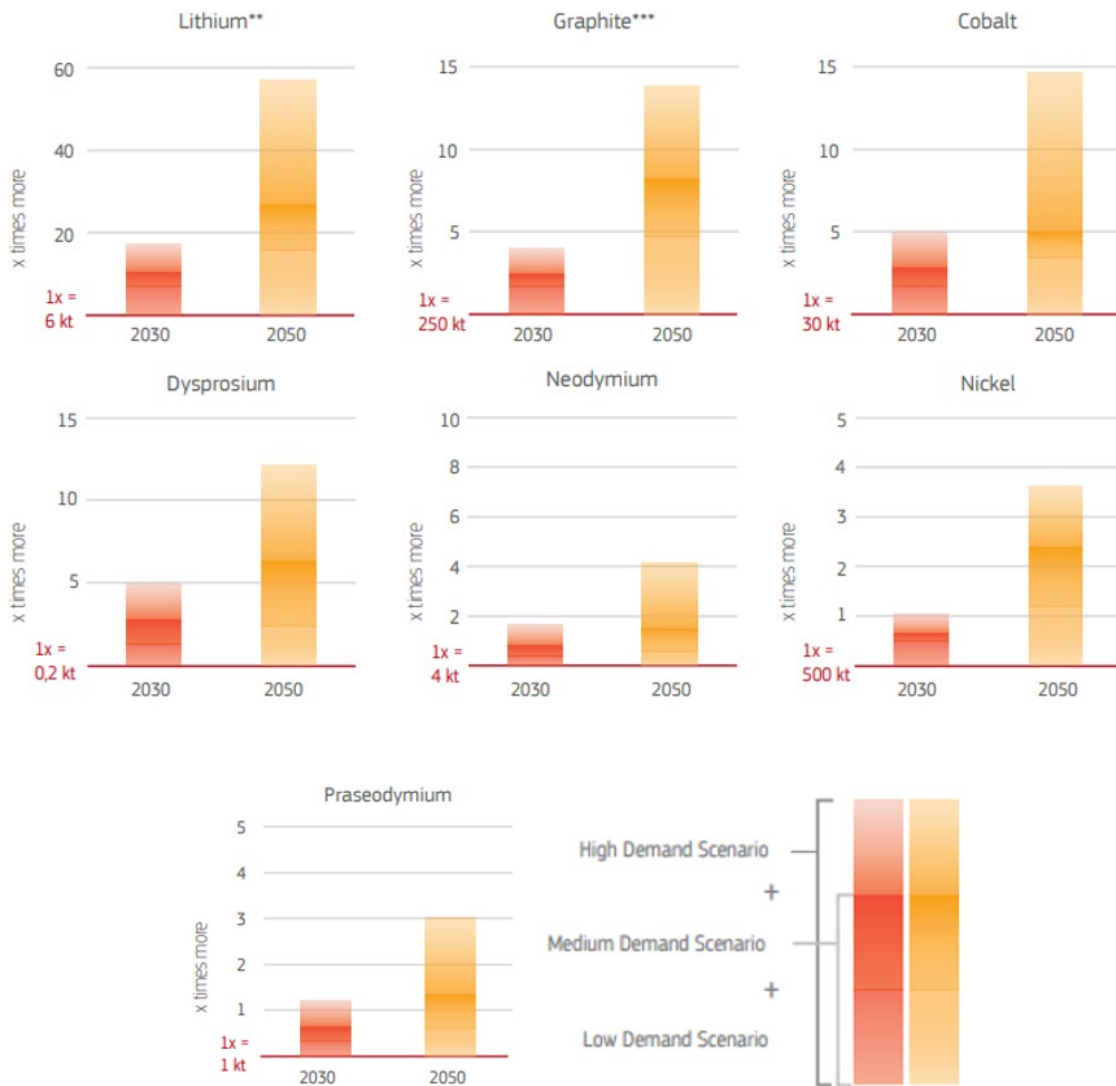


Figura 9. Perspectiva de demanda de materias primas críticas en el mundo. Fuente: Comisión Europea.

La identificación de estos CRM debería ayudar a:

- Reforzar la competitividad de la industria europea en consonancia con la estrategia industrial renovada para Europa.
- Estimular la producción de materias primas fundamentales mediante la mejora de las nuevas actividades mineras y de reciclado en la UE.
- Fomentar el uso eficiente y el reciclado de materias primas críticas, un ámbito prioritario del plan de acción de la UE para la economía circular.
- Aumentar la sensibilización sobre los posibles riesgos de suministro de materias primas y las oportunidades conexas entre los países, las empresas y los inversores de la UE.

- Negociar acuerdos comerciales, desafiar las medidas de distorsión del comercio, desarrollar acciones de investigación e innovación y aplicar la agenda de desarrollo sostenible y sus objetivos de desarrollo sostenible para 2030.

Todas estas necesidades están recogidas en la denominada “*Critical Raw Materials Act*”²⁸. Este documento, establece objetivos para reducir la dependencia de la Unión Europea de proveedores externos para estos materiales cruciales. En ella se ha acordado que el 10% de los materiales identificados se extraerán dentro de las fronteras de la UE, el 40% se procesará dentro del territorio y el 25% se reciclará una vez que los productos que los contienen sean desechados. Además, se han implementado medidas para evitar que más del 65% del consumo total de la Unión provenga de un solo país proveedor, buscando en todo caso la creación de cadenas de suministro seguras y resilientes.

Este documento establece la necesidad de que los países de la UE adopten medidas para mejorar la recogida de residuos ricos en materias primas críticas y garantizar su reciclado.

La extracción de metales de fuentes geológicas primarias, así como el reciclado de los bienes de consumo finales tienen que adaptarse para satisfacer esta creciente demanda. Estas consideraciones tienen importantes implicaciones para los procesos utilizados en la recuperación de metales y su impacto en el medio ambiente en el marco de la amenaza del calentamiento global²⁹.

Es clave trabajar en avances tecnológicos que mejoren significativamente su reciclado. La recuperación de CRMs, junto con otros residuos valiosos, que están presentes en aparatos eléctricos y electrónicos, y juegan un papel especialmente importante en la construcción de infraestructuras de fuentes de energía alternativas, como la eólica, fotovoltaica o la solar termoeléctrica, es vital en la transición energética hacia fuentes limpias y sostenibles.

²⁸ Comisión Europea (2023). *Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council establishing a framework for ensuring a secure and sustainable supply of critical raw materials and amending Regulations (EU) 168/2013, (EU) 2018/858, 2018/1724 and (EU) 2019/1020. COM/2023/160 final.*

²⁹ Kang, H. Y., & Schoenung, J. M. (2005). *Electronic waste recycling: A review of US infrastructure and technology options. Resources, Conservation and Recycling, 45(4), 368-400.*

4. RECICLADO DE PCB Y LIB.

4.1. Introducción.

Los procesos de reciclado de RAEEs suelen centrarse prioritariamente en la recuperación metálica. En algunos casos el aspecto principal también pasa por la descontaminación, como es el caso de neveras y aires acondicionados para captar y tratar adecuadamente el contaminante, en el ejemplo de gases de efecto invernadero.

En el caso de LIB y PCB estos procesos de reciclaje suelen incluir tres fases:

- Pretratamiento (es decir, análisis de la composición y desmontaje selectivo manual/automático/semiautomático de las piezas electrónicas reutilizables y tóxicas mediante de soldadura térmica/química).
- Reducción y separación de tamaños, incluida la trituración y separación de materiales mediante procesamiento mecánico/físico (como trituración, machacado, pulverización (100-300 lm), cribado y mejora).
- Refinado/purificación metalúrgica/química (procesos piro/hidro/electro/biohidro metalúrgicos).

4.2. Procesos de reciclado de materiales plásticos y separación de metales.

De forma paralela a la propia recuperación de CRM, el reciclaje de otros materiales es clave para alcanzar una economía circular. En este tipo de residuos, es importante trabajar en el reciclado de materiales plásticos. Existen diferentes procesos complementarios entre sí que pueden ser empleados para el tratamiento de estos residuos y que de forma adicional pueden suponer la separación de la fracción metálica.

4.2.1. Reciclado mecánico.

El reciclado mecánico es toda operación destinada a recuperar residuos plásticos a través de procesos mecánicos, es decir, posible desmontaje/desensamblaje, molienda, lavado, separación, secado, regranulación y compounding, produciendo así materiales reciclados que pueden convertirse en nuevos productos plásticos, a menudo sustituyendo plásticos vírgenes.

En muchas ocasiones el reciclado mecánico constituye una etapa de pretratamiento para otra serie de procesos de reciclado, que normalmente se disponen en cascada y que permiten recuperar diferentes materiales. En los mismos se busca romper y separar los diferentes componentes a través de un proceso de triturado o desgarrado, en muchas ocasiones en dos fases y una posterior identificación/separación de materiales y/o componentes, en función normalmente de propiedades físicas o de su naturaleza química.

4.2.2. Reciclado químico.

El reciclado químico consiste en descomponer los residuos de polímeros en sus monómeros o en algunos productos químicos útiles mediante reacciones químicas, produciendo una ruptura de la

cadena polimérica. Estos procesos permiten separar los materiales orgánicos de los metálicos, a la vez que hacen un reciclado del material plásticos. La mayor parte de estos procesos se encuentran actualmente a escala no industrial. Existen diferentes procesos, a continuación, se describen los más relevantes:

Pirólisis.

El proceso térmico más extendido para ser utilizado como método de reciclado es la pirólisis. La pirólisis consiste en la degradación térmica de una sustancia en ausencia de oxígeno. Normalmente, las temperaturas de trabajo oscilan entre 300°C y 800°C, aunque para residuos plásticos estas temperaturas suelen estar entre 370°C y 500°C.

Los residuos previamente tienen que ser pretratados mediante procesos de reciclado mecánico.

Una de las mayores ventajas del proceso de pirólisis es la gran flexibilidad en cuanto a la composición de la materia prima. La pirólisis puede ser aplicada a corrientes de residuos muy complejas, mezcladas y contaminadas, incluido polímeros entrecruzados y termoestables.

Se ha demostrado que la pirólisis puede proporcionar, en algunos casos, una oportunidad para transformar materiales de baja densidad energética en vectores energéticos líquidos de alta densidad energética, recuperando, al mismo tiempo, sustancias químicas específicas de alto valor. El sólido se queda en el reactor y el gas producido es condensado en parte en una fase líquida tras la salida del reactor³⁰.

Como principales productos del proceso de pirólisis se obtienen tres fracciones diferenciadas:

- Gaseosa. Los gases obtenidos pueden ser recirculados por el sistema para autoabastecer energéticamente el proceso de pirólisis. Su composición depende del residuo inicial, pero los componentes básicos son CO, CO₂, H₂, CH₄ y compuestos más volátiles procedentes del cracking de las moléculas orgánicas.
- Líquida. Compuesta por una mezcla de hidrocarburos de cadena variable, desde naftas ligeras hasta diésel y ceras. Dependiendo del producto que se obtenga puede ser considerado según la jerarquía de residuos una valorización energética (obtención de diésel, combustión del aceite para obtención de energía) o reciclaje (cuando el líquido pirolítico se procesa para obtener compuestos orgánicos que son de utilidad directa en el mercado).
- Sólida. Compuesta por el residuo inorgánico presente en la muestra, muestra aún sin reaccionar, así como carbón formado durante la pirólisis. Suelen ser cargas, fibras, carbón, negro de humo y los metales a recuperar.

Cada una de las fracciones tendrán una composición u otra dependiendo del residuo de partida, así como las condiciones de operación. En la práctica general, la pirólisis se optimiza para producir un alto rendimiento de aceite de pirólisis que puede convertirse en productos de química fina o combustibles para el transporte³¹.

³⁰ Yang, X., Sun, L., Xiang, J., Hu, S., & Su, S. (2013). *Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. Waste management, 33(2), 462-473.*

³¹ Burra, K. G., & Gupta, A. K. (2018). *Thermochemical reforming of wastes to renewable fuels. In Energy for Propulsion (pp. 395-428). Springer, Singapore.*

Actualmente, se considera la ruta de procesamiento más prometedora para los plásticos de los RAEE. Sin embargo, los aceites de pirólisis de plásticos de RAEE suelen contener un gran número de compuestos orgánicos bromados que, aparentemente, dificultarán su reutilización. Por lo tanto, es necesario mejorar los productos derivados del aceite o tomar medidas de deshalogenación durante el proceso de pirólisis y obtener directamente aceites que no estén contaminados por halógenos. De hecho, es un paso crucial, para el reciclado de plásticos RAEE, eliminar el halógeno orgánico de forma eficaz y barata.

Otro proceso térmico sería la gasificación, en el que como producto principal se obtendría gas de síntesis, que de forma paralela a la pirólisis puede ser reciclado o valorización energética, dependiendo que tipo de producto se obtenga y cual sea su uso. La parte metálica se seguiría obteniendo en el reactor, en principio con mayor dificultad de separación que en una pirólisis.

Solvólisis

La solvólisis es una de las técnicas de reciclado químico más estudiadas y extendidas. La solvólisis se aplica a polímeros de policondensación que contienen heteroátomos en su estructura. Existen diferentes tipos de reacciones/procesos, como son hidrólisis, alcoholólisis (glicólisis y metanolólisis), fosforólisis o aminólisis, entre otros, dependiendo del agente inductor de la escisión de los enlaces.

El producto final de este proceso son monómeros que pueden ser recuperados para la valorización material de los mismos y, por tanto, para volver a sintetizar de nuevo plásticos con idéntica calidad al del material original, es decir, permite el reciclaje de materiales sin pérdida de calidad infinitas veces. De forma adicional puede emplearse para separar los diferentes materiales y por tanto poder recuperar la fracción metálica³².

4.2.3. Reciclado físico.

El reciclado físico o por disolución consiste en aplicar los conceptos de disolución/precipitación con el fin de separar y purificar distintos materiales plásticos entre sí, o respecto a otros materiales. Esta técnica consiste en la disolución selectiva de un polímero en un disolvente orgánico con el objetivo de asilarlo y separarlo de posibles contaminantes, aditivos u otros materiales. Una vez disuelto, se separa del resto de materiales y se precipita utilizando otro disolvente o técnicas de destilación. El factor más determinante de este tipo de reciclado es la no rotura de la cadena polimérica, es decir, conserva su estructura química.

Si se tratan RAEE en muchos casos se trataría de una separación de componentes o de materiales para luego seguir con el reciclaje de los flujos obtenidos.

4.3. Procesos de recuperación de metales.

Tras la preconcentración de los metales mediante separación, independientemente de la tecnología empleada, y la recuperación de los materiales plásticos el proceso de recuperación y extracción de metales se centra en dos técnicas: hidrometalurgia e biohidrometalurgia.

³² Kaya, M. (2016). *Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. Waste management, 57, 64-90.*

4.3.1. Técnicas hidrometalúrgicas

El proceso más tradicional para la recuperación de metales es el pirometalúrgico que consiste en fundir los residuos tras su desmontaje, permitiendo así recuperar aleaciones de gran pureza. Sin embargo, se requieren altas temperaturas y el proceso consume mucha energía. Además, a menudo se pierden varios metales en las escorias por lo que los porcentajes de recuperación son inferiores a los de otras técnicas³³.

Los impedimentos asociados a los procesos pirometalúrgicos, como las posibles emisiones de humos tóxicos de metales, principalmente los metales de bajo punto de fusión como el Cu, Cd y Pb, las enormes inversiones y el coste operativo, hacen necesaria la aplicación posterior del proceso hidrometalúrgico como alternativa potencial al tratamiento y recuperación de metales de los RAEE. El tratamiento hidrometalúrgico permite obtener mayores tasas de recuperación con un menor consumo de energía y hace posible el tratamiento de soluciones acuosas de baja concentración. Sin embargo, es necesario seguir trabajando para reducir el impacto medioambiental de los procesos hidrometalúrgicos.

En el proceso hidrometalúrgico convencional, la lixiviación es el paso inicial en la recuperación de metales que se lleva a cabo utilizando lixiviantes químicos adecuados que conducen a la disolución de las fracciones metálicas de los residuos electrónicos³⁴.

Los lixiviantes hidrometalúrgicos o reactivos de lixiviación suelen incluir soluciones ácidas o alcalinas que solubilizan la matriz sólida liberando los metales en fase de solución. Dado que los metales de los RAEE suelen estar incrustados en una matriz polimérica o cerámica, para mejorar la extracción puede ser necesario un proceso de trituración mecánica para exponer las partículas metálicas encapsuladas³⁵.

Los residuos electrónicos triturados se tratan con soluciones de lixiviación como ácido sulfúrico, ácido nítrico, solución de agua regia, tiourea, tiosulfato, cianuro y haluro para lixiviar los metales de los residuos electrónicos. En general, las reacciones oxidativas suelen estar implicadas en la disolución efectiva de los metales básicos y preciosos de interés de los residuos electrónicos. Los agentes de lixiviación ácidos inorgánicos y oxidantes más comunes incluyen HCl, H₂SO₄, HNO₃/H₂SO₄, H₂O₂ y NaClO. Los reactivos de lixiviación como el cianuro, la tiourea, el tiosulfato y los haluros se han utilizado comúnmente para la recuperación de metales preciosos a partir de residuos electrónicos. La lixiviación con cianuro es muy eficaz y económica para el oro de metales preciosos y puede extraer 1-3 g/t de oro, pero tiene el problema de la toxicidad ambiental³⁶.

También se ha estudiado la lixiviación química para la extracción de metales utilizando diversos ligandos químicos como etilendiaminotetramida (EDTA), el dietilentriaminopentaacetato (DTPA) y otros quelantes como el oxalato y el ácido cítrico. Tras la lixiviación de metales mediante un lixivante adecuado, la solución de lixiviación preñada se somete a purificación mediante técnicas como

³³ Jia, L.P., Huang, J.J., LIU, X.H., Chen, X.Y., Li, J.T., He, L.H. & Zhao, Z.W. (2020). Research and development trends of hydrometallurgy: An overview based on Hydrometallurgy literature from 1975 to 2019. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 30 (11), 3147-3160.

³⁴ Islam, A., Ahmed, T., Awual, M.R., Rahman, A. Sultana, M. Abd Aziz, A. & Hasan, M. (2020) Advances in sustainable approaches to recover metals from e-waste, a review. *Journal of Cleaner Production*, 244, 118815.

³⁵ Zhou, Y., & Qiu, K. (2010). A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 823-828.

³⁶ Priya, A., & Hait, S. (2017). Comparative assessment of metallurgical recovery of metals from electronic waste with special emphasis on bioleaching. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 6989-7008.

electro-refinado, la adsorción y la extracción con disolventes para concentrar y recuperar metales puros específicos.

Aunque se ha establecido la viabilidad técnica del método hidrometalúrgico, las aguas residuales generadas en todo el proceso de recuperación son extremadamente peligrosas, difíciles de reciclar y ofrecen una limitación importante al proceso de recuperación.

El tratamiento hidrometalúrgico de los residuos electrónicos suscita preocupación por la posible formación de grandes cantidades de reactivos tóxicos, altamente ácidos o alcalinos o inflamables con la generación de efluentes voluminosos, riesgos de exposición a vapores ácidos, ácido en forma líquida, así como disolventes de limpieza que pueden suponer un riesgo de exposición aguda a crónica para los trabajadores, así como un riesgo de contaminación ambiental.

Los líquidos iónicos (LI) han surgido como una alternativa potencial a estos disolventes tradicionales debido a sus propiedades fisicoquímicas. El uso de LI hidrofóbicas a temperatura ambiente podría suponer un avance hacia procesos de extracción con disolventes más seguros³⁷.

La no volatilidad de los LIs permite reducir la cantidad de compuestos orgánicos volátiles que necesitan ser gestionados. Sin embargo, los LIs hidrofóbicos siguen siendo caros. Además, el uso de átomos fluorados es desfavorable en términos de toxicidad. Pero el uso de LIs podría justificarse por un aumento tanto de la eficiencia de extracción de metales como de la selectividad del proceso en comparación con los procesos basados en diluyentes moleculares. Los disolventes eutécticos profundos (DES) son una nueva clase de disolventes a medida. La mezcla de dos compuestos calentados hasta el punto eutéctico de la mezcla da un líquido a temperatura ambiente que comparte propiedades comunes con los LI convencionales y ofrece la oportunidad de ajustar las propiedades fisicoquímicas del líquido obtenido seleccionando entre un amplio espectro de moléculas. Pero a diferencia de los líquidos iónicos, la síntesis de los disolventes eutécticos profundos es barata y fácil, y no es necesario purificar el producto obtenido³⁸. Además, los DES suelen ser menos solubles en agua y menos viscosos que los IL debido al carácter iónico de éstos. Estas propiedades son ventajosas en el marco de la extracción con disolventes de iones metálicos³⁹.

4.3.2. Técnicas biohidrometalúrgicas

La capacidad de ciertos microorganismos de extraer metales a partir de minerales naturales se conoce desde hace tiempo, en un proceso llamado biolixiviación. La principal aplicación de la biohidrometalurgia es la recuperación de metales a partir de matrices complejas. A nivel industrial, esta técnica abre un gran abanico de posibilidades, como puede ser la extracción de metales valiosos en la industria minera, la descontaminación de suelos y aguas de metales pesados o la extracción de metales a partir de residuos eléctricos y electrónicos. La biohidrometalurgia ya se ha empleado con éxito a nivel industrial en ambiente mineros, en la recuperación de cobalto, níquel,

³⁷ Zante, G., Braun, A., Masmoudi, A., Barillon, R., Trebouet, D., & Boltoeva, M. (2020). Solvent extraction fractionation of manganese, cobalt, nickel and lithium using ionic liquids and deep eutectic solvents. *Minerals Engineering*, 156, 106512.

³⁸ Barreto, Y., Hernández, P., Jiménez, Y. P., & Morales, J. (2022). Properties and application of ionic liquids in leaching base/precious metals from e-waste. A review. *Hydrometallurgy*, 105895.

³⁹ Zante, G., & Boltoeva, M. (2020). Review on hydrometallurgical recovery of metals with deep eutectic solvents. *Sustainable Chemistry*, 1(3), 238-255.

cobre y oro^{40,25}. En los últimos años se ha planteado la posibilidad de emplear la biohidrometalurgia como una vía alternativa a los métodos físico-químicos en la recuperación de metales y elementos críticos a partir de RAEEs.

La principal ventaja de la biohidrometalurgia respecto de las técnicas tradicionales reside en su bajo coste económico y energético y en su bajo impacto ambiental. Además, muchos de los microorganismos empleados en estos procesos requieren nutrientes orgánicos, que pueden provenir a partir de residuos de otras industrias como la alimentaria o agrícola. Por contrapartida, se trata de un proceso que requiere tiempos relativamente largos y con unos rendimientos más bajos que en los procesos químicos⁴¹. No obstante, su bajo impacto ambiental, hace de este proceso una tecnología muy interesante a desarrollar en el futuro. Aunque en los últimos años han surgido numerosos estudios a escala de laboratorio que muestran el potencial de esta tecnología, todavía se requiere profundizar en el conocimiento de los microorganismos y sus procesos metabólicos involucrados en la biohidrometalurgia. Además, es necesario buscar una optimización de las condiciones del proceso para conseguir un mayor rendimiento y llevar a cabo un escalado del mismo.

Generalmente, los microorganismos asociados al biolixiviado son bacterias o arqueas acidófilas capaces de metabolizar hierro y compuestos de azufre inorgánico reducido, que pueden estar acompañadas por bacterias heterótrofas y hongos. Los principales grupos de microorganismos capaces de biolixiviar metales son procariontes quimiolitótrofos (por ejemplo, *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*), bacterias heterótrofas (por ejemplo, *Pseudomonas* spp., *Chromobacterium violaceum*, *Bacillus megaterium*) y hongos (por ejemplo, *Aspergillus niger*, *Penicillium simplicissimum*)⁴².

Los microorganismos quimiolitótrofos usan el CO₂ atmosférico como fuente de carbono y compuestos inorgánicos como el ion ferroso (Fe²⁺) y el azufre elemental (S⁰) o compuestos de azufre reducido (S₈, S₂O₃²⁻, H₂S) como fuente de energía. Estas características metabólicas facilitan la disolución de metales a través de una serie de reacciones bio-oxidantes, conocidas como biolixiviado oxidativo (divididas en la vía del tiosulfato y la del polisulfuro). Estas vías son indirectas, el mecanismo de acción, de forma simplificada, es el siguiente: los microorganismos catalizan la conversión de Fe²⁺, presente en el medio, a Fe³⁺, para obtener energía para su crecimiento. El ion Fe³⁺ ataca a los sulfuros metálicos y se reduce a Fe²⁺. El sulfuro metálico libera los cationes metálicos (M²⁺) y compuestos sulfurados solubles, que pueden ser oxidados a ácido sulfúrico por parte de los microorganismos. En la vía del polisulfuro se añade un ataque adicional por parte de los protones sobre los sulfuros metálicos⁴³.

La mayoría de estos organismos crecen a pH bajos (2.0 o inferior), un amplio rango de temperatura y tienen una alta tolerancia a la toxicidad por metales. *A. ferrooxidans* es el microorganismo más estudiado en aplicaciones biohidrometalúrgicas, aunque también se han empleado otras especies,

⁴⁰ Roberto, F.F. and Schippers, A. (2022). "Progress in bioleaching: part B, applications of microbial processes by the minerals industries," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 106, no. 18, pp. 5913–5928, 2022, doi: 10.1007/s00253-022-12085-9.

⁴¹ Ji, X., Yang, M., Wan, A., Yu, S. and Yao, Z. (2022). "Bioleaching of Typical Electronic Waste—Printed Circuit Boards (WPCBs): A Short Review," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2022, doi: <https://doi.org/10.3390/ijerph19127508>.

⁴² Işıldaret A. et al. (2019). "Biotechnological strategies for the recovery of valuable and critical raw materials from waste electrical and electronic equipment (WEEE) —A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 362, Elsevier B.V., pp. 467–481, Jan. 15, 2019. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.08.050.

⁴³ Vera, M., Schippers, A., Hedrich, S. and Sand, W. (2022). "Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of microbial metal sulfide oxidation – part A," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 106, no. 21, pp. 6933–6952, 2022, doi: 10.1007/s00253-022-12168-7.

como *A. thiooxidans*, *Leptospirillum ferriphilum* (*L. ferriphilum*), *Ferrimicrobium acidiphilum* (*F. acidiphilum*) o *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* (*S. thermosulfidooxidans*).

A. ferrooxidans es uno de los microorganismos más empleados en procesos de biohidrometalurgia. Es una bacteria acidófila extrema obligada, que crece a pHs entre 1.5 y 3.0, Es quimiótrofa, usa exclusivamente dadores de electrones inorgánicos: azufre elemental y reducido, ion ferroso e hidrógeno. Es un anaerobio facultativo y autótrofo obligado, que fija el dióxido de carbono a través del ciclo de Calvin-Benson-Bassham. La cepa tipo se aisló a partir del drenaje de una mina de carbón⁴⁴ y su uso en procesos biohidrometalúrgicos ha sido descrito por diversos autores.

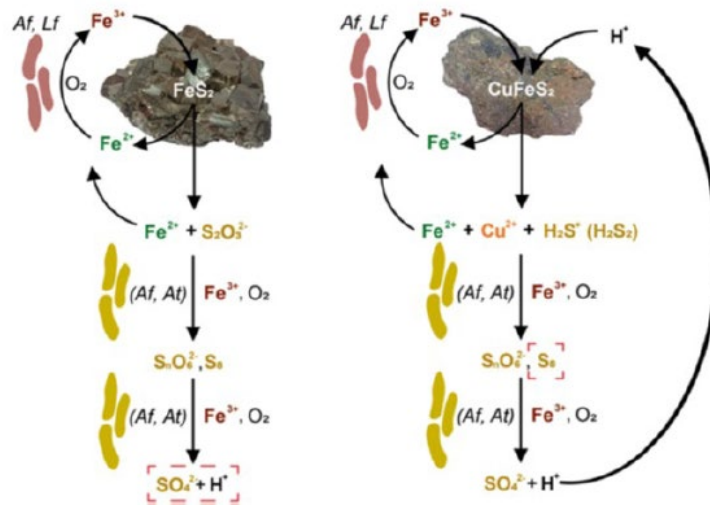


Figura 10. Representación esquemática de las vías del tiosulfato (izquierda) y polisulfuro (derecha) en biolixiviado.

Las bacterias heterótrofas y hongos capaces de biolixiviar metales dependen de compuestos orgánicos como fuente de energía para su metabolismo. En este caso, el mecanismo de biolixiviado se denomina biolixiviado ácido. Durante su crecimiento, estos microorganismos secretan diferentes ácidos orgánicos, como ácido láctico, cítrico, oxálico o glucónico, así como enzimas, que se pueden emplear en el proceso de lixiviado. A nivel químico, el proceso es muy similar al biolixiviado oxidativo descrito en la sección anterior, ya que la disolución de los sulfuros metálicos se debe a la acción de iones Fe^{3+} generados por reacciones de oxidación y a la acción de protones (ácidos).

Entre las bacterias heterótrofas de interés se encuentran diversas especies del género *Pseudomonas* como *P. aeruginosa*, *P. fluorescens* y *P. putida*. Otras bacterias como *Chromobacterium violaceum* y *Bacillus megaterium* también se han empleado en procesos de biolixiviado⁴⁵. Entre los hongos más estudiados en procesos de biolixiviado se encuentran las especies *Penicillium simplicissimum*, *Penicillium chrysogenum* y *Aspergillus niger*, mostrando potencial a la hora de recuperar metales a partir de diferentes residuos. A diferencia de los microorganismos quimiolitótrofos, las bacterias heterótrofas y los hongos toleran un amplio rango

⁴⁴ Quatrini, R., and Johnson, D.B. (2018). "Acidithiobacillus ferrooxidans," *Trends in Microbiology*, vol. 27, no. 3. Elsevier Ltd, pp. 282–283, Mar. 01, 2019. doi: 10.1016/j.tim.2018.11.009.

⁴⁵ İşildar, A. et al. (2019). "Biotechnological strategies for the recovery of valuable and critical raw materials from waste electrical and electronic equipment (WEEE) – A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 362. Elsevier B.V., pp. 467–481, Jan. 15, 2019. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.08.050.

de pHs y la presencia de metales, por lo que son interesantes para el lixiviado de RAEEs, que son de naturaleza básica⁴⁶.

Como se ha mencionado con anterioridad, la eficiencia del biolixiviado no es excesivamente elevada y se trata de un proceso, generalmente, largo en el tiempo. Por ello, las investigaciones en el ámbito de la biohidrometalurgia buscan aumentar la eficiencia del proceso, independientemente del origen de los residuos metálicos a tratar. Diversos autores han estudiado procesos biohidrometalúrgicos con *A. ferrooxidans* a partir de residuos de PCBs. En base a lo observado, se ha determinado que algunos de los parámetros como el pH inicial, la temperatura, la densidad de la pulpa o la adaptación previa del microorganismo son clave para determinar la eficiencia del proceso. Entender el efecto de estos factores y adaptarlos a las condiciones de cada tipo de residuo y microorganismo es clave para la optimización del proceso.

En uno de los primeros trabajos publicados en este sentido⁴⁷, se analizó la recuperación de Cu, Al y Zn a partir de residuos de PCBs. Los autores determinaron que la densidad de pulpa del residuo de PCBs tiene una influencia significativa en la capacidad de biolixiviado del microorganismo; a medida que se aumenta la concentración, la recuperación de metales disminuye, debido al aumento de la alcalinidad del medio. Diversos autores han coincidido en la necesidad de establecer una densidad de pulpa que no resulte inhibitoria y de realizar una fase de preadaptación del cultivo a cantidades crecientes de residuos de PCBs. En la misma línea, establecer un pH ácido inicial (entre 1.0 y 2.5) y mantenerlo a lo largo del proceso es clave para el correcto desarrollo del microorganismo. Otros factores como la agitación, el tiempo de reacción, el inóculo inicial o el tamaño de partícula de los residuos también influyen en la eficiencia del proceso, por lo que se requiere una fase de estudio y optimización de los parámetros operativos. A su vez, es posible que las condiciones óptimas para la recuperación de un metal no sean idóneas para otros. No obstante, los procesos biohidrometalúrgicos permiten alcanzar unas eficiencias de recuperación de metales muy elevadas para metales como Cu, Ni, Zn, Cr, Al o Sn^{48,49,50}.

4.4. Reciclado de PCB.

Tal como se ha indicado con anterioridad, las PCB son el componente fundamental de muchos aparatos electrónicos. Muchos trabajos de investigación han revelado que la composición de metales, cerámica y plásticos en los PCB podría alcanzar el 40%, 30% y 30%, respectivamente. En la fracción metálica se encuentran metales valiosos y materias primas críticas que pueden reciclarse y reutilizarse, contribuyendo a la economía circular y a aumentar la eficiencia de los recursos. La composición elemental de las PCBs es muy diversa, entre los elementos de interés pueden encontrarse: Cu, Zn, Ni, Al, Fe, Si, Pb, Sn, Cr, Mn, Nd, Ti, Pd, Pt, Ag, Au, etc. a concentraciones

⁴⁶ Brandl, H., Bosshard, R. and Wegmann, M. (2001). "Computer-munching microbes: Metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi," *Process Metall.*, vol. 59, no. 2–3, pp. 319–326, 2001, doi: 10.1016/S1572-4409(99)80146-1.

⁴⁷ Ji, X., Yang, M., Wan, A., Yu, S. and Yao, Z. (2022). "Bioleaching of Typical Electronic Waste — Printed Circuit Boards (WPCBs): A Short Review," *Int. J. Environ. Res. Public Health*, 2022, doi: <https://doi.org/10.3390/ijerph19127508>.

⁴⁸ Gu, W. et al. (2019). "Improved bioleaching efficiency of metals from waste printed circuit boards by mechanical activation," *Waste Manag.*, vol. 98, pp. 21–28, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.08.013.

⁴⁹ Fu, K., Tian, L., Hou, P., Long, M., Chen, S. and Lin, H. (2021). "Stirred-tank leaching of coarse-grained waste, printed circuit boards with *Acidithiobacillus ferrooxidans*," *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 57, no. 5, pp. 153–163, 2021, doi: 10.37190/PPMP/141558.

⁵⁰ Arshadi, M. and Mousavi, S.M. (2015). "Multi-objective optimization of heavy metals bioleaching from discarded mobile phone PCBs: Simultaneous Cu and Ni recovery using *Acidithiobacillus ferrooxidans*," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 147, pp. 210–219, 2015, doi: 10.1016/j.seppur.2015.04.020.

muy diferentes y variables en función del residuo. Las concentraciones de metales preciosos como Au y Pd, así como de CRM, en las PCB de desecho son más ricas que en los minerales naturales, lo que hace que su reciclaje sea importante tanto desde el punto de vista económico como medioambiental y estratégico⁵¹.

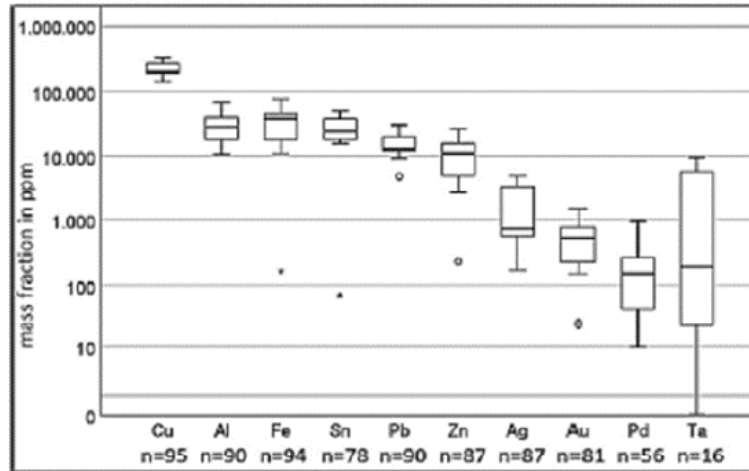


Figura 11. Composición elemental de los residuos de PCB. Fuente: N. Korf et al⁵².

Para el reciclado de PCB son habitualmente empleadas técnicas comunes como cribado, separación magnética, corrientes de Foucault o separación electrostática. Para la recuperación de metales y elementos de alto valor como el Au, Ag, Pd o Cu, se utilizan procesos donde se combinan técnicas físicas con procesos metalúrgicos. Se debe prestar especial atención en la pérdida de elementos por generación de polvo.

Se destaca la importancia del desensamblaje manual con el fin de concentrar las partes de la placa que contienen los metales y CRM valorizables, además de poder recuperar diferentes componentes que permanezcan funcionales como semiconductores, condensadores, resistencias o interruptores. Es importante no mezclar y evitar la contaminación y la mezcla de diferentes elementos ya que va a dificultar el proceso posterior para la recuperación, además de la posibilidad de liberación de sustancias tóxicas. El desmantelamiento semiautomático se realiza aplicando calor a temperatura de soldadura y combinándolo con métodos de impacto, cizalla o vibración para desensamblar los elementos soldados.

Durante la trituración de las PCBs es importante el control de gases generados que se podrían emitir por el contenido en sustancias peligrosas en componentes como las baterías o condensadores. La etapa de triturado es importante para separar los metales valorizables de los materiales de soporte como las resinas, fibra de vidrio y plásticos. Habitualmente el Cu, metal presente en mayor medida, está entre las capas de resina epoxi. Según bibliografía el tamaño adecuado para la liberación completa de Fe y Cu son 6mm.

⁵¹ Szalatkiewicz, J. (2014). *Metals Content in Printed Circuit Board Waste*. *J. Environ. Stud*, 23(6), 2365–2369.

⁵² Korf et al. (2019). "Multi-element chemical analysis of printed circuit boards – challenges and pitfalls," *Waste Manag.*, vol. 92, pp. 124–136, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.04.061.

Tras la reducción de partícula, hay diversos métodos para concentrar la parte rica en metales valorizables, que se va a llevar a un proceso metalúrgico, ya sea biohidrometalúrgico o hidrometalúrgico.

La separación vía gravimétrica, magnética o separación electrostática son vías comunes para la concentración de esos metales y elementos valorizables, en lo que se denomina *Black Mass*,^{53,54}.

Mediante separación densimétrica por aire, se ha demostrado que los residuos de Cu y fibra de vidrio están en granulometrías finas, en cambio las resinas se encuentran en granulometrías más altas. La densidad de ABS, PS y PVC se sitúa entre +1,0-1,5 g/cm³ (alta presencia en residuos de ordenadores). La fibra de vidrio o las resinas epoxi reforzadas están entre el rango de 1.5-2 g/cm³.

Mediante procesos térmicos, a 471°C, el 60% del residuo permanece y las resinas están descompuestas, a 800°C el peso residual es del 33%. Para procesos de reciclaje químico, la temperatura de degradación puede ser inferior a 471°C. Los puntos de fundición de las soldaduras están entre los 176 y 228°C.

4.5. Reciclado de LIB.

En la actualidad, el reciclaje de baterías de ion litio aún está en sus primeras etapas, pero se volverá esencial en los próximos años. En 2016 aproximadamente el 95% de LIBs terminaron en vertedero, y en 2019 solo el 5% de LIBs se reciclaron en la Unión Europea^{55 56}.

El reciclaje de estos productos puede proporcionar una variedad de beneficios, asociados principalmente a la recuperación de los CRM (como la disminución de la contaminación, la evitación de subproductos tóxicos, la ocupación de terreno por vertederos, la reducción de impactos de extracción de tierras raras y otros elementos críticos y en general la disminución de la demanda de recursos limitados y escasos)⁵⁷, además de otras ventajas asociadas al propio reciclado de los materiales plásticos.

Tal como se ha indicado antes, una consideración clave para el futuro de las baterías se centra en la procedencia de los materiales y su obtención ética. Algunos materiales y elementos asociados de estos productos como grafito, litio, cobalto o níquel son considerados materiales críticos y estratégicos por la Unión Europea, Reino Unido y Estados Unidos. Esto se debe por su escasez global pero principalmente debido a la seguridad de recursos desde factores tanto geográficos como geopolíticos⁵⁸.

⁵³ Kaya, M. (2022). *State-of-the-art lithium-ion battery recycling technologies*. *Circular Economy*, 1(2), 100015. [HYPERLINK "https://doi.org/10.1016/j.cec.2022.100015"](https://doi.org/10.1016/j.cec.2022.100015)<https://doi.org/10.1016/j.cec.2022.100015>.

⁵⁴ Zeng, X., Zheng, L., Xie, H., Lu, B., Xia, K., Chao, K., Li, W., Yang, J., Lin, S., & Li, J. (2012). *Current Status and Future Perspective of Waste Printed Circuit Boards Recycling*. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 590–597. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.081>.

⁵⁵ Gaines, L. (2014). *The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course*. *Sustainable Materials and Technologies*, 1, 2-7.

⁵⁶ Defra, B. (2012). *Resource Security Action Plan: making the most of valuable materials*. UK, London.

⁵⁷ Sommerville, R., Shaw-Stewart, J., Goodship, V., Rowson, N., & Kendrick, E. (2020). *A review of physical processes used in the safe recycling of lithium-ion batteries*. *Sustainable Materials and Technologies*, 25, e00197.

⁵⁸ Hayes, S. M., & McCullough, E. A. (2018). *Critical minerals: A review of elemental trends in comprehensive criticality studies*. *Resources Policy*, 59, 192-199.

Hay que tener en cuenta el valor económico de los metales contenidos en la capa activa del cátodo, que representan el 90% del valor total.

Un proceso habitual de reciclado de estos productos lleva a cabo en primer lugar una etapa de pretratamiento en la cual se clasifican, se descargan y se desmantelan las baterías para el posterior proceso de reciclado. Este proceso puede ser térmico, mecánico, físico, químico o mecano-químico, tal como se muestra en la siguiente figura ⁵⁹.

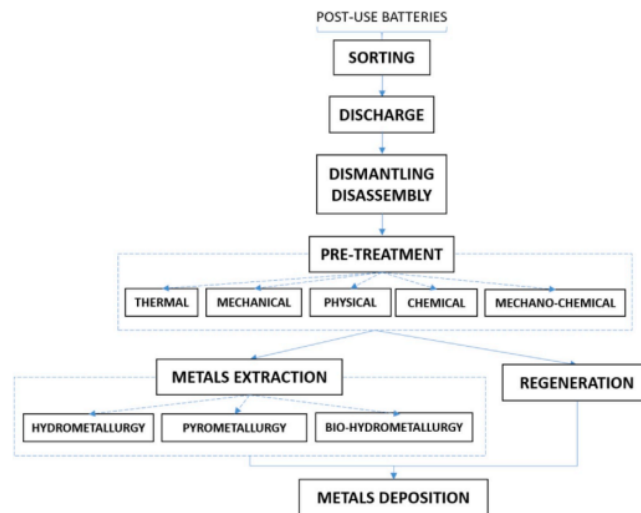


Figura 12. Esquema del proceso de reciclado de LIB.

4.5.1. Descarga de la batería

En el caso de las baterías es importante tener en cuenta una serie de precauciones en materia de seguridad frente a los peligros tanto eléctricos, térmicos, químicos y de explosividad. Durante el desmontaje de las baterías de iones de litio conectadas, se deben utilizar herramientas apropiadas y capacitación para minimizar el riesgo de descargas eléctricas o cortocircuitos. Un cortocircuito o una descarga rápida de una celda de iones de litio conlleva un riesgo de auto-calentamiento hasta el punto de producir una reacción en cadena térmica.⁶⁰ Durante una reacción en cadena térmica, las celdas de iones de litio se calientan pudiéndose incendiar y quemar con su propio combustible, sin necesidad de un suministro externo de oxígeno, liberando gases tóxicos. Se han identificado hasta once mezclas peligrosas de gases a partir de baterías de iones de litio dañadas, incluyendo estireno, bifenilo, acroleína, monóxido de carbono (CO), sulfuro de carbonilo (COS) o ácido fluorhídrico (HF). Las celdas con una carcasa exterior hermética pueden contener atrapados los gases generados durante una reacción en cadena térmica hasta que la carcasa falle y produciendo que ésta pueda estallar, liberando entonces estos gases, pudiendo formar una mezcla explosiva con el aire. Esta liberación se acelera en el trituración.

⁵⁹ Mossali, E., Picone, N., Gentilini, L., Rodríguez, O. F., Pérez, J. M., & Colledani, M. (2020). Lithium-Ion Batteries Towards Circular Economy: A Literature Review of Opportunities and Issues of Recycling Treatments. *Journal of Environmental Management*, 264, 110500. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110500>.

⁶⁰ Wang, H., Tang, A., & Huang, K. (2011). Oxygen evolution in overcharged $\text{Li}_x\text{Ni}_{1/3}\text{Co}_{1/3}\text{Mn}_{1/3}\text{O}_2$ electrode and its thermal analysis kinetics. *Chinese Journal of Chemistry*, 29(8), 1583-1588.

Es importante realizar una descarga de las celdas, hasta conseguir un estado de carga nula, al 0% y de forma adicional, hacer el primer triturado en una atmósfera inerte de forma preferente⁶¹. La descarga puede realizarse mediante diferentes métodos como pretratamientos térmicos, baños a base de agua salada, descarga controlada a través de circuitos externos o mediante métodos criogénicos empleando nitrógeno líquido o atmósferas a vacío. En el entorno industrial la descarga basada en baños con sales es el método más empleado. En este caso, se pueden emplear diferentes sales como NaCl, Na₂S o MgSO₄; se considera que la primera sigue siendo la más adecuada y que en general este método es un sistema flexible y relativamente segura de estabilizar diferentes tipos de celdas de alta energía. La tasa de descarga varía según distintos factores, como la resistencia de la solución, que a su vez depende de su conductividad, la distancia entre los electrodos, del estado de carga de la batería y de la temperatura. Hay que tener en cuenta que el uso de estas sales puede provocar la generación de gas fluorhídrico debido al derramamiento del electrolito en el agua, sobre todo en baterías de alto voltaje. En ocasiones también se lleva a cabo en una atmósfera seca y controlada⁶², evitando la hidrólisis del electrolito o cortocircuitos en presencia de oxígeno.

Otra alternativa es cubrir la batería con un chip de acero inoxidable para simular un cortocircuito controlado o conectar la batería a resistores para recoger o reusar la energía residual. Esta energía recuperada se puede usar en los procesos posteriores de reciclado, aunque no es suficiente el ahorro energético para cubrir los costes de inversión.

Adicionalmente, los materiales del interior de una celda de iones de litio representan riesgos químicos por sí mismos. Los polvos de Ni y Co son carcinogénicos, el electrolito es inflamable, los aditivos del electrolito pueden ser tóxicos además de inflamables, y el litio (si se deriva a su forma elemental) se quemará en el aire. Es clave pues la protección adecuada del personal que desarrolla los procesos reciclaje para evitar todos estos riesgos y peligros. Actualmente se dispone de información limitada sobre los riesgos químicos y de seguridad específicos que pueden ocurrir durante los procesos físicos y se requiere más información.⁶³

4.5.2. Pretratamiento mecánico

El pretratamiento mecánico implica una serie de etapas de forma secuencial: triturado inicial, tamizado, separación magnética, triturado fino y clasificación. En la siguiente figura se muestra un esquema del proceso.

⁶¹ Lyon, T., Staudacher, M. T., Mütze, T., & Peuker, U. A. (2022). Recycling battery casing materials. En Elsevier eBooks (pp. 349-370). <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-91134-4.00004-2>.

⁶² Mossali, E., Picone, N., Gentilini, L., Rodríguez, O. F., Pérez, J. M., & Colledani, M. (2020). Lithium-Ion Batteries Towards Circular Economy: A Literature Review of Opportunities and Issues of Recycling Treatments. *Journal of Environmental Management*, 264, 110500. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110500>.

⁶³ Nedjalkov, A., Meyer, J., Köhring, M., Doering, A., Angelmahr, M., Dahle, S., ... & Schade, W. (2016). Toxic gas emissions from damaged lithium ion batteries—analysis and safety enhancement solution. *Batteries*, 2(1), 5.

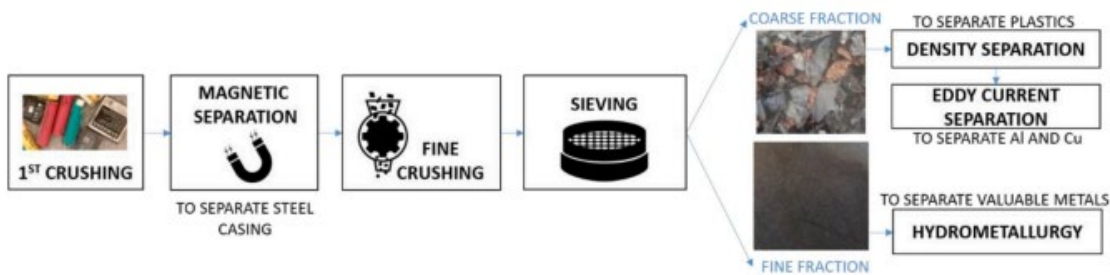


Figura 13. Esquema del pretratamiento mecánico de LIB.

A continuación, se detallan las etapas principales.

Apertura de las celdas

En esta etapa se busca abrir las celdas mediante rotura y separación de componentes mediante un proceso que puede ser de trituración y/o desgarrado. Esa liberación de componentes permite posteriormente ser clasificados y recuperar la *Black Mass*, que es donde se encuentran mezclados los materiales activos de ánodo y cátodo y se encuentran los materiales más valiosos; por ello el pretratamiento se diseña de forma que su recuperación y separación se maximicen⁶⁴. Así, se obtendrían separados⁶⁵, aluminio, cobre y plásticos, como partículas gruesas y una mezcla de partículas finas de grafito y LiCoO_2 de los electrodos.

Normalmente la apertura de celdas se hace en dos etapas que se corresponden con dos trituraciones en cascada. En la primera etapa se abre la celda para obtener una fracción gruesa-intermedia, mediante un triturador a baja velocidad. Hay que prevenir que se produzca un cortocircuito, debido a que estos generan calor y en presencia de electrolitos, que son inflamables, pueden provocar un incendio. Para que esto no ocurra, se emplean gases para desplazar el oxígeno, agua pulverizada para controlar la temperatura o una corriente de aire elevada, que produce ambos efectos. La celda, antes de su trituración debe descargarse, lo que limitará la liberación de energía térmica. Tras la trituración se realizarán separaciones físicas de las fracciones. Es importante monitorizar en tiempo real la temperatura y la emisión de compuestos orgánicos volátiles en el triturado para garantizar la seguridad en el proceso⁶⁶.

Tras el triturado, la carcasa de acero externa queda en flujo independiente mediante separación magnética. El flujo restante pasa por una molienda fina para separar las láminas del colector de corriente y los materiales orgánicos del polvo generado. El Cu y el Al son maleables y tienden a curvarse en lugar de romperse, permaneciendo en pedazos grandes (>300 micras). La fracción

⁶⁴ Neumann, J., Petrániková, M., Meeus, M., Gamarra, J. D., Younesi, R., Winter, M., & Nowak, S. (2022). Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current state of the art, circular economy, and next generation recycling. *Advanced Energy Materials*, 12(17). <https://doi.org/10.1002/aenm.202102917>.

⁶⁵ Jena, K. K., Alfantazi, A., & Mayyas, A. (2021). Comprehensive Review on Concept and Recycling Evolution of Lithium-Ion Batteries (LIBs). *Energy & Fuels*, 35(22), 18257-18284. <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02489>.

⁶⁶ Harper, G., Anderson, P. A., Kendrick, E., Mrozik, W., Christensen, P., Lambert, S., Greenwood, D., Das, P. K., Ahmeid, M., Milojević, Z., Du, W., Brett, D. J. L., Shearing, P. R., Rastegarpanah, A., Solkin, R., Sommerville, R., Zorin, A., Durham, J. L., Abbott, A., . . . Boons, F. (2023). Roadmap for a sustainable circular economy in lithium-ion and future battery technologies. *JPhys energy*, 5(2), 021501. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/aca57>.

gruesa es después sometida a tecnologías de corrientes de Foucault, para separar el aluminio y cobre, y a una mesa densimétrica, para separar los plásticos.

La recuperación del electrolito se realiza mediante evaporación y condensación tras el triturado.

La segunda trituración se realiza a mayor velocidad y produce el procesado de los electrodos y la separación del material activo del colector de corriente. Este proceso depende de la fragilidad del material activo comparada con la mayor ductilidad del colector de corriente.

En lugar de la trituración tradicional se han propuesto métodos alternativos como láseres automáticos, chorros automatizados de alta presión de agua, con abrasivos opcionales, fragmentación de alto voltaje (HVF) o fragmentación electrohidráulica (EHF).

En la apertura de celdas de forma inevitable se producen partículas finas que pueden contaminar la corriente de materiales activos. Para evitarlo, se pueden desenrollar automáticamente los componentes de la celda en ánodo, cátodo, separador y carcasa y procesar cada uno por separado.

Separación de los componentes.

Tras los dos procesos de trituración, se separan los materiales de la carcasa y separadores, de los colectores de corriente y la materia activa o *Black Mass*. Si esta separación se realiza entre ambos triturados, permite que no se vuelva a triturar la carcasa y por tanto hay una reducción significativa del consumo energético.

La separación se realiza normalmente mediante diferentes procesos: separación por densidad, magnética, por tamaño y electrostática, normalmente en cascada, tal como se muestra en la siguiente figura.

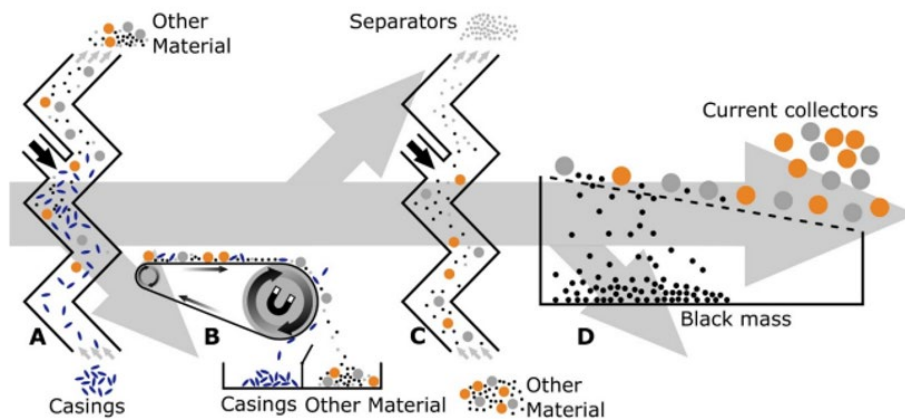


Figura 14. Separación de componentes. Fuente: Harper⁶⁷ et al.

La separación por densidad emplea aire en un separador de tipo zigzag donde materiales más densos como aluminio y acero de las carcassas caen al fondo y los materiales menos densos como los electrodos y los plásticos son arrastrados hacia arriba. Mediante un segundo zigzag se pueden

⁶⁷ Harper, G., Anderson, P. A., Kendrick, E., Mrozik, W., Christensen, P., Lambert, S., Greenwood, D., Das, P. K., Ahmeid, M., Milojević, Z., Du, W., Brett, D. J. L., Shearing, P. R., Rastegarpanah, A., Solkin, R., Sommerville, R., Zorin, A., Durham, J. L., Abbott, A., Boons, F. (2023). Roadmap for a sustainable circular economy in lithium-ion and future battery technologies. *JPhys energy*, 5(2), 021501. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/acaa57>.

separar los materiales de los separadores de baja densidad de los electrodos que son más densos. La separación magnética puede ser empleada para separar carcasas de acero, pero no para separar aluminio y plásticos.

Para separar el material activo fino de los colectores de corriente más gruesos se utiliza una separación por tamaño.

La separación electrostática explota las diferencias de conductividad superficial para separar los materiales, siendo efectiva para separar los separadores no conductores de los materiales de electrodo conductivos.

También es posible emplear separadores por corrientes de Foucault, donde se separan los materiales conductores de los no conductores⁶⁸.

4.5.3. Procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos.

Normalmente se utilizan procesos hidrometalúrgicos y pirometalúrgicos intensivos en energía para la extracción de elementos, a menudo se pasan por alto los procesos de separación física requeridos antes de estos procesos de extracción.⁶⁹ Estos procesos son una parte extremadamente importante del ciclo de reciclaje y ofrecen más mejoras en las tasas de recuperación y los costes⁷⁰. La principal motivación para un procesamiento físico altamente eficiente es garantizar un material concentrado para un procesamiento químico y recuperación de metales adicionales.

Los procesos físicos se diferencian aquí de los procesos químicos y térmicos en que no hay un cambio químico significativo en los materiales. Estos procesos se utilizan generalmente en las etapas iniciales del ciclo de reciclaje. Una separación efectiva evita la necesidad de técnicas de separación repetitivas y minimiza la pérdida de recursos valiosos hacia corrientes de desechos. La recuperación de metales se centra en las partes más valiosas de una batería. El cobre se recupera del colector de corriente del ánodo, y el cobalto y el níquel de la cátodo. Estos metales de transición se recuperan típicamente de la cátodo mediante procesos hidrometalúrgicos que son costosos: los materiales de electrodos se concentran en la *Black Mass* que se disuelve en ácido, después de lo cual se utiliza la extracción con solventes para recuperar cada metal por separado⁷¹. Los materiales que no son óxidos metálicos no se recuperan en el proceso, lo que lleva a un alto volumen de residuos. Para mejorar la eficiencia del reciclaje, reducir el coste de reactivos consumibles y disminuir el volumen y el costo de residuos que requieren eliminación, es necesario minimizar la cantidad de material superfluo sometido a recuperación hidrometalúrgica⁷².

⁶⁸ Lyon, T., Staudacher, M. T., Mütze, T., & Peuker, U. A. (2022). *Recycling battery casing materials*. En Elsevier eBooks (pp. 349-370). <https://doi.org/10.1016/b978-0-323-91134-4.00004-2>.

⁶⁹ Chagnes, A., & Pospiech, B. (2013). *A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries*. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(7), 1191-1199.

⁷⁰ Ordoñez, J., Gago, E. J., & Girard, A. (2016). *Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries*. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 195-205.

⁷¹ Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R. & Anderson, P. (2019). *Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles*. *Nature*, 575(7781), 75-86.

⁷² Ciez, R. E., & Whitacre, J. F. (2019). *Examining different recycling processes for lithium-ion batteries*. *Nature Sustainability*, 2(2), 148-156.

En el proceso de lixiviación, el objetivo principal es obtener la máxima disolución de Li, Co y/o Ni en la *Solución Lixiviada de Proceso* (PLS) en condiciones óptimas (es decir, con el mínimo consumo de energía y reactivos, máxima eficiencia y alto porcentaje de sólidos), manteniendo el contenido de otras impurezas al mínimo.

La lixiviación se puede realizar con diferentes reactivos. Aunque los ácidos minerales fuertes (como H_2SO_4 , HCl y HNO_3) tienen una alta eficiencia, sus residuos son perjudiciales para la naturaleza. Los ácidos orgánicos débiles (como cítrico, oxálico, málico, ascórbico, etc.) tienen una eficiencia menor, aunque sus residuos no son perjudiciales para la naturaleza. Durante el proceso de lixiviación, generalmente se añade un agente reductor H_2O_2 para convertir todo el Co o Mn a sus estados divalentes, que son fácilmente lixiviados por la solución ácida.

En la lixiviación de cátodos NCA se observa que cuando se hace con HCl se obtiene una mayor eficiencia y una mayor velocidad que con H_2SO_4 o HNO_3 . Las condiciones óptimas para la lixiviación con HCl son una concentración de 4.0 M, temperatura de 90 °C, tiempo de lixiviación de 18 horas y relación S/L de 5 g/L. Casi el 100% de los metales valiosos en el CAM (Materia Activa de Cátodo) podrían disolverse en condiciones experimentales. Lixiviar el Co^{3+} del cátodo NCA sin un agente reductor es generalmente muy difícil debido a la conversión de Co^{3+} a Co^{2+} . sin embargo el efecto del HCl como agente lixivante da buenos resultados debido a que sus iones de cloro mejoran la disolución. Así por ejemplo se puede precipitar $\text{Co}_2\text{O}_3 \cdot \text{H}_2\text{O}$ a pH: 3 con NaOH y NaClO con una pureza del 99.3% y $\text{Ni}(\text{OH})_2$ se puede precipitar a pH: 11 con NaOH con una pureza del 96.4%.

En un proceso de lixiviación de este tipo se genera cloruro de litio y cobalto y Cl_2 , lo que puede suponer impactos ambientales y de seguridad, por ello hay una tendencia en investigación con H_2SO_4 o HNO_3 como sustitutos. Así, por ejemplo, se trató CAM de LiCoO_2 con 1.0 M de HNO_3 con o sin H_2O_2 , como agente reductor, a 75 °C, alcanzándose un 75% de Li y un 40% de Co en el segundo caso y cuando se emplea H_2O_2 las tasas de lixiviación de Co y Li superaron el 99% debido en gran medida a que el Co^{3+} insoluble se redujo a Co^{2+} soluble.

También se puede mediante hidrometalurgia producir oxalato de cobalto (CoC_2O_4). Este proceso consiste en lixiviación alcalina, lixiviación ácida, SX y precipitación química. Se emplea H_2SO_4 y H_2O_2 como agente lixivante y agente reductor, respectivamente. Los resultados muestran que las tasas de lixiviación de Co y Li fueron del 95% y 96% bajo las siguientes condiciones: temperatura de 85 °C, relación S/L de 100 g/L, tiempo de lixiviación de 120 minutos, H_2SO_4 de 4.0 M y concentración de H_2O_2 del 10% (v/v). Se ajusta el pH de la solución para eliminar las impurezas iónicas de la lixiviación y el Co se extrae con el extractante de solvente P507, seguido de una precipitación con oxalato de amonio ($(\text{NH}_4)_2\text{C}_2\text{O}_4$) para obtener CoC_2O_4 , con una pureza superior al 99%.

Se observa que es relativamente fácil lograr altas eficiencias de lixiviación de metales utilizando ácidos minerales fuertes, sin embargo, éstos provocan unas aguas residuales altamente ácidas, Cl_2 , SO_2 , NO_x y otras emisiones de gases nocivos; esto hace que se busquen ácidos orgánicos débiles que actúen como agentes lixivantes en sustitución a los ácidos fuertes. Algunos de estos ácidos son: ácido ascórbico, ácido cítrico, ácido oxálico, ácido fórmico, ácido acético, ácido succínico o ácido tartárico, entre otros.

Se ha desarrollado un proceso combinado (limpieza por ultrasonidos, tostado y lixiviación) con ácido ascórbico para reciclar metales valiosos de las S-LIBs. Utilizando 1.25 M de $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_6$ y una relación S/L de 25 g/L, las tasas de lixiviación de Li y Co alcanzaron el 98.5% y el 94.8%, respectivamente.

Otro proceso que puede ser importante, puesto que además es bastante económico, es la combinación de reducción con precipitación selectiva. En él se emplea $\text{C}_6\text{H}_8\text{O}_7$ como agente lixivante, y se D-glucosa como agente reductor para disolver el CAM residual. Aproximadamente el

99% de Li, el 94% de Mn, el 92% de Co y el 91% de Ni se disolvieron utilizando una concentración de 1.5 M de $C_6H_8O_7$, relaciones S/L de 20 g/L, 0.5 g/g de agente reductor, 120 minutos de tiempo de reacción y temperatura de 80 °C. Luego se utilizó el método de precipitación selectiva para separar y reciclar los metales valiosos.

La recuperación industrial de Li de las baterías es limitada. En la actualidad, la mayoría de las plantas industriales (recuperan Li mediante procesos híbridos (piro + hidro + electrometalurgia) con todo tipo de baterías mixtas y de varios tamaños. La proporción actual de reciclaje de LIBs es muy baja y presenta como principales desventajas, el alto impacto ambiental, una baja calidad de productos obtenidos y en pequeña cantidad, un alto consumo energético, así como en general un proceso de procesamiento y purificación muy complejo.

Para el diagrama de flujo hidrometalúrgico, las especies iónicas en la PLS deben separarse una vez que están en solución. Los métodos más comúnmente aplicados incluyen precipitación, SX, procesamiento electroquímico, separación por membranas, entre otros.

El reciclaje puramente mediante medios físicos, de manera que la estructura cristalina o la composición del material activo no se modifique, se denomina "reciclaje directo" o "reciclaje de bucle corto" en la literatura actual.⁷³ El desarrollo de nuevas químicas de baterías puede significar que las baterías de ion litio con químicas obsoletas no puedan ser recicladas en un bucle corto, sino que deben ser procesadas químicamente hacia una química celular más relevante. Es decir, una celda de níquel-manganeso-cobalto (NMC) no puede reciclarse para producir una celda de níquel-cobalto-aluminio (NCA) sin utilizar procesamiento hidrometalúrgico. Esto se complica aún más con diferentes químicas que pueden beneficiarse de distintos métodos de reciclaje, dependiendo del valor y la composición de los componentes de la batería. Por ejemplo, el reciclaje pirometalúrgico solo es económico para baterías con alto contenido de Co o Ni, debido a los requerimientos energéticos del proceso y al valor de Co y Cu, mientras que las celdas con contenido rico en Mn o Fe hacen que este proceso sea económicamente inviable. Aunque pocos estudios han sido publicados que incluyan datos de grafito reciclado, todos incluyen alguna forma de tratamiento para eliminar electrolitos, SEI o aglutinante, y así mejorar el rendimiento⁷⁴. Se ha enfatizado la necesidad de igualar el 99,9% de pureza del grafito de grado de batería nuevo en un producto de grafito reciclado⁷⁵.

4.5.4. Procesos biohidrometalúrgicos.

El biolixiviado es un proceso natural llevado a cabo por microorganismos en el cual metales en estado sólidos insoluble se solubilizan. Este proceso constituye una herramienta biotecnológica muy interesante para la recuperación de metales a partir de residuos de todo tipo de residuos eléctrico-electrónicos y podría resultar en una alternativa con un menor impacto medioambiental que los procesos tradicionales. Sin embargo, es una técnica poco desarrollada que todavía requiere un elevado grado de investigación. Generalmente, los microorganismos asociados al biolixiviado son bacterias o arqueas acidófilas capaces de metabolizar hierro y compuestos de azufre inorgánico

⁷³ Gaines, L. L., & Dunn, J. B. (2014). *Lithium-ion battery environmental impacts. In Lithium-Ion Batteries* (pp. 483-508). Elsevier.

⁷⁴ Chen, M., Ma, X., Chen, B., Arsenault, R., Karlson, P., Simon, N., & Wang, Y. (2019). *Recycling end-of-life electric vehicle lithium-ion batteries. Joule, 3(11), 2622-2646.*

⁷⁵ Neumann, J., Petranikova, M., Meeus, M., Gamarra, J. D., Younesi, R., Winter, M., & Nowak, S. (2022). *Recycling of lithium-ion batteries—current state of the art, circular economy, and next generation recycling. Advanced energy materials, 12(17), 2102917.*

reducido, que pueden estar acompañadas por bacterias heterótrofas y hongos. Los principales grupos de microorganismos que han sido investigados por su capacidad de biolixiviar metales son procariontas quimiolitótrofos (p.e. *Acidithiobacillus ferrooxidans*, *Acidithiobacillus thiooxidans*) y hongos (p.e. *Aspergillus niger*, *Penicillium simplicissimum*).

Debido a la variabilidad entre los residuos de LIBs, las investigaciones en este ámbito buscan establecer unas condiciones óptimas para el proceso y mejorar su eficiencia. La eficiencia de la disolución de metales depende de factores bióticos y abióticos. Los factores bióticos son el tipo de agente biológico (bacteria u hongo), mientras que los abióticos incluyen la solución de lixiviado (p.e. composición, pH), parámetros ambientales (p.e. temperatura), densidad de pulpa, tamaño de partícula de la black mass, aireación y uso de catalizadores. La mayoría de los estudios sobre biolixiviado se han realizado a escala de laboratorio, en matraces de cultivo, siendo pocos los trabajos en los que se ha aumentado la escala a biorreactores de laboratorio. Otro factor que considerar para la optimización del proceso factor que afecta a la eficiencia, es la estrategia seguida. Generalmente se siguen tres estrategias principales:

- Biolixiviado en un paso: método convencional, en el que los microorganismos se incorporan al medio de lixiviado que contiene la black mass. El lixiviado de los metales se consigue gracias a la producción de ácidos a medida que el microorganismo crece.
- Biolixiviado en dos pasos: el microorganismo se crece en medio de lixiviado (p.e. hasta fase logarítmica) para producir ácidos; posteriormente se añade la *Black Mass* para iniciar el proceso de extracción.
- Biolixiviado con 'medio gastado': en este método, no existe contacto entre el microorganismo y la *Black Mass*. Después del crecimiento del microorganismo, se separa la biomasa del medio, que contiene ácidos, y a este se le añade la *Black Mass*.

En cuanto al microorganismo empleado, las bacterias acidófilas, principalmente *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *Acidithiobacillus thiooxidans*, han sido ampliamente estudiadas en la recuperación de metales a partir de residuos de LIBs, ya sea solas o en cultivo mixto. Estas bacterias usan el CO₂ ambiental como fuente de carbono y utilizan compuestos inorgánicos como ion ferroso o azufre reducido como fuente de energía. Los principales metales objetivo son Li y Co; aunque también se ha estudiado la recuperación de Mn o Ni. La siguiente tabla recoge un compendio de trabajos realizados con bacterias acidófilas en los últimos 10 años.

Tabla 6. Trabajos de investigación de biohidrometalurgia con bacterias acidófilas.

Bacteria	Condiciones de cultivo	Eficiencia de biolixiviado			Información adicional
		Co	Li	Otros metales	
A. ferrooxidans	Densidad pulpa: 1%	98.4%	NA	NA	Aumento de eficiencia añadiendo plata (0.02 g/L)
A. thiooxidans	Densidad pulpa: 0.25% pH: 2.4	23%	60%	NA	Mayor eficiencia en proceso 'medio gastado'
A. thiooxidans	Densidad pulpa: 40 g/L pH: 2.0	88%	99%	Mn: 20%	Aumento de eficiencia en dos pasos
A. ferrooxidans	Densidad pulpa: 100 g/L	94%	60.3%	NA	Óptimo de extracción reinoculando el microorganismo cada 24h (3 ciclos)
A. ferrooxidans	Densidad pulpa: 100 g/L	82%	89%	Mn: 92% Ni: 90%	Aumento de eficiencia al añadir H ₂ SO ₄ y ion férrico al medio
A. ferrooxidans	Densidad pulpa: 100 g/L	90.4%	89.9%	Mn: 92% Ni: 86%	Medio 9K modificado; Método en dos pasos con reinoculación
Cultivo mixto (A. ferrooxidans & A. thiooxidans)	Densidad pulpa: 10 g/L pH: 2.0	99.9%	NA	Ni: 99.95%	Mayor eficiencia en dos pasos y añadiendo plata como catalizador
Cultivo mixto (A. thiooxidans & L. ferriphilum)	Densidad pulpa: 1% pH 1.0	96%	92%	Mn: 92% Ni: 97%	Fuente de energía mixta (S ₀ + FeS ₂)
Cultivo mixto (L. ferriphilum & Sulfobacillus thermosulfidooxidans)	Densidad pulpa: 5% pH: 1.25	96.3%	98.1%	NA	Adición de glutatión para regular ROS aumenta eficiencia

Además de bacterias acidófilas, diferentes especies fúngicas se han empleado para la extracción de metales a partir de residuos electrónicos, siendo *Aspergillus niger* el más empleado dada su reducida complejidad de crecimiento y recogida y su elevado rendimiento. En la siguiente tabla se recogen algunas de las condiciones estudiadas en los últimos años.

Tabla 7. Trabajos de investigación de biohidrometalurgia con hongos.

Bacteria	Condiciones de cultivo	Eficiencia de biolixiviado			Información adicional
		Co	Li	Otros metales	
A. niger	Densidad pulpa: 1% pH: 6.0	45%	95%	Cu: 100% Mn: 70% Al: 65% Ni: 38%	Máxima eficiencia con 'medio gastado'
A. niger	Densidad pulpa: 0.25% pH: 3.5	82%	100%	NA	Máxima eficiencia con 'medio gastado'
A. niger	Densidad pulpa: 1-2%	64%	100%	Cu: 100% Mn: 77% Al: 75% Ni: 54%	La recuperación de Cu y Ni es mayor a 1% pulpa; para Li, Cu, Al y Mn mejor 2%. Proceso con 'medio gastado'
A. niger	Densidad pulpa: 1%	38%	100%	Cu: 94% Mn: 72% Al: 62% Ni: 45%	Proceso en un paso con A. niger adaptado a la presencia de metales
Cultivo mixto (A. niger & A. tubingensis)	Densidad pulpa: 1%	60%	95%	Mn: 98% Ni: 80% Al: 82%	Máxima eficiencia con 'medio gastado'

En los estudios realizados hasta la fecha se observa una variabilidad considerable en la eficiencia de la recuperación de metales. Estas diferencias se deben a variables como el microorganismo empleado, la estrategia y condiciones del proceso y las características del residuo a tratar. Los resultados mostrados por la bibliografía evidencian la necesidad de adaptar las condiciones de trabajo a cada residuo y/o microorganismo. No obstante, se pueden extraer ciertas conclusiones globales que fomentan una mayor eficiencia de recuperación:

- El medio de lixiviado debe contener los nutrientes necesarios para un correcto desarrollo del microorganismo. En biolixiviado bacteriano, generalmente se usa el medio 9K o una modificación de este, sobre el que se varían las condiciones de cultivo. En el caso de los hongos, se emplea un medio con sacarosa o glucosa como fuente de energía y el propio hongo produce ácidos orgánicos (cítrico, glucónico, málico, láctico, etc.) que son los agentes que solubilizan los metales. Como estrategia de optimización se ha aumentado la concentración la fuente de carbono (azúcares) para conseguir mayor producción de bioácidos.

- En cuanto al pH, la mayoría de las bacterias acidófilas presentan un pH óptimo entre 2.0 – 2.5. En el caso de los hongos, el pH no es un factor tan determinante; se ajusta al principio del proceso (entre 3.0 y 7.0) y disminuye a medida que el hongo produce ácidos. Cuando se añade la *Black Mass* el pH aumenta de nuevo a medida que los ácidos se consumen.
- Los metales y otros componentes presentes en la *Black Mass* pueden ser tóxicos ya que, a densidades de pulpa mayores, los iones metálicos inducen estrés oxidativo en los microorganismos. Diversos estudios han estudiado la eficiencia de biolixiviado con concentraciones variables de densidad de pulpa y se observa que esta densidad siempre se debe adecuar al sistema para asegurar el mejor crecimiento microbiano y extracción de metales. En el caso de los hongos, si bien es posible adaptar al microorganismo para que produzca ácidos en presencia de los residuos, la estrategia más eficiente es trabajar con 'medio gastado' ya que además permite una doble optimización por separado del proceso biológico y químico.
- El biolixiviado es un proceso lento, para acelerar la cinética de disolución de metales se pueden añadir iones que aceleren la transferencia de electrones y mejoren la eliminación de metales.
- La disponibilidad de una mayor superficie de contacto de las partículas que conforman la *Black Mass* es un factor a tener en cuenta; generalmente, a menor tamaño de partícula, la superficie de contacto aumenta, y como resultado la transferencia de masa es mayor y se favorece la interacción microorganismo-metal. En la mayoría de los estudios, el tamaño de partícula de los residuos de LIB varía entre 75 y 300 μm .

El biolixiviado es una alternativa interesante a los procesos hidrometalúrgicos tradicionales, las principales ventajas están relacionadas con ser procesos ambientalmente sostenibles (incluyendo la no generación de gases tóxicos y el mínimo uso de agentes químicos, así como la alta eficiencia de recuperación de metales).

Por el contrario, sus desventajas son:

- Cinéticas de lixiviado lentas.
- Tiempos de proceso largos.
- No es viable en ambientes tóxicos para el microorganismo.
- Disminución de la eficiencia con densidades de pulpa elevadas.
- Necesidad de optimizar el proceso al tipo de residuo y microorganismo.

Es importante resaltar, que la mayoría de los estudios sobre biolixiviado se han realizado a escala de laboratorio y distan todavía mucho de la escala industrial.

Tras el proceso de biolixiviado, el medio contiene metales en disolución, que deben ser recuperados pasando de la forma disuelta a sólido a través de procesos microbiológicos o químicos. Se pueden emplear técnicas biotecnológicas como la bioprecipitación (uso de bacterias reductoras de metales), biosorción (captación de metales por un organismo) y sistemas electroquímicos (células de electrolisis microbianas) para recuperar metales. No obstante, la técnica más habitual es el uso de agentes químicos, entre los que se incluyen sulfatos, carbonatos e hidróxidos. El Li se precipita como carbonato de litio, añadiendo carbonato sódico al medio, mientras que el Co se puede precipitar con sulfito de cobalto, hidróxido de cobalto u oxalato de cobalto.

Los procesos biometalúrgicos, con una operación simple y condiciones de reacción suaves, tienen beneficios como ser rentables, generar menos contaminación y corrosión; sin embargo, tienen la dificultad de desarrollo bacteriano, tiempos de lixiviación prolongados debido a la cinética lenta y una eficiencia de lixiviación deficiente. Además, se utiliza un porcentaje muy bajo de sólidos en las operaciones de biolixiviación.

5. BIBLIOGRAFÍA

Arshadi, M., and Mousavi, S. M. (2019). "Multi-objective optimization of heavy metals bioleaching from discarded mobile phone PCBs: Simultaneous Cu and Ni recovery using *Acidithiobacillus ferrooxidans*," *Sep. Purif. Technol.*, vol. 147, pp. 210–219, 2015, doi: 10.1016/j.seppur.2015.04.020

Barrueto, Y., Hernández, P., Jiménez, Y. P., & Morales, J. (2022). Properties and application of ionic liquids in leaching base/precious metals from e-waste. A review. *Hydrometallurgy*, 105895.

Brandl, H., Bosshard, R. and Wegmann, M. (2001). "Computer-munching microbes: Metal leaching from electronic scrap by bacteria and fungi," *Process Metall.*, vol. 59, no. 2–3, pp. 319–326, 2001, doi: 10.1016/S1572-4409(99)80146-1

Burra, K. G., & Gupta, A. K. (2018). Thermochemical reforming of wastes to renewable fuels. In *Energy for Propulsion* (pp. 395-428). Springer, Singapore.

Chagnes, A., & Pospiech, B. (2013). A brief review on hydrometallurgical technologies for recycling spent lithium-ion batteries. *Journal of Chemical Technology & Biotechnology*, 88(7), 1191-1199.

Ciez, R. E., & Whitacre, J. F. (2019). Examining different recycling processes for lithium-ion batteries. *Nature Sustainability*, 2(2), 148-156.

Comisión Europea (2006) Directiva 2006/66/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 6 de septiembre de 2006, relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores y por la que se deroga la Directiva 91/157/CEE. DOUE núm. 266, de 26 de septiembre de 2006, páginas 1 a 14 (14 págs.). DOUE-L-2006-81802

Comisión Europea (2011) Communication from the Commission to the European Parliament, the Council, the European Economic and Social Committee and the Committee of the Regions. Tackling the challenges in commodity markets and on raw materials. COM/2011/0025 final.

Comisión Europea (2012) Directiva 2012/19/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 4 de julio de 2012, sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). DOUE núm. 197, de 24 de julio de 2012, páginas 38 a 71 (34 págs.). DOUE-L-2012-81320.

Comisión Europea (2019). Informe de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones, de 9 de abril de 2019, sobre la aplicación y el impacto en el medio ambiente y en el funcionamiento del mercado interior de la Directiva 2006/66/CE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 6 de septiembre de 2006, relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores y por la que se deroga la Directiva 91/157/CEE [COM(2019) 166 final] y Documento de trabajo de los servicios de la Comisión sobre la evaluación de la Directiva 2006/66/CE relativa a las pilas y acumuladores y a los residuos de pilas y acumuladores y por la que se deroga la Directiva 91/157/CEE [SWD(2019) 1300 final].

Comisión Europea (2020). Propuesta de Reglamento del Parlamento Europeo y del Consejo relativo a las pilas y baterías y sus residuos y por el que se deroga la Directiva 2006/66/CE y se modifica el Reglamento (UE) 2019/1020 {SEC(2020) 420 final} - {SWD(2020) 334 final} - {SWD(2020) 335 final}.

Comisión Europea (2019). Comunicación de la Comisión al Parlamento Europeo, al Consejo Europeo, al Consejo, al Comité Económico y Social Europeo y al Comité de las Regiones El Pacto Verde Europeo. COM/2019/640 final.

Comisión Europea (2023) Proposal for a Regulation of the European Parliament and of the Council establishing a framework for ensuring a secure and sustainable supply of critical raw materials and

amending Regulations (EU) 168/2013, (EU) 2018/858, 2018/1724 and (EU) 2019/1020. COM/2023/160 final.

Defra, B. (2012). Resource Security Action Plan: making the most of valuable materials. UK, London.

Fu, K., Tian, L., Hou, P., Long, M., Chen, S., and Lin, H. (2021). "Stirred-tank leaching of coarse-grained waste, printed circuit boards with *Acidithiobacillus ferrooxidans*". *Physicochem. Probl. Miner. Process.*, vol. 57, no. 5, pp. 153–163, 2021, doi: 10.37190/PPMP/141558.

Gaines, L. (2014). The future of automotive lithium-ion battery recycling: Charting a sustainable course. *Sustainable Materials and Technologies*, 1, 2-7.

Gobierno de España (2015) Real Decreto 110/2015, de 20 de febrero, sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. BOE núm. 45, de 21 de febrero de 2015, páginas 14211 a 14312. BOE-A-2015-1762.

GROW. DDG1. C.4 (2020). Critical Raw Materials for Strategic Technologies and Sectors in the EU - A Foresight Study.

Gu, W. et al. (2019). "Improved bioleaching efficiency of metals from waste printed circuit boards by mechanical activation," *Waste Manag.*, vol. 98, pp. 21–28, Oct. 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.08.013.

Harper, G., Anderson, P. A., Kendrick, E., Mrozik, W., Christensen, P., Lambert, S., Greenwood, D., Das, P. K., Ahmeid, M., Milojević, Z., Du, W., Brett, D. J. L., Shearing, P. R., Rastegarpanah, A., Solkin, R., Sommerville, R., Zorin, A., Durham, J. L., Abbott, A. Boons, F. (2023). Roadmap for a sustainable circular economy in lithium-ion and future battery technologies. *JPhys energy*, 5(2), 021501. <https://doi.org/10.1088/2515-7655/acaa57>.

Harper, G., Sommerville, R., Kendrick, E., Driscoll, L., Slater, P., Stolkin, R. & Anderson, P. (2019). Recycling lithium-ion batteries from electric vehicles. *Nature*, 575(7781), 75-86.

Işıldar A. et al. (2019). "Biotechnological strategies for the recovery of valuable and critical raw materials from waste electrical and electronic equipment (WEEE) – A review," *Journal of Hazardous Materials*, vol. 362. Elsevier B.V., pp. 467–481, Jan. 15, 2019. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.08.050.

Islam, A., Ahmed, T., Awual, M.R., Rahman, A. Sultana, M. Abd Aziz, A. & Hasan, M. (2020) Advances in sustainable approaches to recover metals from e-waste, a review. *Journal of Cleaner Production*, 244, 118815.

Jena, K. K., Alfantazi, A., & Mayyas, A. (2021). Comprehensive Review on Concept and Recycling Evolution of Lithium-Ion Batteries (LIBs). *Energy & Fuels*, 35(22), 18257-18284 <https://doi.org/10.1021/acs.energyfuels.1c02489>.

Ji, X., Yang, M., Wan A., Yu, S. and Yao, Z. (2022). "Bioleaching of Typical Electronic Waste—Printed Circuit Boards (WPCBs): A Short Review," *International Journal of Environmental Research and Public Health*, vol. 19, no. 12. MDPI, Jun. 01, 2022. doi: 10.3390/ijerph19127508.

Jia, L.P., Huang, J.J., LIU, X.H., Chen, X.Y., Li, J.T., He, L.H. & Zhao, Z.W. (2020). Research and development trends of hydrometallurgy: An overview based on Hydrometallurgy literature from 1975 to 2019. *Transactions of Nonferrous Metals Society of China*, 30 (11), 3147-3160.

Kang, H. Y., & Schoenung, J. M. (2005). Electronic waste recycling: A review of US infrastructure and technology options. *Resources, Conservation and Recycling*, 45(4), 368-400.

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

Kaya, M. (2022). State-of-the-art lithium-ion battery recycling technologies. *Circular Economy*, 1(2), 100015. "https://doi.org/10.1016/j.cec.2022.100015" https://doi.org/10.1016/j.cec.2022.100015.

Korf et al. (2019). "Multi-element chemical analysis of printed circuit boards – challenges and pitfalls," *Waste Manag.*, vol. 92, pp. 124–136, 2019, doi: 10.1016/j.wasman.2019.04.061.

Lyon, T., Staudacher, M. T., Mütze, T., & Peuker, U. A. (2022). Recycling battery casing materials. *En Elsevier eBooks* (pp. 349-370). https://doi.org/10.1016/b978-0-323-91134-4.00004-2.

Mordor Intelligence Research & Advisory. (2024). Tamaño del mercado de PCB y análisis de participación tendencias de crecimiento y pronósticos (2024-2029). Mordor Intelligence. Retrieved March 12, 2024, from https://www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/printed-circuit-board-market.

Mossali, E., Picone, N., Gentilini, L., Rodríguez, O. F., Pérez, J. M., & Colledani, M. (2020). Lithium-Ion Batteries Towards Circular Economy: A Literature Review of Opportunities and Issues of Recycling Treatments. *Journal of Environmental Management*, 264, 110500. https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2020.110500.

Neumann, J., Petrániková, M., Meeus, M., Gamarra, J. D., Younesi, R., Winter, M., & Nowak, S. (2022). Recycling of Lithium-Ion Batteries—Current state of the art, circular economy, and next generation recycling. *Advanced Energy Materials*, 12(17). https://doi.org/10.1002/aenm.202102917.

OECD (2012), *Sustainable Materials Management: Making Better Use of Resources*, OECD Publishing. http://dx.doi.org/10.1787/9789264174269-en.

Ordoñez, J., Gago, E. J., & Girard, A. (2016). Processes and technologies for the recycling and recovery of spent lithium-ion batteries. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 60, 195-205.

Premathilake, D. S., Botelho Junior, A. B., Tenório, J. A. S., Espinosa, D. C. R., & Vaccari, M. (2023). Designing of a Decentralized Pretreatment Line for EOL-LIBs Based on Recent Literature of LIB Recycling for Black Mass. *Metals*, 13(2), 374. https://doi.org/10.3390/met13020374.

Priya, A., & Hait, S. (2017). Comparative assessment of metallurgical recovery of metals from electronic waste with special emphasis on bioleaching. *Environmental Science and Pollution Research*, 24, 6989-7008.

Quatrini R. and Johnson, D. B. (2018). "Acidithiobacillus ferrooxidans," *Trends in Microbiology*, vol. 27, no. 3. Elsevier Ltd, pp. 282–283, Mar. 01, 2019. doi: 10.1016/j.tim.2018.11.009.

Rocchetti, L., Amato, A., & Beolchini, F. (2018). Printed circuit board recycling: A patent review. *Journal of Cleaner Production*, 178, 814–832. https://doi.org/10.1016/J.JCLEPRO.2018.01.076.

Roberto, F.F. and Schippers, A. (2022). "Progress in bioleaching: part B, applications of microbial processes by the minerals industries," *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 106, no. 18, pp. 5913–5928, 2022, doi: 10.1007/s00253-022-12085-9.

Smithers Consultancy, (2022). The Future of Mechanical vs. Chemical Recycling to 2027. Patrick Ellis.

Sommerville, R., Shaw-Stewart, J., Goodship, V., Rowson, N., & Kendrick, E. (2020). A review of physical processes used in the safe recycling of lithium ion batteries. *Sustainable Materials and Technologies*, 25, e00197.

Szałatkiewicz, J. (2014). Metals Content in Printed Circuit Board Waste. *J. Environ. Stud*, 23(6), 2365–2369.

Vera, M., Schippers, A., Hedrich, S. and Sand, W. (2022). “Progress in bioleaching: fundamentals and mechanisms of microbial metal sulfide oxidation – part A,” *Appl. Microbiol. Biotechnol.*, vol. 106, no. 21, pp. 6933–6952, 2022, doi: 10.1007/s00253-022-12168-7.

www.battery2030.eu/research/roadmap

www.consilium.europa.eu/es/infographics/critical-raw-materials

www.iea.org/data-and-statistics/charts/electric-car-sales-2016-2023

www.miteco.gob.es/es/calidad-y-evaluacion-ambiental/temas/prevencion-y-gestion-residuos/flujos/domesticos/fracciones/aparatos_electr/electricos-y-electronicos-materiales-y-componentes.html

www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/lithium-ion-battery-market

www.mordorintelligence.com/es/industry-reports/printed-circuit-board-market

www.residus.gencat.cat/es/ambits_dactuacio/tipus_de_residu/residus_daparells_electrics_i_electr_onics_raee/definicio-i-classificacio-aee-i-raee

www.statista.com/statistics/330695/number-of-smartphone-users-worldwide/

Yang, X., Sun, L., Xiang, J., Hu, S., & Su, S. (2013). Pyrolysis and dehalogenation of plastics from waste electrical and electronic equipment (WEEE): A review. *Waste management*, 33(2), 462-473.

Zante, G., & Boltoeva, M. (2020). Review on hydrometallurgical recovery of metals with deep eutectic solvents. *Sustainable Chemistry*, 1(3), 238-255.

Zante, G., Braun, A., Masmoudi, A., Barillon, R., Trebouet, D., & Boltoeva, M. (2020). Solvent extraction fractionation of manganese, cobalt, nickel and lithium using ionic liquids and deep eutectic solvents. *Minerals Engineering*, 156, 106512.

Zeng, X., Zheng, L., Xie, H., Lu, B., Xia, K., Chao, K., Li, W., Yang, J., Lin, S., & Li, J. (2012). Current Status and Future Perspective of Waste Printed Circuit Boards Recycling. *Procedia Environmental Sciences*, 16, 590–597. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.081>.

Zhou, Y., & Qiu, K. (2010). A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, 175(1-3), 823-828.