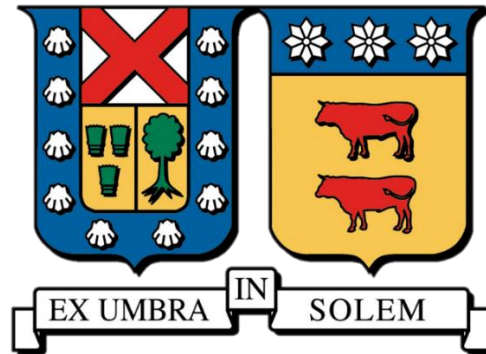


UNIVERSIDAD TÉCNICA FEDERICO SANTA MARÍA
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA METALÚRGICA Y DE MATERIALES



**Recuperación selectiva de cobre a partir del reciclaje de WPCBs
mediante ruta hidrometalúrgica: lixiviación en medio citrato y
peróxido de hidrógeno, extracción por solventes en medio citrato,
re-extracción y electro-obtención en medio sulfato.**

Tesis presentada por

Matías Felipe Zanetta Aroca

Como requisito para optar al título de

Ingeniero Civil Metalúrgico

Y al grado académico de

Magíster en Ciencias de la Ingeniería Metalúrgica

Profesor Patrocinante

Ph. D. Juan Patricio Ibáñez Rivera

Valparaíso 2023

Resumen

Los residuos de tarjetas de circuitos impresos (WPCB) son una materia prima fundamental en la minería urbana para el reciclaje de metales en las sociedades modernas. En ese contexto, se llevaron a cabo procedimientos de reducción de tamaño, para luego comparar los procesos de clasificación magnética de residuos de teléfonos móviles (MP-WPCB) y por clases de tamaño de residuos de computadores portátiles (NC-WPCB), obteniendo una eficiencia de separación del 76.8% y 53.7% para el hierro.

Posteriormente se estudió la lixiviación de cobre de MP-WPCB y NC-WPCB a diferentes temperaturas (20, 30, 40 y 50 °C), diferentes dosificaciones de peróxido de hidrógeno (6%, 3%, 1% y 0,5%/hora) y distinta razón sólido:líquido, en solución de ácido cítrico, donde a 1.5% de H₂O₂, 0.1 mol/L de ácido cítrico, razón sólido:líquido de 1 g:100 mL y agitación de 300 rpm a 25 °C, se logró generar un PLS estable con 3.11 g/L de cobre y bajas concentraciones de impurezas de hierro, plomo, níquel y cinc (11, 5, 12 y 100 mg/L, respectivamente). Dando cuenta de un proceso ácido-oxidativo, con mecanismo de control de reacción mixto y una energía de activación de 45.69 kJ/mol, estimada a partir del modelo del núcleo sin reaccionar. Además, existe la posibilidad de formar oxalato de cobre sólido cuando se emplean altas concentraciones de H₂O₂ y se incrementa la temperatura de operación, lo que se asocia a un abrupto incremento en el pH y de la temperatura de la solución, además de un intenso burbujeo. Lo anterior, concuerda con la naturaleza exotérmica de las reacciones de descomposición del peróxido de hidrogeno.

Sumado a lo anterior, se estudió la concentración, purificación y cambio de matriz del PLS mediante extracción por solventes. Para la extracción se utilizó LIX84-IC al 10% v/v y al 15% v/v (extractante/diluyente), reportando eficiencias de extracción superiores a 95% y 99% a partir de la razón 1:2 (O:A), respectivamente. La re-extracción se llevó a cabo con el orgánico cargado en contacto con medio citrato (descartado del proceso por baja eficiencia de re-extracción) o sulfato, utilizando ácido cítrico o ácido sulfúrico, respectivamente. En matriz de sulfato se obtienen eficiencias de re-extracción

superiores a 97% y 94% a partir de la razón 2:1 (O:A) para los orgánicos cargados provenientes de extracción.

Finalmente, se generan dos cátodos mediante electro-obtención que superan la inspección visual y física, mientras que el análisis químico por EAA arroja 99.93% y 99.94% de cobre y sin elementos contaminantes acorde a la norma ASTM B115-10. Además, los cátodos se producen a 94.2% y 94.75% de eficiencia de corriente, con consumos específicos de energía de 1912 kWh/ton y 1914 kWh/ton.

Por lo tanto, integrando en una línea productiva lo descrito anteriormente, se desarrolló un nuevo enfoque de proceso aplicado a la ruta hidrometalúrgica tradicional para generar cobre catódico de grado A: lixiviación en medio citrato-peróxido de hidrógeno (75.1% de recuperación), extracción en medio citrato-peróxido (99.7% de eficiencia promedio), re-extracción (93.6% de eficiencia promedio) y electro-obtención en medio sulfato (94.5% de eficiencia de corriente promedio), obteniendo un cátodo con pureza superior a 99.9%.

Abstract

Waste Printed Circuit Boards (WPCB) are a fundamental raw material in urban mining for metal recycling in modern societies. In this context, size reduction procedures were carried out, and subsequently, magnetic separation for waste from mobile phones (MP-WPCB) and size class separation for waste from notebook computers (NC-WPCB) processes were compared, obtaining separation efficiencies of 76.8% and 53.7% for iron.

Subsequently, the leaching of copper from MP-WPCB and NC-PCBW was studied at different temperatures (20, 30, 40, and 50 °C), different dosages of hydrogen peroxide (6%, 3%, 1%, and 0.5% per hour), and varying solid-liquid ratio in a citric acid solution. Under specific conditions of 1.5% H₂O₂, 0.1 mol/L citric acid, a solid-liquid ratio of 1 g:100 mL, and agitation at 300 rpm at 25 °C, a stable PLS with 3.11 g/L of copper and low concentrations of impurities such as iron, lead, nickel, and zinc (11, 5, 12, and 100 mg/L, respectively) was achieved. This corresponds to recoveries of 75.11%, 3.46%, 28.8%, 83.90%, and 82.77% for copper, iron, nickel, zinc, and lead, respectively. The process was found to be acid-oxidative, with a mixed reaction control mechanism and an activation energy of 45.69 kJ/mol, estimated from the shrinking core model. There is the possibility of forming solid copper oxalate when high concentrations of H₂O₂ are used and the operating temperature is increased, which is associated with an abrupt increase in the pH and temperature of the solution, as well as intense bubbling. This is consistent with the exothermic nature of hydrogen peroxide decomposition reactions.

Moreover, the concentration, purification, and matrix change of PLS were studied using solvent extraction with LIX84-IC at 10% v/v and 15% v/v (extractant/diluent). The extraction efficiencies exceeding 95% and 99% were reported at a 1:2 (O:A) ratio, respectively. The stripping with an organic phase loaded in contact with a citrate medium (discarded from the process due to low efficiency) or sulfate medium, using citric acid or sulfuric acid, respectively, showed stripping efficiencies above 97% and 94% at a 2:1 (O:A) ratio for the loaded organics from extraction.

Finally, two cathodes were produced through electrowinning that passed visual and physical inspections. Chemical analysis by AAS revealed 99.93% and 99.94% copper content, free from contaminants as per ASTM B115-10 standards. The cathodes were produced at 94.2% and 94.75% current efficiency, with specific energy consumption of 1912 kWh/ton and 1914 kWh/ton.

Therefore, by integrating the aforementioned processes into a production line, a new process approach was developed for the traditional hydrometallurgical route to generate grade A cathode copper: leaching in citrate-hydrogen peroxide medium (75.1% recovery), extraction in citrate-hydrogen peroxide medium (average efficiency of 99.7%), re-extraction (average efficiency of 93.6%), and electrowinning in sulfate medium (average current efficiency of 94.5%), resulting in a cathode with purity exceeding 99.9%.

Índice

Capítulo 1. INTRODUCCIÓN	1
1.1. Generalidades	1
Capítulo 2. REVISIÓN DE LA LITERATURA	5
2.1. Revisión del estado del arte	5
2.1.1. Printed Circuit Boards (PCB)	5
2.1.2. Estructura y materiales de PCB	6
2.1.3. Composición de WPCB.....	16
2.1.4. Recuperación de metales a partir de WPCB.....	22
Tecnologías de Pretratamiento.....	22
Tecnología Pirometalúrgica	39
Tecnología Hidrometalúrgica	42
Tecnología Biometalúrgica	58
Tecnologías emergentes	62
Comparación de tecnologías	65
2.2. Aspectos teóricos	65
2.2.1. Ecuación de Nerst.....	65
2.2.2. Cinética heterogénea.....	68

Capítulo 3. ASPECTOS TÉCNICOS	72
3.1. Hipótesis.....	72
3.2. Objetivos	72
3.2.1. Objetivo general.....	72
3.2.2. Objetivos específicos	72
3.3. Metodología.....	72
3.3.1. Reducción de tamaño y Clasificación	73
3.3.2. Lixiviación	77
3.3.3. Extracción por solventes.....	79
3.3.4. Electro-obtención	83
3.3.5. Técnicas analíticas de caracterización	85
Capítulo 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES.....	95
4.1. Reducción de tamaño y Clasificación.....	95
4.2. Lixiviación.....	99
4.2.1. Simulaciones termodinámicas y aspectos químicos	99
4.2.2 Lixiviación preliminar	107
4.2.3 Efecto de la temperatura en lixiviación	108
4.2.4 Efecto del peróxido de hidrógeno	118
4.2.5 Efecto de la concentración de sólidos	121

4.3. Extracción por solventes	124
4.3.1 Extracción.....	124
4.3.2 Re-Extracción	126
4.3.3 Envejecimiento de PLS.....	128
4.3.4 Extracción y Re-extracción	130
4.4. Electro-obtención	132
Capítulo 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	134
REFERENCIAS.....	137

Índice de figuras

Fig. 1.1 Categorías prioritarias (UNIDO et al., 2019).	2
Fig. 1.2 Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS) asociados a tesis.	4
Fig. 2.1 a) Estructura PCB single-layer (adaptado H. Li et al., 2018). b) PCB con componentes electrónicos.	7
Fig. 2.2 Estructura molecular del bromato de resina epoxi disfuncional (arriba); y de una resina epoxi tetrafuncional (abajo).	9
Fig. 2.3 Curado de resina epoxi mediante amina aromática a temperatura ambiente. ...	10
Fig. 2.4 Materiales y componentes de PCB (adaptado de H. Li et al., 2018).	16
Fig. 2.5 Metodologías y tecnologías de sorting.	26
Fig. 2.6 Esquema de equipo de Lecho de separación de columna cónica (He et al., 2015).	31
Fig. 2.7 Proceso de sorting industrial. Elaboración propia a partir de Stokkermill - Recycling Machinery.	39
Fig. 2.8 Diagrama esquemático del reciclaje de cobre desde WPCB mediante procesamiento pirometalúrgico (adaptado de Hsu et al. 2019)).	41
Fig. 2.9 Ruta hidrometalúrgica para el procesamiento de WPCB.	43
Fig. 2.10 Mecanismos de acidólisis (i), redoxólisis (ii) y complexólisis (iii). Extraído de (Desmarais et al., 2020)	59
Fig. 3.1 Esquema simplificado de la metodología experimental.	73
Fig. 3.2 NC-WPCB en pulverizador de discos.	74
Fig. 3.3 Triturador de un eje (a) y disposición NC-WPCB trituradas en plástico (b).	75

Fig. 3.4 Montaje experimental lixiviaciones.....	77
Fig. 3.5 Etapa de extracción a partir de orgánico y PLS.	81
Fig. 3.6 Barras de cobre lijadas, ánodos de aleación de plomo con oreja recubierta y cátodo de acero inoxidable AISI 316L cubierto de barniz con oreja recubierta.	83
Fig. 3.7 Montaje para experimentos de electro-obtención.	85
Fig. 3.8 Equipo de Difracción de Rayos X STOE modelo STADI MP.	90
Fig. 3.9 Interfaz de Spana (izq.) e Hydra (der.).....	91
Fig. 3.10 Selección de especies y reacciones a simular.....	92
Fig. 3.11 Guardar data termodinámica a utilizar para el sistema.....	92
Fig. 3.12 Realizar diagrama en interfaz Spana.....	93
Fig. 3.13 Seleccionar gráfico, parámetros y variables a simular.	93
Fig. 3.14 Especiación a modo de ejemplo de ácido cítrico.	94
Fig. 4.1 Distribución granulométrica de NC-WPCB.....	98
Fig. 4.2 NC-WPCB +425 μm a -2 mm utilizando ZEISS Stemi 2000-C (MO) a 6.5X.	99
Fig. 4.3 Diagramas de Pourbaix (a) y especiación (b, c, d, e, f) a la condición: 0.091 M cobre (II), 0.20 mM hierro (III), 0.20 mM níquel (II), 3.0 mM cinc (II), 50 μM plomo (II), 0.1M ácido cítrico y 6 % w/v peróxido de hidrógeno.	100
Fig. 4.4 Especiación del ácido cítrico en función del pH en agua pura a 25 °C.	104
Fig. 4.5 Especiación de ácido cítrico en función de la concentración total c_T en agua pura a 25°C, extraído de Apelblat (2014).	105

Fig. 4.6 Lixiviación de cobre desde NC-WPCB +425 μm con una solución de 0.1 M de ácido cítrico y 6% p/v de peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Todas las pruebas se realizan a la temperatura indicada con una agitación de 300 rpm y a una razón de 2.5 g por cada 100 mL de solución lixivante.....	109
Fig. 4.7 Ajuste conversión-tiempo para control químico/difusional a través de la película líquida (a) y ajuste para conversión-tiempo para control difusional a través de la capa reaccionada (b).	111
Fig. 4.8 Estimación de la energía de activación.....	112
Fig. 4.9 Evolución de Eh, pH y concentración de cobre en función del tiempo durante la lixiviación a la temperatura indicada.....	113
Fig. 4.10 Precipitados que contienen cobre, a) y b) utilizando ZEISS Stemi 2000-C (MO). c) y d) utilizando ZEISS EVO MA10 (MEB).....	116
Fig. 4.11 Espectros de DRX en polvos de precipitado que contienen cobre, utilizando STOE STADI MP en condiciones de geometría de reflexión, con pasos de 0.12 durante 2.5 horas.	117
Fig. 4.12 Lixiviación de cobre de NC-WPCB +425 μm con una solución de ácido cítrico 0.1 M a diferentes dosificaciones de peróxido de hidrógeno. Todos los experimentos se realizaron a 20 °C y 300 rpm, con una proporción de 2.5 g de sólido por cada 100 mL de solución lixivante.	118
Fig. 4.13 Lixiviación de hierro, níquel, cinc y plomo de NC-WPCB +425 μm con una solución de ácido cítrico 0.1 M a diferentes dosificaciones de peróxido de hidrógeno. Todos los experimentos se realizaron a 20 °C y 300 rpm, con una razón de 2.5 g de sólido por cada 100 mL de solución lixivante.	120
Fig. 4.14 Lixiviación de cobre.....	122
Fig. 4.15 Lixiviación de hierro (a), níquel (b), cinc (c) y plomo (d).....	123

Fig. 4.16 Isotermas de extracción para 10% v/v LIX84-IC y 15% v/v LIX84-IC.....	125
Fig. 4.17 Definición de etapas de extracción utilizando orgánico con 15% v/v LIX84-IC y PLS proveniente de lixiviación.....	126
Fig. 4.18 Isotermas de extracción para 10% v/v LIX84-IC y 15% v/v LIX84-IC.....	128
Fig. 4.19 Separación de fases en extracción con envejecimiento del PLS.	129
Fig. 4.20 Separación de fases en re-extracción con envejecimiento del PLS.....	129
Fig. 4.21 Cinética de electrodeposición de cobre.	132
Fig. 4.22 Potencial de celda en función del tiempo.....	133

Índice de tablas

Tabla 2.1 Grados de material base NEMA.	8
Tabla 2.2 Composición fibra de vidrio en porcentaje en peso.....	11
Tabla 2.3 Grados de láminas según norma IPC-4562.....	12
Tabla 2.4 Composición general de WPCB wt% (* indica ppm).....	17
Tabla 2.5 Composición metálica de PC-WPCB wt.%. (* indica ppm).	18
Tabla 2.6 Composición metálica de distintos WPCB wt.% (* indica ppm).	19
Tabla 2.7. Análisis de beneficio económico por elemento metálico contenido en PC-WPCB y MP-WPCB.	21
Tabla 2.8 Recuperación y ley de hierro y cobre mediante clasificación magnética reportados en la literatura.....	28
Tabla 2.9 Resultados obtenidos al utilizar métodos húmedos de clasificación por densidad reportados en la literatura.	30
Tabla 2.10 Resultados obtenidos al utilizar métodos secos de clasificación por densidad reportados en la literatura.....	32
Tabla 2.11 Resultados obtenidos al utilizar métodos de clasificación electrostática reportados en la literatura.....	33
Tabla 2.12 Recuperación y ley de cobre según la clase de tamaño utilizando separador de corona electrostático.	33
Tabla 2.13 Aspectos clave de los métodos de separación. Adaptado de (Lahtela & Kärki, 2018).	38
Tabla 2.14 Comparación de procesos relevantes para la lixiviación de cobre a partir de WPCB.	51
Tabla 2.15 Parámetros operacionales tipo para una planta de SX.....	54
Tabla 2.16 Resumen de los mecanismos de biolixiviación y los microorganismos involucrados en el proceso extraído de (Desmarais et al., 2020).....	60
Tabla 2.17 Resultados y condiciones de investigaciones de biolixiviación para la recuperación de cobre desde WPCB (adaptado de Argumedo-Delira et al., 2020)).	61
Tabla 2.18 Lixiviación de cobre por tecnologías emergentes a partir de WPBC.	64

Tabla 2.19 Comparación de las principales fortalezas y debilidades de las tecnologías para el reciclaje de WPCB.....	65
Tabla 2.20 Identificación del mecanismo de control.	69
Tabla 2.21 Expresiones Conversión-Tiempo para láminas planas con base al modelo de núcleo sin reaccionar.	69
Tabla 4.1 Contenido Metálico en WPBC.....	95
Tabla 4.2 Data termodinámica de las especies presentes en los diagramas simulados.	101
Tabla 4.3 Parámetros y resultados de pruebas de lixiviación preliminares a partir de fracción fina de MP-WPCB. Todas las pruebas se llevaron a cabo por 4 horas a 30 °C, y con una razón de 2.5 g por cada 100 mL de solución lixivante.	107
Tabla 4.4 Análisis elemental de precipitados que contienen cobre utilizando Perkin Elmer PinAAcle 900 Flam (EAA) para cobre y ZEISS EVO MA10 (SEM-EDX) para carbono, oxígeno y cobre.....	117
Tabla 4.5 Composición metálica fracción +425 µm -2 mm.	121
Tabla 4.6 Concentración de cobre, hierro, plomo, níquel y cinc en el refino.....	125
Tabla 4.7 Estudio de re-extracción de cobre utilizando ácido cítrico en razón O:A 1:1.	126
Tabla 4.8 Concentración de cobre, hierro, plomo, níquel y cinc en el electrolito de avance.....	127
Tabla 4.9 Concentración de cobre, hierro, plomo, níquel y cinc en el refino para operación 1:2 (O:A) con OD 15% v/v LIX84-IC y PLS.....	130
Tabla 4.10 Concentración de cobre, hierro, plomo, níquel y cinc en el electrolito rico para operación 1:1 (O:A) con OC 15% v/v LIX84-IC y electrolito pobre.....	130
Tabla 4.11 Concentración de cobre, hierro, plomo, níquel y cinc en el refino para operación 1:2 (O:A) con OD 15% v/v LIX84-IC y PLS (duplicado).	131
Tabla 4.12 Concentración de cobre, hierro, plomo, níquel y cinc en el electrolito rico para operación 1:1 (O:A) con OC 15% v/v LIX84-IC y electrolito pobre (duplicado). ...	131
Tabla 4.13 Análisis químico de cátodos por EAA.	133

CAPÍTULO 1. INTRODUCCIÓN

1.1. Generalidades

Con la masificación de la tercera y cuarta revolución industrial, sumado al constante avance tecnológico en distintos tipos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (AEE), se ha determinado sin duda alguna el cómo se desarrolla la sociedad en la mayoría de sus aristas -en un contexto globalizado- incorporándose en el cotidiano distintas herramientas de conectividad que resultan indispensables dentro del quehacer humano, entre las cuales destacan: el transporte vehicular, televisión, celulares, notebooks, tablets, entre otros. Lo anterior, sumado a la disminución de la vida útil de estas herramientas, conlleva a la generación de una magnitud considerable de Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE/E-Waste/WEEE) alrededor del globo (Ramanayaka et al., 2019). Se estiman 44.7 millones de toneladas en 2016, con una generación de 6.1 kg per cápita en promedio, variando significativamente entre países “desarrollados” y “subdesarrollados” (Kiddee et al., 2019). Esto último se debe principalmente a que los AEE se fabrican en un marco de economía lineal, bajo la lógica del hacer-utilizar-desechar, lo que ha permeado profundamente en Latinoamérica. Mientras que Brasil y México lideran la generación de RAEE, principalmente debido al tamaño de su población, Chile, según el reporte elaborado por la Organización de Naciones Unidas (ONU), se posiciona como líder en Latinoamérica en generar mayores residuos tecnológicos per cápita en el año 2014, con una cifra anual de 9.9 kg, seguido de Uruguay con 9.5 kg (Savino et al., 2018). Fundación Chile reporta estudios más recientes, indicando que en el año 2017 se generaron 9.6 kg de residuos tecnológicos per cápita con proyecciones poco alentadoras de 14 kg per cápita para el año 2027, lo que implicaría un aumento del 45.8% (Fundación Chile, 2020).

La Universidad de las Naciones Unidas en 2015 (Savino et al., 2018) advierte que frecuentemente estos residuos terminan en basurales, propensos a incendios ocasionales o directamente en los que se practica la quema local, lo cual conlleva riesgos a la salud y al medio ambiente debido a la emanación de dioxinas y furanos, e investigaciones complementarias advierten sobre metales y metaloides tóxicos, sumado

a una amplia gama de contaminantes orgánicos (Kiddee et al., 2019). Además, se identificaron los retos más importantes para lograr una gestión de los RAEE (Savino et al., 2018), destacando los vacíos legales para gestión de RAEE, gestión sostenible en el ciclo de vida de los RAEE, la responsabilidad extendida al productor (REP) como política de Estado, disponibilidad de tecnología de reciclaje y transferencia, modelos económicos sostenibles, entre otros. En esa misma línea, en el ámbito local, las autoridades políticas promulgaron el 17 de mayo de 2016 la ley 20.920 “Marco para gestión de residuos, la Responsabilidad Extendida del Productor (REP) y fomento al reciclaje” (Ministerio del Medio Ambiente, 2016), que entró en vigor el martes 16 de marzo de 2021 tras ser publicada en el Diario Oficial de la República de Chile (Ministerio del Interior y Seguridad Pública, 2021). Esta ley tiene por objetivo el disminuir la contaminación asociada a la generación de residuos, fomentar el reciclaje, reutilización y revalorización de los distintos materiales, donde los AEE se encuentran segundos dentro de los seis productos prioritarios (Fig. 1.1).

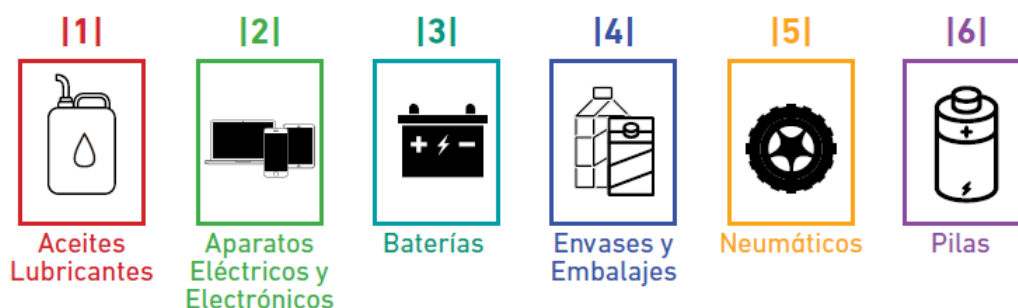


Fig. 1.1 Categorías prioritarias (UNIDO et al., 2019).

En contraparte, teniendo en cuenta que en los distintos componentes de los RAEE se encuentran metales preciosos y raros (RPM), como plata, oro, platino y paladio, que presentan dificultad de extracción y se presentan de forma dispersa en condiciones naturales, incluyendo tierras raras como escandio e itrio (M. Wang et al., 2017), es que surge la necesidad de poder extraer los recursos naturales no renovables de dichos residuos.

El problema planteado parece tener solución, que ha tomado fuerza en el primer mundo y que de a poco va penetrando en los países subdesarrollados. Países como Japón y

China se han posicionado como pioneros al llevar el concepto de Minería Urbana a la praxis, principalmente por métodos pirometalúrgicos, adaptando las fundiciones convencionales de procesamiento de minerales a procesamiento de RAEE, aunque se caracteriza por ser un proceso contaminante y de alto costo. En este marco, la Minería Urbana resulta de carácter esencial para la extracción continua de recursos naturales, dando un enfoque global de economía circular al proponer un mecanismo tangible para cumplir el ciclo completo de materiales, por lo que las áreas académica e industrial han realizado grandes esfuerzos por el desarrollo de tecnologías que sean cada vez más sustentables.

En el ámbito local la Fundación Chilenter se adjudicó un proyecto Corfo para procesamiento pirometalúrgico y cuenta con redes de recolección en todo Chile, con exportaciones de residuos de tarjetas de circuitos impresos a países como Países Bajos o Japón con cifras de 4069 y 4629 kilogramos en 2018 y 2019 (Lugo, 2019). Recycla, por su parte, tiene un amplio sistema de reciclaje y también se dedica a la educación, amparados por un sistema de gestión ambiental conforme a la norma ISO 14001:2015 (Recycla Chile, 2018). Mientras que Midas destaca por tener un proceso ya definido con etapa de sorting (clasificación) y posterior fundición a partir de desechos eléctricos y electrónicos con un procesamiento de 25 toneladas al día, tal como han reportado en el documental de CNN “Minería 360” (CNN, 2021).

Las tarjetas de circuito impreso desechadas, denominadas WPCB (Waste Printed Circuit Boards) de ahora en adelante, por sus siglas en inglés, son un componente integral de todos los aparatos electrónicos, las cuales conectan eléctricamente y soportan mecánicamente otros componentes electrónicos. Representan aproximadamente el 8% de los RAEE recogidos de pequeños aparatos y el 3 a 7% de la masa total de los RAEE mundiales (Hsu et al., 2019; H. Wang et al., 2017). Se consideran una palanca importante en las minerías urbanas, ya que presentan una composición que oscila entre el 50 a 70% de material no metálico (plásticos, resina epoxi, fibra de vidrio), 10 a 20% de cobre, 115 a 1380 ppm de plata, 15 a 350 ppm de oro y se debe considerar que entre un 2 a 5% corresponde a estaño y plomo.

Fundamentado en lo expuesto anteriormente, se plantea la hipótesis: ¿Es posible recuperar las especies de valor metalúrgico desde WPCB, mediante una ruta hidrometalúrgica de bajo impacto ambiental que reemplace la tecnología tradicional de las fundiciones? Entendiendo que para reemplazar dicha tecnología no debe ser solo de bajo impacto ambiental, sino que debe ser tecnología rentable, con una operación relativamente sencilla, entre otros requisitos que exige la industria para su implementación. Para ello es necesario realizar experimentos de laboratorio que sustenten de manera empírica la aplicación de tecnologías asociadas a procesos acuosos, con reactivos de bajo impacto ambiental.

Cabe destacar que los objetivos locales deben alinearse a los globales para poseer un carácter auténticamente revolucionario, donde Chile se encuentra asociado a la ONU, desde la cual se ha trazado un camino a seguir como humanidad mediante los objetivos del desarrollo sostenible, de los cuales es posible enlazar cuatro que tienen aplicación en la presente propuesta de tesis (Fig. 1.2). Lo anterior se evidencia al aportar en innovación industrial, fortaleciendo las ciudades y comunidades sostenibles, lo que está estrechamente asociado con la acción por el clima y, finalmente, las alianzas estratégicas que se deben realizar, por ejemplo, con recicladores de base, Fundación Chile, Recycla, entre otros.



Fig. 1.2 Objetivos del Desarrollo Sostenible (ODS) asociados a tesis.

CAPÍTULO 2. REVISIÓN DE LA LITERATURA

2.1. Revisión del estado del arte

2.1.1. Printed Circuit Boards (PCB)

El origen de las PCB se remonta a 1888, cuando Baynes publica una patente enfocada al arte para grabar en un panel mediante un baño ácido, donde el resultado en la práctica resulta distinto al diseño, por lo que, a modo de solución, proporciona primeramente un grabado con cera como capa protectora y posterior remoción, obteniendo de esta manera el diseño original. Posteriormente, en 1900, King se basa en el método de Baynes, modificando su proceso al depositar una capa delgada de plata sobre toda la superficie del panel, de esta forma logra realizar una pintura originalmente de acuarela, revestida en plata. En 1903, Hansen sienta las bases de los circuitos modernos (múltiples capas, circuitos de alta densidad, entre otros). Luego, Berry en 1913 desarrolla la primera placa de circuito flexible. En 1915, Chisholm se sitúa como precursor de las pastas conductoras al utilizar un método que consistía en electrodeposición de cobre y níquel en capas. Un avance sustancial se lleva a cabo por Charles Ducas en 1925, patentando métodos alternativos para generar conductores eléctricos. En 1927 ocurren dos eventos de gran importancia: en primer lugar, César Parolini desarrolla un método para producir circuitos completos, utilizando tinta, polvos metalúrgicos y posterior galvanizado; en segundo lugar, Frederick Seymour publicó una patente genérica para la fabricación de circuitos flexibles, introduciendo el concepto de “circuitos tridimensionales”, logrando también la producción de inductores de menor tamaño. Luego, en 1935, Erwin Franz se basa en ambos estudios, publicando resultados sobre el trazado de imagen en material dieléctrico, utilizando tinta que contenía pigmento metálico o grafito, mediante técnicas como impresión, calcomanía, entre otras, posteriormente se realiza galvanoplastia.

Entre 1939 y 1942, la empresa Saint-Gobain desarrolla un método para depositar cobre y plata sin utilización de corriente externa sobre un sustrato de plástico, aunque se generaba una adherencia deficiente entre el sustrato y el metal. Walker denominó este fenómeno como despolimerización, lo cual se solucionó mediante un tratamiento

superficial con cloruro de estaño (denominado sensibilizador en la industria) mejorando la adherencia. El tratamiento mediante la aplicación de sensibilizador fue aplicado por McLarn y Narcus en 1947 y 1948, respectivamente.

En paralelo, Paul Eisler comenzaría su historia en 1941 como director de Technograph Printed Circuits (empresa británica), fue impulsor del éxito de la transición de la producción de laboratorio a escala industrial a través de la patente desarrollada en 1949 en una sucursal situada en EE. UU., donde se basó en los estudios de Baynes, Ducas y Seymour, acuñándose el concepto de Printed Circuit Board. Sin embargo, tras un juicio por las patentes frente a un gigante de la industria en ese momento como Bendix Corporation, muchas de las patentes de Eisler fueron invalidadas.

Por todo lo anterior, se dice que el origen de las PCB se remonta al arte, ya que la mayoría de las técnicas empleadas fueron desarrolladas por artistas, los cuales son citados en las patentes desarrolladas (Petherbridge et al., 2005).

Actualmente, el contexto de contaminación global ha forzado a la industria a incurrir en nuevas tecnologías denominadas amigables con el medio ambiente, como la restricción sustancias peligrosas (RoHS) establecida por la Unión Europea (UE), para lo cual se han realizado marcos legales que aseguren PCB libres de plomo. Además, se ha avanzado en cuanto a la composición de los materiales base para las PCB, lo cual pareciese un área simple de abordar ya que se puede dividir principalmente en tres partes: el sistema de resina (incluyendo aditivos), el refuerzo y la lámina conductora. Sin embargo, existen múltiples combinaciones para generar el sustrato y variantes de dichas partes, complejidad que se sustenta en las diferentes aplicaciones de las PCB y sus respectivos requerimientos de calidad (Coombs, 2008).

2.1.2. Estructura y materiales de PCB

En función del número de capas, las PCB pueden clasificarse en monocapa (single-layer), bicapa (double-layer) y multicapa (multilayer). Mientras que según su rigidez pueden clasificarse en rígidas, flexibles y rígida-flexible. La estructura básica de las PCB según el número de capas se muestra en la Fig. 2.1 a). Sobre la serigrafía

(opcional) se sitúan los componentes electrónicos (EC). Luego, es posible aplicar la analogía del sándwich, donde las “tapas del sándwich” corresponden a las máscaras de soldadura, que poseen la función de proteger las capas (láminas de cobre), revestimientos metálicos, protección dieléctrica, evitar fuga de soldadura y evitar la corrosión en general. Mientras que el interior del sándwich se compone por láminas de cobre electrodepositadas intercaladas con sustrato. El material base o sustrato corresponde a un sistema de resina epoxi reforzando comúnmente con fibra de vidrio tejida, su función es soportar la estructura (principalmente debido a la masa de los EC) y aislar las capas de láminas de cobre. Además, el sustrato posee retardantes de llama, que evitan o disminuyen la cinética de las reacciones de combustión y, debido a su completa composición orgánica, se le atribuye la razón de los contaminantes emanados en los procesos de reciclaje de WPCB. Otro factor importante para considerar en la estructura son los materiales de unión/soldadura, que cumplen la función de unir la placa madre con los componentes electrónicos (Canal Marques et al., 2013; Coombs, 2008; H. Li et al., 2018; H. Wang et al., 2017).

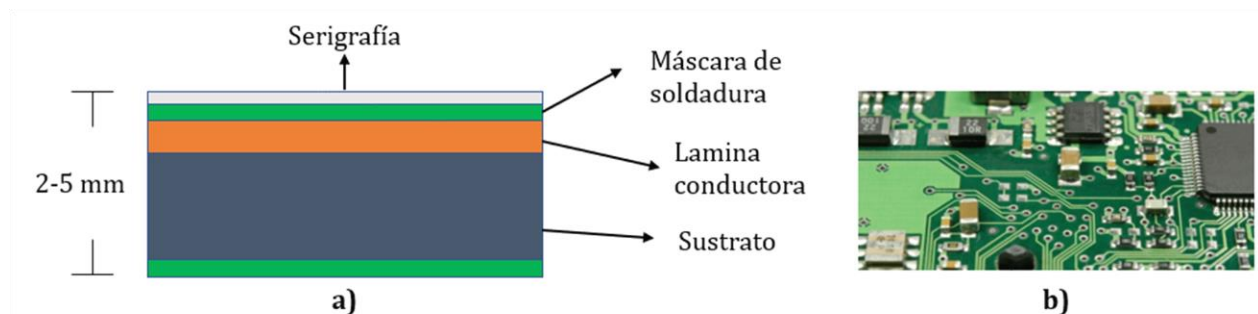


Fig. 2.1 a) Estructura PCB single-layer (adaptado H. Li et al., 2018). b) PCB con componentes electrónicos.

La serigrafía comúnmente se realiza con tintas epoxi no conductoras con el objetivo de que la placa sea legible (H. Li et al., 2018). La máscara de soldadura corresponde a un recubrimiento químico que generalmente es un material polimérico de color verde en base a resina epoxi (Adhapure et al., 2014; Jadhav & Hocheng, 2015).

Respecto del material base o sustrato, este se constituye por un sistema de resina y un sistema de refuerzo. Además, puede incluir retardantes de llama. Generalmente se utiliza la especificación IPC-4101: "Especificación para materiales base para placas

impresas rígidas y multicapa" y la Asociación Nacional de Manufactureros Eléctricos, NEMA (Coombs, 2008) (Tabla 2.1).

Tabla 2.1 Grados de material base NEMA.

Grado	Resina	Refuerzo	Retardante de llama
XXXPC	Fenólica	Papel de algodón	No
FR-2	Fenólica	Papel de algodón	Sí
FR-3	Epoxi	Papel de algodón	Sí
FR-4	Epoxi	Vidrio tejido	Sí
FR-5	Epoxi	Vidrio tejido	Sí
G-10	Poliéster	Vidrio mate	Sí
CEM-1	Epoxi	Vidrio tejido	No
CEM-2	Epoxi	Papel de algodón/vidrio tejido	Sí
CEM-3	Epoxi	Papel de algodón/vidrio tejido	No
CEM-4	Epoxi	Vidrio tejido/vidrio mate	Sí
CEM-5	Epoxi	Vidrio tejido/vidrio mate	No
CEM-6	Poliéster	Vidrio tejido/vidrio mate	Sí
CEM-7	Poliéster	Vidrio tejido/vidrio mate	No
CEM-8	Poliéster	Vidrio mate/Velo de vidrio	Sí
CEM-8	Poliéster	Vidrio mate/Velo de vidrio	No

El sustrato de mayor aplicación corresponde al FR-4, que corresponde a resina epoxi o una mezcla de estas, con un sistema de refuerzo de fibra de vidrio tejido, lo que ha resultado en excelentes propiedades eléctricas, mecánicas y térmicas (Coombs, 2008; Hadi et al., 2015; J. Li et al., 2004; Y. Zhou et al., 2010). Además, en menor medida se utiliza el sustrato FR-2 (múltiples capas de papel impregnadas con una resina fenólica resistente a las llamas) en electrónica doméstica (radios, calculadoras, juguetes, entre otros) (Coombs, 2008; J. Guo et al., 2009).

El sistema de resina epoxi resulta ser el de mayor aplicación industrial, debido a que presenta propiedades mecánicas y eléctricas adecuadas, sumado a un bajo costo en comparación con otras resinas. Comúnmente se fabrica a partir de epíclorhidrina y

bisfenol-A, luego esta reacciona con tetrabromobisfenol-A (TBBPA), para dar lugar a bromato de resina epoxi disfuncional (Fig. 2.2).

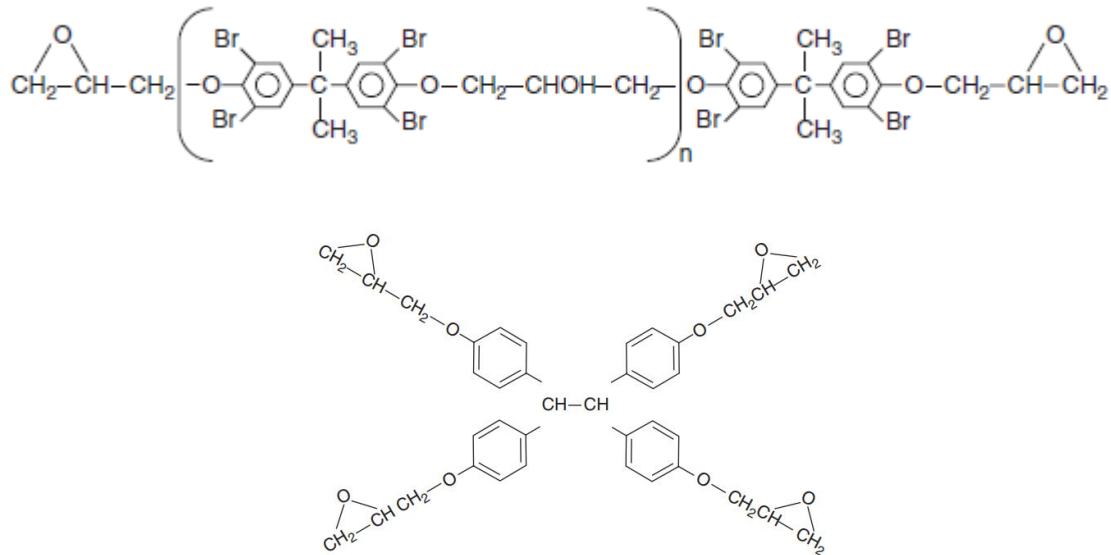


Fig. 2.2 Estructura molecular del bromato de resina epoxi disfuncional (arriba); y de una resina epoxi tetrafuncional (abajo).

Las resinas epoxi disfuncionales se aplican generalmente a temperaturas menores a 120 °C en circuitos impresos simples de doble cara, para aplicaciones más complejas se requiere mezclar con resinas de mejores propiedades. Las resinas que se utilizan para alcanzar mejores estándares de calidad son normalmente epoxis disfuncionales, tetrafuncionales y multifuncionales, permitiendo alcanzar temperaturas de transición vítrea más altas, cercanas a 190 °C. Además, cabe mencionar que se aplican a nivel industrial la resina bismaleimida triazina, éster de cianato, poliamida, politetrafluoroetileno, éter de polifenileno, entre otras (Coombs, 2008).

Respecto a los aditivos, estos cumplen la función de promover el curado en la resina o modificar sus propiedades. Los aditivos de curado y acelerantes se utilizan para promover la polimerización y el cross-linking (Fig. 2.3), generalmente para las resinas epoxi se utilizan agentes de curado a base de aminas, como las diaminas alifáticas (temperatura ambiente) y diaminas aromáticas (alta temperatura) (Coombs, 2008).

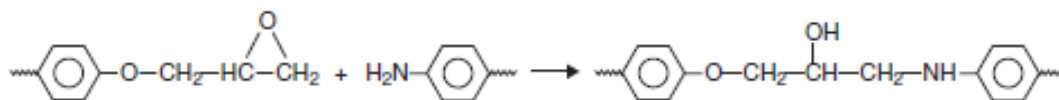


Fig. 2.3 Curado de resina epoxi mediante amina aromática a temperatura ambiente.

Los retardantes de llama corresponden a aditivos, que como su nombre lo indica, evitan o disminuyen la cinética de las reacciones de combustión, habitualmente se utilizan BFR, que corresponde a un grupo de sustancias orgánicas bromadas, puesto que, bajo una exposición excesiva al calor, el bromo se libera y retarda la combustión (Coombs, 2008). Durante las últimas décadas, los éteres de difenil polibromado (PBDE), los bifenilos polibromados (PBB), el TBBPA, los éteres de fenilo bromado (HBCD) y los éteres de bisfenol A han formado parte del grupo de BFR más utilizados (Coombs, 2008; Herat, 2008).

El uso de estos en la actualidad ha estado continuamente en la palestra debido a que ciertos aditivos contienen componentes tóxicos, por ejemplo, se ha informado de que los PBDE y los PBB pueden bioacumularse y se han detectado en varias muestras ambientales y en tejidos animales tanto humanos como no humanos. Lo anterior ha generado que las directivas RoHS y WEEE de la UE restrinjan el uso de bromatos específicos como el PBB, el óxido de bifenilo polibromado (PBBO) y el PBDE (Chen et al., 2012; Coombs, 2008). Generalmente se utiliza TBBPA, debido a que reacciona en la propia resina epoxi, por lo que no está disponible para su liberación al medio ambiente. Además, estudios realizados por la Organización Mundial de la Salud (OMS) y la UE han concluido que el TBBPA no presenta ningún riesgo para la salud humana y, por lo tanto, no hay restricciones legislativas sobre su uso en Europa u otras partes del mundo (Herat, 2008). En contraparte, si bien el HBCD posee una alta aplicación en distintos polímeros, como el poliestireno-EPS (espuma de poliestireno expandible) y el XPS (espuma de poliestireno extruido para el aislamiento térmico en la industria de la construcción), revestimientos de textiles en la industria de la tapicería y en el poliestireno de alto impacto (HIPS), estudios recientes han indicado que el HBCD no es persistente, ya que tiene un potencial de bioacumulación relativamente alto y podría encontrarse en altas concentraciones en el medio ambiente (Herat, 2008).

Respecto al sistema de refuerzo. este se compone comúnmente por fibra de vidrio tejida, principalmente por sus adecuadas propiedades mecánicas y eléctricas, bajo costo y una amplia gama de variedad en la industria. Existen distintos grados, donde el grado “quartz” (cuarzo) contiene un 99.97% en peso de dióxido de silicio, mientras que los demás grados se pueden ver en la Tabla 2.2.

Tabla 2.2 Composición fibra de vidrio en porcentaje en peso.

Componente	E-Glass	NE-Glass	S-Glass	D-Glass
Dióxido de Silicio	52-56	52-56	64-66	72-75
Óxido de Calcio	16-25	0-10	0-0.3	0-1
Óxido de Aluminio	12-16	10-15	24-26	0-1
Óxido de Boro	5-10	15-20	-	21-24
Óxido de Sodio y Potasio	0-2	0-1	0-0.3	0-4
Óxido de Magnesio	0-5	0-5	9-11	-
Óxido de Fierro	0.05-0.4	0-0.3	0-0.3	0.3
Óxido de Titanio	0-0.8	0.5-5	-	-
Fluoruros	0-1	-	-	-

La fibra de vidrio de grado E-Glass es la más utilizada para los circuitos impresos, puesto que proporciona una excelente combinación de propiedades eléctricas, mecánicas y químicas a un coste razonable (Coombs, 2008).

El sistema de materiales conductores corresponde generalmente a una lámina de cobre electrodepositada (ED foil), que puede ser revestida con otras aleaciones. Al igual que la fibra de vidrio, esta posee su propia clasificación según la norma IPC-4562 “Metal Foil for Printed Wiring Applications”, en grados que varían según las propiedades mecánicas y eléctricas requeridas (Tabla 2.3), lo cual se logra controlando las variables operacionales de la electrodeposición, sometiendo la lámina a tratamientos térmicos y físicos, estos últimos son superficiales. Las láminas más utilizadas en la fabricación de circuitos impresos son las de grado 1 y las de grado 3 (Coombs, 2008).

Tabla 2.3 Grados de láminas según norma IPC-4562.

Grado	Descripción
1	Electrodepositado estándar (STD-Tipo E)
2	Electrodepositado de alta ductilidad (HD-Tipo E)
3	Electrodepositado de elongación a alta temperatura (HTE-Tipo E)
4	Electrodepositado recocido (ANN-Tipo E)
5	Laminado-forjado (AR-Tipo W)
6	Ligero laminado en frío (LCR-Tipo W)
7	Recocido-forjado (ANN-Tipo W)
8	Recocido a baja temperatura laminado-forjado (LTA-Tipo W)
9	Estándar electrodepositado de níquel
10	Electrodepositado a baja temperatura recocido (LTA-Tipo E)
11	Recocido electrodepositado (A-Tipo E)

Respecto a los revestimientos, se utilizan elementos como níquel, oro, plata, estaño y cromo para aumentar la resistencia a la oxidación (J. Li et al., 2004). Es posible identificar cuatro categorías de tratamientos: tratamientos de adhesión o nodularización (revestimiento de nódulos de cobre u óxido de cobre), revestimiento de barrera térmica (revestimiento de cinc, níquel o latón), revestimiento de pasivación y antioxidantes (revestimiento de aleación en base a cromo o compuestos orgánicos) y agentes de acoplamiento (principalmente silanos) (Coombs, 2008).

Sumado a lo anterior, los componentes que se agregan a las PCB se pueden dividir en EC y componentes auxiliares. A su vez, los EC se dividen en pasivos, que no provocan un aumento de la corriente o la tensión por lo que no requieren polarización (resistores, condensadores e inductores) y activos (diodos, transistores, fuentes de energía y circuitos integrados), los cuales pueden provocar una ganancia en el circuito. Los componentes auxiliares corresponden a cables, sistemas de interconexión, interruptores, conmutadores, conectores, radiadores, sistemas de refrigeración, bastidores y tornillos (Coombs, 2008). Los componentes más importantes son detallados a continuación.

Resistores: Corresponden a conductores eléctricos de menor magnitud en comparación con las láminas de cobre, lo que permite restringir el flujo de electricidad en un circuito. Su función es impedir el paso de la corriente e imponer una reducción de la tensión. Consiste en dos hilos o conductores unidos en los extremos o lados opuestos de un conductor eléctrico relativamente pobre, cuya resistencia se mide en ohmios, representados universalmente por el símbolo griego omega (Ω) (Platt, 2012). Comúnmente se componen de óxidos metálicos, partículas de carbono o pequeñas partículas conductoras ampliamente separadas por un polímero orgánico y materiales suplementarios como níquel, cromo, platino, polímeros, entre otros (Coombs, 2008).

Condensadores/Capacitores: Son elementos eléctricos que almacenan carga en placas de electrodos paralelas, por lo que difieren del funcionamiento químico de las baterías. Los condensadores almacenan más carga con placas paralelas más cercanas, cuanto mayor sea la constante dieléctrica más carga se almacena. Además, cumplen funciones de temporizadores, bloquear la corriente continua, suavizar la tensión de salida, eliminar picos de señal, acoplar componentes, entre otros. Contienen principalmente cobre, aluminio, cerámicos, fibra de vidrio, resina epoxi y polímeros, según el método de fabricación (Coombs, 2008; Platt, 2012). Mientras que en capacitores cerámicos de multicapa se utiliza paladio (Szalatkiewicz, 2014).

Inductores: Los inductores utilizan los efectos magnéticos de los electrones que viajan por los cables para influir en la velocidad de desplazamiento de otras señales eléctricas, los cuales suelen tener una configuración de bobina. No se ha demostrado ninguna tecnología de materiales especiales para los inductores. Estas espirales de circuitos de cobre suelen estar formadas de forma similar a las trazas conductoras de cobre de las capas internas. El software de diseño debe determinar la anchura de la línea, la longitud de la bobina y el número de vueltas de cobre para dimensionar el inductor adecuado (Coombs, 2008).

Diodos: Un diodo es un dispositivo de dos terminales que permite que la corriente fluya en una dirección, conocida como dirección de avance. Los diodos se utilizan a menudo como rectificadores para convertir la corriente alterna en corriente continua. También

pueden utilizarse para suprimir picos de tensión o proteger componentes que serían vulnerables a la tensión inversa y tienen aplicaciones especializadas en circuitos de alta frecuencia. Los diodos de unión PN que se aplican en los EC corresponden a un semiconductor de dos capas, generalmente fabricado con silicio, a veces con germanio y raramente con otros materiales (Platt, 2012).

Transistores: Según Platt (2012) se tienen tres tipos generales de transistores: transistor de unión (UJT) utilizado principalmente como interruptor, transistor de unión bipolar (BJT) y transistor de efecto de campo (FET). Aunque los primeros transistores se fabricaron con germanio, el silicio se ha convertido en el material más utilizado.

Respecto al montaje, los EC son unidos a las placas de circuito impreso de cuatro maneras según Coombs (2008):

- Soldadura de tecnología de montaje superficial (SMT) por reflujo en horno.
- Soldadura por ola (para componentes de cola de soldadura).
- Interconexión a presión, un método sin soldadura que se basa en fuerzas mecánicas para mantener los elementos de interconexión juntos para hacer contacto.
- Press-fit, otro método mecánico sin soldadura.

Los métodos de unión más aplicados son la soldadura en base a plomo (básicamente todas las PCB antiguas poseen esta unión), soldadura libre de plomo, adhesivos eléctricamente conductores, press-fit y Land Grid Array (LGA). La soldadura en base a plomo se lleva a cabo con aleación eutéctica que tiene aproximadamente 63%Pb-37%Sn con punto de fusión de 183 °C, sin embargo, debido a los riesgos a la salud y medioambientales del plomo se ha optado por soldadura sin plomo (Lead Free), siendo reemplazado, por ejemplo, por cinc (Sn-9%Zn), cobre (Sn-0.07%Cu), plata (Sn-3.5%Ag), bismuto (Sn-3.5%Ag-5.0%Bi), entre otros (Canal Marques et al., 2013; Coombs, 2008; F. Guo, 2007). Según reporta Canal Marques et al., (2013) a partir del libro Global *“Life Cycle Impact Assessments of Material Shifts: The Example of a Lead-*

free Electronics Industry”, los adhesivos eléctricamente conductores (ECA) corresponden a una matriz polimérica aglutinante, compuesta comúnmente por resina epoxi hecha en base a bisfenol A y la conductividad se obtiene al incorporar metales como plata, oro, níquel o cobre, sin embargo, no tienen una gran aplicación debido a sus deficientes propiedades eléctricas y mecánicas. En contra parte, Li & Wong (2006) reportan que si bien la conductividad térmica es aproximadamente diez veces mayor en la aleación Sn-Pb, los ECA presentan una resistencia al cizalle solo 9% menor y no presentan fatiga térmica, sumado a que es más respetuoso con el medio ambiente, por lo que se infiere que la menor aplicación radica en las propiedades conductivas. La interconexión press-fit consiste en introducir (con la aplicación de fuerza) cables de conectores sobredimensionados en orificios pasantes chapados en la placa, a medida que esto ocurre, se produce deformación en el pin press-fit y el barril PTH, resultando un contacto eléctrico mecánicamente estable y otorgando ventajas como conectores reparables, rendimiento de montaje cercano a 100%, montaje fácil y fiable en comparación con la soldadura, entre otros. Mientras que el LGA se basa en el contacto por presión para interconectar la placa tanto mecánica como eléctricamente. La interconexión se realiza a través de un zócalo o intercalador, realizando un sándwich entre el paquete de circuitos integrados LGA y la placa. El zócalo cuenta con contactos conductores que coinciden con los patrones de contacto de la LGA y la PWB (Printed Wiring Board = Placa sin EC). Un sistema de aislantes y refuerzos mantiene la LGA en íntimo contacto mecánico y eléctrico con la PWB. Si bien esta técnica no es reciente, ha tomado fuerza en el último tiempo (Coombs, 2008).

Lo anterior se puede sintetizar en el esquema de la Fig. 2.4.

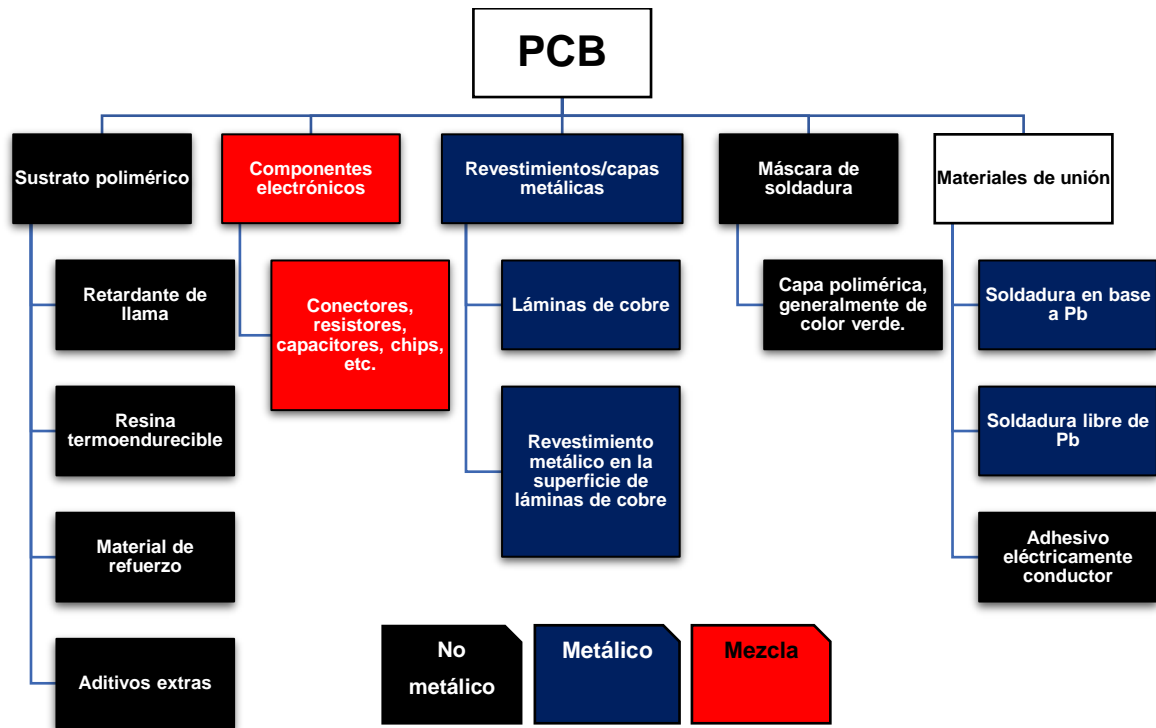


Fig. 2.4 Materiales y componentes de PCB (adaptado de H. Li et al., 2018).

2.1.3. Composición de WPCB

La composición es una arista fundamental para analizar, ya que permite caracterizar la materia prima a procesar y sentar las bases de cualquier tipo de presupuesto económico, en función de las expectativas de materiales a recuperar.

En general, contienen aproximadamente un 30-40% de metales y un 60-70% de no metales, donde la fracción no metálica corresponde a cerámicos y polímeros (Duan et al., 2011; K. Huang et al., 2009; Kaya, 2016; Luda, 2011). Para lo anterior se han reportado análisis de mezclas de distintas WPCB, en particular Shuey & Taylor (2004) reportan la composición general en peso de WPCB en la Tabla 2.4:

Tabla 2.4 Composición general de WPCB wt% (* indica ppm).

Metal	máx. 40%	Cerámicos	máx. 30%	Polímeros	máx. 30%
Cu	20	SiO ₂	15	Polietileno	9.9
Fe	8	Al ₂ O ₃	6	Polipropileno	4.8
Sn	4	Óxidos alcalinos y alcalinotérreos	6	Poliésteres	4.8
Ni	2	Titanato, mica, etc.	3	Epoxis	4.8
Pb	2			Policloruro de vinilo	2.4
Al	2			Politetrafluoroetileno	2.4
Zn	1			Nylon	0.9
Sb	0.4				
Ag*	2000				
Au*	1000				
Pd*	50				

Si bien las investigaciones de caracterización de WEEE carecen de datos comparables al reportar los resultados con nombres genéricos como E-Waste, Electronic Scrap, Electronic Waste, WPCB, Mix PCB, entre otros (Cui & Zhang, 2008), actualmente se ha optado por utilizar siglas según la materia prima analizada. Por ejemplo, Arshadi et al., (2018) procesaron residuos de PCB de computadores (CPCB o PC-PCB), PCB de teléfonos móviles (MP-PCB), PCB de máquinas de fax (FM-PCB), PCB de fotocopiadoras (CM-PCB) y PCB de televisores (TV-PCB). En el IEEE (International Symposium on Electronics and the Environment) Hageluken (2006) de Umicore Precious Metals Refining presentó las composiciones típicas a procesar en desechos de equipos eléctricos y electrónicos, incluyendo TV-PCB, MP-PCB y PC-PCB. Szałatkiewicz, (2014) realizó un compendio de cinco investigaciones, tres de PC-PCB (se obvió la tercera investigación ya que solo reporta tres metales), una de MP-PBC y una PCB mix, concluyendo que, a pesar de la gran cantidad de cobre en un PCB y su alto valor de mercado, pese a que el oro y el paladio solo constituyen el 0.025% de la masa de los PCB, estos elementos acumulan el 79% del valor de mercado total de los metales. Birloaga & Vegliò (2018) realizaron una recopilación de seis distintas WPCB y mix de WPCB, concluyendo que el contenido metálico es variable según el año de

fabricación y el tipo de PCB, además apreciaron que el contenido de metales preciosos se reduce año a año debido a la innovación en la industria eléctrica-electrónica. En las Tabla 2.5 y Tabla 2.6 se muestra la composición metálica de distintas muestras de WPCB:

Tabla 2.5 Composición metálica de PC-WPCB wt.%. (* indica ppm).

Muestra	PC ^a	PC ^b	PC ^c	PC ^d	PC ^e	PC ^f	PC ^g	PC ^h	PC ⁱ	PC ^j
	WPCB	WPCB	WPCB	WPCB	WPCB	WPCB	WPCB	WPCB	WPCB	WPCB
Metal										
Cu	14.51	20	14.6	24.69	19.7	25.5	30.57	31.77	37.35	33.58
Fe	1.345	7	4.79	0.22	0.019	3.17	15.21	13.77	12.33	10.75
Sn	0.460	2.9	5.62	2.31	-	3.31	7.36	6.98	6.46	8.84
Al	6.051	5	-	1.59	0.008	6.32	11.69	10.54	11.53	11.66
Zn	0.312	-	-	-	0.055	6.18	1.86	2.23	1.63	1.44
Pb	0.083	1.5	2.96	0.63	0.068	2.29	6.70	4.92	4.80	5.74
Mn	0.119	-	-	0.012	-	1.62	-	-	-	-
Ni	0.120	1	1.65	0.11	0.006	0.531	1.58	1.86	-	-
Ti	0.251	-	-	0.09	-	-	-	-	-	-
Cr	-	-	0.356	0.025	-	-	-	-	-	-
Mo	-	-	0.016	-	-	-	-	-	-	-
Ag*	420	1000	450	242	-	-	688	689	772	309
Au*	-	250	205	76	-	-	238	369	193	173
Pd*	-	110	220	<27	64	-	-	-	-	-

Caracterización: FRX +ICP-OES (Arshadi et al., 2018). b No informa (Hageloken, 2006). c ICP-AES (Hino et al., 2009). d No informa (G. Zhou et al., 2007). e ICP-OES (Z. Zhang & Zhang, 2014). f ICP-OES + EAA (Yang et al., 2014). g, h, i, j FRX (Birloaga et al., 2012).

Tabla 2.6 Composición metálica de distintos WPCB wt.% (* indica ppm).

Muestra	MP ^a	MP ^b	MP ^c	MP ^d	TV ^e	TV ^f	CO ^g	F ^h
	WPCB	WPCB	WPCB	WPCB	WPCB	PCB	PCB	PCB
Metal								
Cu	21.00	40.8	39.86	25.14	10	14.44	21.29	21.03
Fe	4.709	0.28	-	7.7	28	5.003	4.813	6.565
Sn	2.354	1.60	-	2.3	1.4	3.608	2.505	3.041
Al	5.793	-	-	-	10	4.140	5.057	6.142
Zn	0.931	0.41	0.457	0.6	-	2.059	0.931	1.264
Pb	1.119	1.36	-	0.5	1.0	2.180	1.294	1.769
Mn	0.515	-	-	0.4	-	0.061	0.368	0.507
Ni	0.279	0.39	0.396	1.6	0.3	0.241	0.353	0.568
Ti	0.306	-	-	-	-	0.093	0.277	0.240
Cr	-	-	-	-	-	-	-	-
Mo	-	-	-	-	-	-	-	-
Ag*	1470	1060	43	5541	280	430	1280	1400
Au*	-	65	540	982	17	-	-	-
Pd*	-	50	-	287	10	-	-	-

Caracterización: a, e, f, g, h FRX +ICP-OES (Arshadi et al., 2018). b ICP-OES (Xiu et al., 2015) .c EAA (Jing-ying et al., 2012) .d,e No informa (Hagelucken, 2007).

En general, las metodologías para caracterizar las muestras son similares, comenzando con reducción de tamaño, separación física (opcional), análisis semicuantitativo mediante Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X (FRX), digestión ácida y análisis cuantitativo mediante Emisión Óptica de Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-OES) o Espectroscopía de Emisión Atómica por Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-AES) y/o Espectrometría de Absorción Atómica (EAA). Analizando en detalle, Arshadi et al., (2018) utilizaron un molino de martillo para lograr una reducción de tamaño a 2 cm, separador magnético (separa las partículas de hierro), una segunda molienda de martillo y separación de plásticos para luego realizar análisis de metales mediante FRX e ICP-OES, mientras que la caracterización de plásticos la realizaron con Espectrometría Infrarroja por Transformada de Fourier (FTIR). Posiblemente no contaban con los medios para medir oro y paladio, ya que en ninguna de las mediciones reportan datos para estos dos elementos. En general, es posible mencionar

que los datos reportados por Hagelucken (2006) son “más” representativos al ser datos característicos de procesamiento de Umicore, por lo que pueden catalogarse de confiables. Sin embargo, no menciona los procedimientos de análisis. Hino et al. (2009) realizaron una remoción de elementos orgánicos (carbono, hidrógeno, nitrógeno y oxígeno) y bromo, para luego pulverizar las muestras en molino planetario. La composición de los metales la analizaron mediante ICP-AES en la solución de filtración tras su anterior disolución en agua regia. Las concentraciones de materiales inorgánicos las midieron mediante Espectrometría de Fluorescencia de Rayos X de Dispersión de Energía (EDX) en el residuo de la filtración y los contenidos de carbono, hidrógeno y nitrógeno en los materiales orgánicos las midieron mediante descomposición por combustión y detección por conducción térmica. Zhou et al. (2007) si bien indican que las muestras corresponden a residuos de PC-PCB, presentan el análisis elemental sin indicar qué equipo/procedimiento utilizan. Los residuos de PC-PCB analizados por Zhang & Zhang (2014) se analizan desmontando los EC, luego aplicaron un choque térmico, los trituraron mediante molino de martillos y analizaron por ICP-OES. Se interpreta que la baja cantidad de elementos estructurales y de soldadura se deben al desmontaje de los EC. Similar a los procedimientos anteriores, Yang et al. (2014) adquieren residuos de PC-PCB y realizan una reducción de tamaño mediante corte y posterior pulverizado. Luego, tras una digestión ácida con agua regia utilizan ICP-OES y EAA. Cuatro diferentes residuos de PC-PCB fueron caracterizados por Birloaga et al. (2012), separando previamente los EC de forma manual (condensadores, baterías, resistencias), realizaron reducciones de tamaño mediante trituración con un triturador manual, luego con un molino de cuchillas rotativas multiusos equipado con un tamiz de fondo hasta alcanzar una dimensión inferior a 3 mm, seguido de un tamizado para la separación de tamaños y realizaron el análisis por elementos mediante XFR. Xiu et al. (2015) desmontaron los EC de las MP-PCB, luego trituraron mediante un molino de corte/cuchillas, posterior digestión ácida con una mezcla de HNO_3 - HCl - HClO_4 - HF y analizaron con ICP-OES.

Respecto a las variaciones en los resultados, se atribuyen principalmente a la naturaleza de los materiales de las WPCB (año, fabricante, modelo, entre otros) y

procedimiento experimental, ya que ciertas muestras se tratan con o sin EC, los ácidos utilizados en la digestión son diferentes y se intuye que, por lo tanto, el ataque químico posee distintas eficiencias en cuanto a la disolución de materia presente.

De lo anterior, realizando una ponderación simple respecto al precio de los metales según la Bolsa de Metales de Londres (LME) (02-02-2022) y según la media aritmética de las PC-WPBC y MP-WPCB, es posible identificar el aporte económico de cada metal tomando una base de cálculo de 100 toneladas (Tabla 2.7).

Tabla 2.7. Análisis de beneficio económico por elemento metálico contenido en PC-WPCB y MP-WPCB.

<i>Metal</i>	Datos LME		PC-WPCB		MP-WPCB		
	Precio, US\$ kg ⁻¹	Masa, kg	Beneficio, US\$	Beneficio, %	Masa, kg	Beneficio, US\$	Beneficio, %
Cu	9.70	25227	244727	9.38	31700	307522	6.23
Fe	0.47	6860	3231	0.12	4230	1992	0.04
Sn	43.60	4916	214318	8.21	2085	90891	1.84
Al	3.07	7154	21978	0.84	5793	17796	0.36
Zn	3.64	1958	7118	0.27	600	2179	0.04
Pb	2.25	2969	6678	0.26	993	2233	0.05
Ni	23.30	857	19971	0.77	666	15524	0.31
Ag	726	57.1	41452	1.59	202.9	147197	2.98
Au	57871	21.5	1243407	47.64	52.9	3061394	61.99
Pd	76680	10.5	807052	30.92	16.9	1292050	26.16

Se descartó manganeso, titanio, cromo y molibdeno al no reportarse en LME (ausencia de fuentes confiables de precio), además cromo y molibdeno presentan escasa data y no comparable. El hierro fue considerado como el precio de Steel Scrap.

En base a la Tabla 2.7 es fácil apreciar que, para los valores promedios, los metales preciosos (plata, oro y paladio) de MP-WPCB y PC-WPCB concentran el 80.15% y 91.13% del beneficio económico, pese a solo representar aproximadamente un 0.01% y 0.27% de la masa total, respectivamente. Dado que el cobre presenta la prioridad másica y el mayor beneficio ponderado de los metales base, entonces, considerando

criterio másico y tiempo disponible para la investigación, el enfoque de la tesis se define en la recuperación de cobre.

2.1.4. Recuperación de metales a partir de WPCB

La recuperación de metales a partir de WPCB, tal como se menciona en el Capítulo 1, se enmarca en el concepto de Minería Urbana, cuyas materias primas principales no son solo las WPCB, sino que los WEEE en general. La minería urbana resulta esencial para la recuperación de metales, para lo cual se han aplicado tecnologías convencionales (hidrometalúrgica y pirometalúrgica) y emergentes (fluidos supercríticos, biometalúrgica, líquidos iónicos, entre otros). Mientras que tecnologías mecánicas/físicas son aplicadas como pretratamiento en una parte del proceso denominada sorting, que se puede traducir al español como clasificación o separación.

Cabe destacar que, si bien el concepto de Minería Urbana resulta agradable desde el punto de vista medioambiental, aún la gran mayoría de los recursos a nivel mundial termina en el vertedero, por lo que se requiere un cambio de paradigma, sobretodo en los países de Centro América y Sudamérica.

Tecnologías de Pretratamiento

Debido a que en general los desechos de equipos eléctricos y electrónicos han mejorado en cuanto a la resistencia mecánica de sus materiales base (en especial las WPCB), sumado a los problemas medioambientales que trae consigo el procesar de forma directa, es necesario realizar una etapa de pretratamiento con el propósito de liberar y/o separar los materiales de interés. Esta etapa no debe ser subestimada, ya que, por ejemplo, una reducción de tamaño excesiva provoca exceso de material particulado fino, lo que puede causar problemas a la salud y pérdida de elementos valiosos. Además, el tamaño y forma de las partículas tiene un gran impacto en el procesamiento posterior.

El pretratamiento consiste generalmente en una etapa de desmontaje de EC (opcional) que puede ser manual o mediante desoldadura (disolución química o aplicación de

calor), reducción de tamaño (análogo a procesamiento de minerales) y, finalmente, procesos de separación/clasificación denominados sorting.

Al contener etapas distintas a las acostumbradas en la metalurgia tradicional del cobre, con la que los lectores pueden no estar familiarizados, esta sección será más extensa para nutrir el conocimiento.

- **Desmontaje**

La etapa de desmontaje tiene por objetivo separar los EC como baterías, chips, capacitores y resistores de la PCB, incluyendo una clasificación de componentes peligrosos y valiosos. Lo anterior reduce al mínimo el ingreso de materiales tóxicos al proceso de reciclaje, por lo que, según cómo se lleve a cabo, se considera amigable con el medio ambiente. Esta etapa también se conoce como sorting manual.

En general, para esta etapa se pueden considerar dos alternativas: la primera corresponde al desmontaje selectivo, mientras que la segunda corresponde al desmontaje simultáneo. El desmontaje selectivo, corresponde a una separación manual de los componentes, los cuales son identificados y clasificados de inmediato, lo que requiere mucha mano de obra, junto con un gran periodo de tiempo, por lo que es poco rentable y se compromete la salud de trabajadores. Por otro lado, el desmontaje simultáneo implica calentar la PCB junto a sus EC, para generar una desoldadura de estos últimos, teniendo en cuenta que la mayoría del material soldable corresponde a una aleación 63%Sn-37%Pb, cuyo punto de fusión es de 183 °C. Para que el desmontaje simultáneo sea efectivo, se debe aplicar un sobrecalentamiento respecto al punto de fusión que varía entre 40 y 50 °C. Esto implica el riesgo de generación de sustancias nocivas como dioxinas, riesgo de dañar los EC, mayor costo y tiempo de procesamiento respecto al método específico. Ambos métodos pueden catalogarse como “primitivos” (Hsu et al., 2019; H. Wang et al., 2017). Recientemente, Wang et al. (2016) fabricaron un sistema automático de desmontaje de EC amigable con el medio ambiente, que utiliza tubos de calefacción eléctrica para fundir las soldaduras en una máquina de desmontaje automático de EC hecha a medida. Este sistema de

desmontaje automático también contiene un equipo de purificación de los gases, de manera que se consigue cero emisiones de contaminantes. A su vez, Park et al. (2015) aplicaron una nueva línea de proceso para desmontar los EC mediante la aplicación de calefacción infrarroja obteniendo una eficiencia de 94%. Además, se han desarrollado métodos de disolución química, destacando la recuperación de estaño, plomo y cobre mediante soluciones de descarte de la producción de PCB, por lo que podría aplicarse fácilmente a nivel industrial (Tan et al., 2020).

- **Reducción de tamaño**

La reducción de tamaño, o conminución, se realiza con el objetivo de liberar los metales contenidos en las WPCB que están asociados a polímeros y cerámicos, de forma similar a la liberación de un mineral diseminado que se encuentra íntimamente asociado con la ganga. Esta operación unitaria debe realizarse con sumo cuidado, balanceando la liberación y la generación de finos, ya que estos últimos conllevan a pérdida de material valioso y posibles problemas a la salud de los trabajadores.

En general, se utilizan dos métodos consecutivos: trituración y molienda, destacando la trituración mediante shredder (triturador de doble eje) y molienda de martillos, impacto o corte (Lahtela & Kärki, 2018), donde empresas de reciclaje como Suny Group (Suny Group, 2012), Stokkermill Recycling Machinery (Stokkermill Seltek SRL, 2019) y Copper Recycle (Copper Recycle, 2019) aplican estas tecnologías o combinación de ellas, ya que se debe tener en cuenta que los procesos de reciclaje mecánico tienen un cierto rango de tamaño efectivo (Cui & Forssberg, 2003). Por ejemplo, estudios realizados a partir de una tonelada de PC-WPCB determinaron que es posible obtener liberación igual o superior a 98.5% en tamaños de partículas -4.75 mm mediante shredder y posterior molino de martillo (Zhang & Forssberg, 1997). Además, las pruebas a escala industrial mostraron que la liberación se sitúa entre el 96.5 y el 99.5% tras una trituración en dos fases: shredder seguido de molino de martillos (Cui & Forssberg, 2003). Basándose en Zhang & Forssberg (1997), investigaciones posteriores incorporaron reducción de tamaño bajo 1 mm con tecnologías de separación por clases de tamaño (screening), magnética y electroestática (Veit et al., 2005).

Sumado a lo anterior, el grado de liberación también fue estudiado a partir de 10 PC-WPCB sometidas a reducción de tamaño por molino de martillos hasta un tamaño de partícula menor a 7 mm, dando como resultado que los plásticos se liberan totalmente de los metales en la clase de tamaño +1.68 a -2.38 mm, pero el 100% de cerámicos y las piezas de la tarjeta se liberan de los metales en fracciones de tamaño muy finas, +0.21 a -0.42 mm y -0.21 mm, respectivamente. Esto arroja indicios de que primero se requiere una trituración mediante shredder. A su vez, determinaron una diferencia importante en la gravedad de las partículas, por lo que posterior a esta primera de reducción realizaron separaciones por gravedad (Sarvar et al., 2015).

Finalmente, se debe considerar la forma de las partículas y su diferencia de densidad tras la reducción de tamaño, ya que presenta una ventaja para la clasificación. Por ejemplo, cuando el tamaño de partícula disminuye se aumenta el grado de liberación de la fracción metálica, sin embargo, la eficiencia de separación disminuye cuando se presenta un exceso de finos (Burat & Özer, 2018).

- **Sorting**

Los métodos y tecnologías de sorting son variadas, además se basan en distintos principios físicos, tales como hidrofobicidad, dureza, densidad, conductividad eléctrica, propiedades magnéticas, ópticas, entre otros, aunque el objetivo en este campo de estudio es el mismo: *Separar y concentrar los materiales metálicos de los no metálicos con la menor pérdida posible*. Por lo que primeramente se presenta el esquema de la Fig. 2.5 para simplificar su comprensión con base a la información reportada (Kaya, 2019; Lahtela & Kärki, 2018).

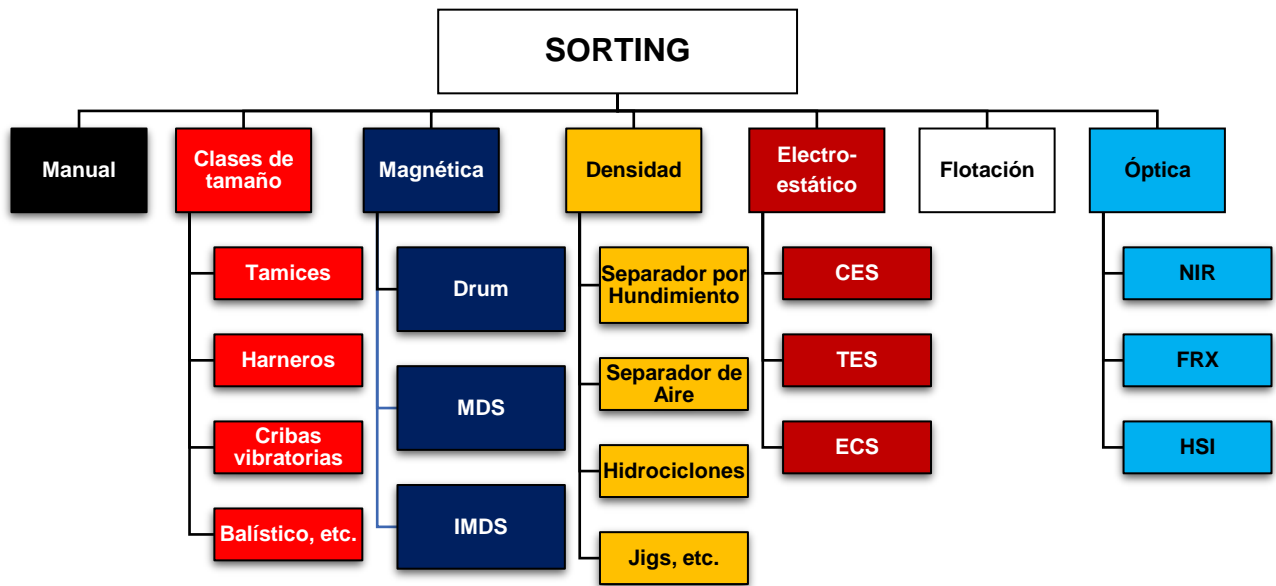


Fig. 2.5 Metodologías y tecnologías de sorting.

El método manual de clasificación se utiliza principalmente en investigaciones, en los hogares de sociedades modernas o en plantas de reciclaje previas al procesamiento industrial. Su productividad es baja y requiere de mucha mano de obra, por lo que no resulta atractiva económicamente (Lahtela & Kärki, 2018). Por lo anterior, no se profundizará en este tópico.

a) Clasificación por Clases de Tamaño

La clasificación por clases de tamaño se lleva a cabo mediante equipos como cribas, tamices, harneros, separador balístico, entre otros. La criba Trómel o tromelling posee alta aplicación en minería, siendo un tambor cilíndrico de disposición horizontal que cuenta con perforaciones las que permiten clasificar al ir aumentando de tamaño de forma incremental a lo largo del cilindro. Las ventajas de la criba Trómel son su sencillez de funcionamiento y la necesidad relativamente baja de capital, así como los bajos costes de funcionamiento y mantenimiento. La separación balística es un método similar al anterior, ya que su funcionamiento puede describirse como una clasificación por cribado y una separación basada en los pesos específicos de las fracciones de los residuos. La separación balística puede clasificar los residuos en tres fracciones: fina,

ligera y pesada. Un separador balístico incluye una cubierta vibratoria, inclinada y perforada, permitiendo que los materiales de mayor densidad se acumulen en el nivel inferior de la cubierta mientras que los materiales más ligeros son transportados hacia el nivel superior. Los materiales finos caen por la parte inferior que cuenta con perforaciones (Lahtela & Kärki, 2018).

b) Clasificación Magnética

La clasificación magnética se utiliza ampliamente para la recuperación de metales ferromagnéticos de los metales no ferrosos y otros residuos no magnéticos (Burat & Özer, 2018; Lahtela & Kärki, 2018), lo cual tiene sentido en el caso de las WPCB, ya que como analizamos anteriormente, los polímeros, cerámicos y metales conductores que constituyen más del 80% de la masa no son ferromagnéticos. Generalmente se utiliza un tambor magnético de baja intensidad (low-intensity drum separator) (Cui & Forssberg, 2003), donde si la fuerza de gravedad de las partículas es mayor que la fuerza magnética, estas partículas se desprenderán del tambor antes que las partículas con alta fuerza magnética, obteniéndose de esta forma la separación.

El método de separación por densidad magnética (MDS) utiliza las diferencias en la densidad de los materiales. Se realiza añadiendo materia en el medio, por ejemplo, partículas de óxido de hierro magnético con un tamaño de 10-20 nm. Así, la densidad efectiva del líquido varía en la dirección vertical debido a la aplicación de una gravedad artificial. Además, se presenta un prototipo de separador magnético inverso de densidad (IMDS) que ha conseguido resultados prometedores con fracciones de poliolefinas. El principio básico del IMDS es utilizar líquidos magnéticos como medio con densidad congruente con el agua, pero en un gradiente de campo magnético, así la fuerza sobre el volumen del líquido es la suma de la gravedad y la fuerza magnética. El IMDS separa el material alimentado en capas en función de la distancia al imán, la cual depende de la densidad del material y de la densidad aparente del líquido. Por ejemplo, si el imán está por encima del líquido magnético, el líquido magnético tiene menor densidad aparente que el agua (Lahtela & Kärki, 2018). Por otro lado, se debe tener en cuenta que si se aplica un separador de alta intensidad se separarán aleaciones de

cobre (principalmente bronce y latones) los cuales contienen metales magnéticos distintos del hierro (Cui & Forssberg, 2003). Otro aspecto importante para considerar es que a medida que aumenta la velocidad o tasa de alimentación de las WPCB también aumenta la eficiencia del separador magnético, como fue determinado en un estudio en una línea de reciclaje de refrigeradores (Ruan & Xu, 2011).

En la Tabla 2.8 se presenta un resumen de algunos procedimientos y resultados de recuperación y ley de hierro y cobre al utilizar métodos de clasificación magnética reportados en la literatura.

Tabla 2.8 Recuperación y ley de hierro y cobre mediante clasificación magnética reportados en la literatura.

Referencia	Metodología	Ley Fe (R%)	Ley Cu (R%)
(Veit et al., 2005)	RTC → DMS	43% WPCB + EC 46% EC	50% WPCB + EC 46% EC
(Yoo et al., 2009) ¹	RTC → S → M → C Z-Z → HM (C1) → DT HMIS (C2)	77% (83%) C1 56% (94%) C2	72% (92%) C1 75% (76%) C2
(C. Guo et al., 2011)	RTC → S → M → SE → SM		72% (57%) +0.3/-0.6 71% (58%) +0.6/-0.9
(Ventura et al., 2018)	RTC → S → HM (+0.850) → SMR (-0.850)		16% (prom. clases)
(Zhu, Nie, et al., 2020)	S → ST (+0.5/-1.0) → SM (-0.5)	8% (90%) +0.5/-1.0 40% (82%) -0.5	68% (79%) +0.5/-1.0 11% (74%) -0.5

RTC = reducción de tamaño mediante corte, DMS = dry magnetic separator, S = shredding, M = molienda, C Z-Z = clasificador de zig-zag, HM = hand magnet, DT HMIS = drum-type high magnetic intensity separator, SE = separación electroestática, SM = separador magnético, SMR = separador magnético de rodillos, ST = shaking table.

¹ C1 y C2 hacen referencia a la obtención de dos concentrados a partir de HM y DT HMIS.

Del trabajo de Yoo et al., (2009) cabe destacar que en la fracción magnética para todas las clases de tamaño se recuperó sobre el 80% de níquel y hierro (elementos ferromagnéticos), mientras que los elementos paramagnéticos o diamagnéticos, como el aluminio, estaño y cobre se distribuyeron mayoritariamente en la fracción no magnética, a excepción del aluminio que reportó aproximadamente un 60% de

recuperación en la fracción magnética, lo cual puede atribuirse a recubrimientos de corrosión o aleación. El níquel y hierro también se presentan como elementos de aleación en partículas paramagnéticas o diamagnéticas, por lo que resulta difícil alcanzar una recuperación superior, además se debe considerar que a menor tamaño de partícula se logra una mayor liberación de estas. Luego de someter a la fracción no magnética a una segunda separación obtuvieron recuperación de más del 80% de níquel y hierro, aunque el contenido es muy pequeño, por lo que desde el punto de vista del proceso se le resta importancia. Sin embargo, también se reporta cobre, aluminio, estaño y plomo en la fracción magnética, por lo que resalta nuevamente el argumento de que se debe considerar la liberación de las partículas y la condición de elemento aleante.

Por su parte, Zhu, Nie, et al., (2020) al aplicar separación magnética determinaron que para la fracción fina la recuperación es del orden de 11% de hierro y aumenta ligeramente con la intensidad del campo, por lo que es posible separar a intensidad más baja. Para el caso de la fracción gruesa se obtiene una recuperación en el concentrado de 90.44% de hierro con ley de 8.17%, lo que se atribuye a que la mayoría del hierro está contenido en la fracción fina.

c) Clasificación por Densidad

Este método de separación, también conocido como separación por gravedad, se sustenta en la diferencia de densidad entre los materiales metálicos, poliméricos y cerámicos presentes en las WPCB, es importante mencionar que resultan más económicos que los métodos magnéticos/electroestáticos. El Criterio de Concentración (CC) se expresa según la Ecuación 2.1:

$$CC = \frac{\rho_h - \rho_f}{\rho_l - \rho_f} \quad (2.1)$$

Donde ρ_h corresponde a la densidad del material pesado (heavy), ρ_f es la densidad del fluido que actúa como medio de separación y ρ_l es la densidad del material liviano (light). Entonces, si $CC \geq 2.5$ la separación por gravedad es relativamente fácil, si $2.5 <$

CC < 1.25 la eficacia de la separación por gravedad disminuye y si CC < 1, la separación por gravedad aumenta su dificultad, aunque puede ser posible bajo condiciones controladas (Kaya, 2019). Es posible dividir estos métodos en dos subsecciones, la separación húmeda y la separación en seco (aire), actualmente a nivel industrial este último método es el de mayor aplicación, ya que es eficiente y no genera contaminación secundaria. Respecto a la separación en medios húmedos, destaca la aplicación de hidrociclones, jigging hidráulico, sink-float y mesas vibratorias húmedas. Mientras que la separación mediante aire destaca jigging neumático, separador de lecho fluidizado (FBS) y separadores zig-zag.

- **Métodos húmedos**

En la Tabla 2.9 se presenta un resumen de algunos resultados al utilizar métodos húmedos de clasificación por densidad reportados en la literatura.

Tabla 2.9 Resultados obtenidos al utilizar métodos húmedos de clasificación por densidad reportados en la literatura.

Referencia	Metodología	Resultados principales
(Sun et al., 2011)	S → PIM → SF	R% metales 95% (ley de 97%) 70% Cu, 880 ppm Ag, 125 ppm Au
(Sarvar et al., 2015)	MM → JH	R% no poliméricos 94% 41% metales (R% 98%)
(He et al., 2015)	TI → LSCC	R% de metales > 93% en cada ct
(Burat & Özer, 2018)	TCR → M → ST	43%, 58% y 95% de metales según ct R% 95% Cu, 78% Au, 65% Ag R% 97% Au (28 ppm), Ag (1198 ppm) y Cu
(Tanısalı et al., 2020)	S → MM → ST	(56%) -4/+0.5 Resultados inferiores en ct inferior
(Zhu, Nie, et al., 2020)	S → ST → SM → ST (colas SM)	R% 74% Fe (ley 39%) y 82% Cu (ley 11%)
(Bilesan et al., 2021)	GSC→MM→SF	Eficiencia de separación 75% Au, 78% Pd, 64% Ag y 72% Cu

S = shredding, PIM = pirólisis inducida por microondas, SF = sink-float, MM = molienda de martillo, JH = jigging húmedo, TI = trituración por impacto, LSCC = lecho de separación de columna cónica, TCR = trituradora de corte rotativo, M = molienda, ST = shaking table, SM = separador magnético, GSC = guillotine shear cutter, ct = clase de tamaño.

En el trabajo de He et al., 2015 se desarrolló un equipo denominado lecho de separación de columna cónica (Fig. 2.6), el cual utiliza agua como medio y las partes corresponden a: 1 batidor; 2 lecho de separación; 3 distribuidor de agua; 4 bomba de agua; 5 salida de descarga; 6 tanque de agua de circulación; y 7 tela filtrante. Al aplicarlo con un caudal de descarga de agua de 5.5 m³/h, capacidad de alimentación de 250 g/min y un ángulo de inclinación de 35° obtuvieron 94.12%, 93.73% y 93.92% de contenido metálico, recuperación y eficiencia de separación, respectivamente.

Ventura et al., 2018 aplicaron una separación en mesa vibratoria húmeda a la fracción no magnética y determinaron que un ángulo de 3.5° y 10.7 L/min resultan en condiciones óptimas para la operación, en particular, el mayor flujo de agua provoca un aumento en la turbulencia, lo que facilita que las partículas de las WPBC (que tienen forma de láminas) superen la barrera energética de la tensión superficial del agua, permitiendo que estas se hundan. Mientras que a menor ángulo de inclinación se obtiene un mayor tiempo de residencia, lo que incrementa las probabilidades de separación.

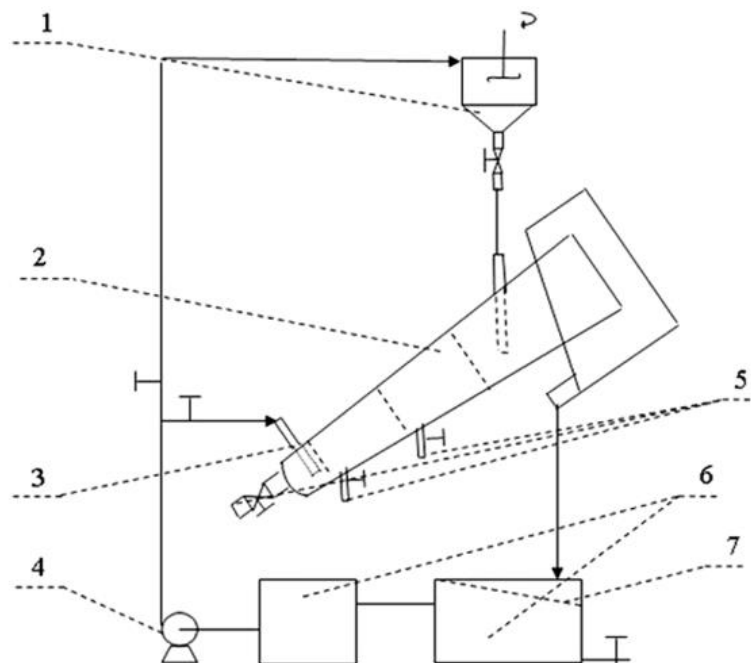


Fig. 2.6 Esquema de equipo de Lecho de separación de columna cónica (He et al., 2015).

- **Métodos secos**

En la Tabla 2.10 se presenta un resumen de algunos resultados reportados en la literatura al utilizar métodos secos de clasificación por densidad.

Tabla 2.10 Resultados obtenidos al utilizar métodos secos de clasificación por densidad reportados en la literatura.

Referencia	Metodología	Resultados principales
(Z. Wang et al., 2015)	MM → JN	Ley de metal de 45% (fracción pesada) y 14% (fracción liviana) 25% intensidad de vibración
(He et al., 2015)	TI → APAC	Eficiencia de separación de metales 92% (R% 96%)
(Yoo et al., 2009)	RTC → S → M → C Z-Z	R% de metales 93% en cada ct Leyes entre 45 – 58% (según ct)

MM = molienda de martillo, JN = jigging neumático, TI = trituración por impacto húmeda, APAC = active pulsing air classifier, RTC = reducción de tamaño por corte, S = shredding, M = molienda, C Z-Z = clasificador zig-zag, ct = clase de tamaño.

El jigging neumático, al igual que el húmedo, separa los materiales en función de su gravedad específica mediante la pulsación de un fluido a través de un lecho de materiales, donde en este caso el fluido es aire. Z. Wang et al., (2015) llevaron a cabo la separación en dos condiciones: variando la intensidad de vibración de 30 a 25% y abertura de la fracción pesada/inferior a 20 mm y 15 mm, obteniendo una eficiencia de la concentración de metales mayor en la condición 2, lo que se debe a su mayor tiempo de retención en el jig.

He et al., 2015 aplicaron un clasificador de aire (active pulsing air classifier), donde el flujo de aire pulsante activo es producido por un generador de aire pulsante, el cual incluye una válvula pulsante, un electromotor y un transductor, este último es el responsable de ajustar la frecuencia del aire pulsante. Con condiciones de velocidad de flujo de aire de 2.90 m/s y frecuencia de pulsación de 2.33 Hz obtuvieron una eficiencia de separación de 92.43% y una recuperación de metales de 96.2%.

d) Clasificación Electroestática

Los separadores electroestáticos se fundamentan en las propiedades conductivas de los materiales, por lo que permite separar materiales no conductores de conductores.

En el caso de WPCB es esperable el éxito del separador electroestático de corona, debido a la diferencia en la conductividad eléctrica de los metales y no metales presentes (Veit et al., 2005). En la Tabla 2.11 se presenta un resumen de algunos resultados reportados en la literatura al utilizar métodos de clasificación electroestática.

Tabla 2.11 Resultados obtenidos al utilizar métodos de clasificación electroestática reportados en la literatura.

Referencia	Metodología	Resultados principales
(Zhao et al., 2004)	S → MM → SE	R% Cu > 97% en ct superiores, con baja ley R% Cu < 45% en ct inferiores, con ley > 90%
(Veit et al., 2005)	RTC → DMS → SE	Ley Cu 50% en WPCB + EC y 46% en EC
(C. Guo et al., 2011)	RTC → S → M → SE	Contenido metálico entre 84 y 99.99% (según ct) Contenido Cu entre 50 y 73% (según ct)

RTC = reducción de tamaño por corte, DMS = dry magnetic separator, SE = separador electroestático, S = shredding, M = molienda, MM = molienda de martillo, ct = clase de tamaño.

Zhao et al., (2004) utilizaron un separador electroestático de corona (alta tensión) para clasificar las clases de tamaño. Los resultados principales se resumen en la Tabla 2.12, donde se aprecia una alta recuperación y ley de cobre para las fracciones +0.3 mm, mientras que hay pérdidas considerables en las fracción -0.3 mm.

Tabla 2.12 Recuperación y ley de cobre según la clase de tamaño utilizando separador de corona electroestático.

Clase de tamaño, mm	Recuperación, %	Ley, %
+0.5 -1.0	97.65	53.75
+0.3 -0.5	97.88	71.61
+0.15 -0.3	43.78	90.62
+0.075 -0.15	37.57	90.90

Veit et al., (2005) procesaron WPCB y una mezcla de WPCB + EC, luego de aplicar separación magnética, procesaron la fracción no magnética en un separador electroestático de corona, obteniendo concentrados con leyes de cobre superiores a 33% en todas las clases de tamaño tanto para las WPCB (43% en promedio) y EC (46% en promedio), alcanzando el 60% en la clase de tamaño +0.50 a -1.00 mm de EC, lo que puede estar relacionado con la liberación de esta clase de tamaño. Sin embargo,

la ley de cobre supera el 6% en las clases de tamaño intermedias para la fracción no conductiva, superando el 12% en la clase +0.50 a -1.00 mm para el caso de WPCB, la cual representa un 46.83% de la masa total de la muestra de WPCB y el cobre es un elemento que se busca recuperar y concentrar en la etapa de separación electroestática.

Guo et al., (2011) al aplicar sorting electroestático obtuvieron un mayor contenido metálico y contenido de cobre en las clases de tamaño inferiores, dado que a menor tamaño de partícula aumenta la liberación y, por lo tanto, se recupera más metal de interés en la fracción conductora de forma selectiva, sin desmedro del contenido metálico. También observaron que para alcanzar mayores recuperaciones se debe aplicar un mayor voltaje, pero disminuye el contenido metálico debido a que las partículas se encuentran asociadas con polímeros o cerámicos.

Xue et al., (2013) realizaron una revisión del estado del arte, reforzando que la aplicación del separador electroestático de corona es el equipo clásico para la clasificación de metales conductores a partir de WPBC, indicando además los dos tipos de mecanismo de carga (corona e inducción). Un aporte destacable es el enfoque en el modelamiento matemático del diseño experimental, donde se consideraron seis parámetros como factor notable: U (kV), tensión aplicada; n (rpm), velocidad del rodillo; α ($^{\circ}$) y $s1$ (mm), posición del electrodo corona; θ ($^{\circ}$) y $s2$ (mm), posición del electrodo electrostático.

J. Li et al., (2014) reiteraron el uso de la separación electrostática de corona en procesamiento a nivel industrial y presentan un estudio sistemático de monitoreo en tiempo real, mediante la creación de un programa de instrumentación virtual. Lo anterior permite muestrear y analizar los aumentos del producto intermedio (mezcla de fracción conductora y no conductora) para optimizar el control de procesos, pues esta fracción se debe minimizar ya que si aumenta se traduce en una menor eficiencia de separación.

G. Zhang et al., (2017) estudiaron la separación de la fracción no metálica en una fracción orgánica y otra inorgánica mediante un separador triboeléctrico. Los mejores resultados se obtienen incorporando un pretratamiento de clasificación por clases de tamaño y separación magnética, para luego aplicar la separación triboeléctrica, alcanzando una recuperación de la fracción orgánica de 35.36%.

Hamerski et al., (2019) presentaron una optimización de un separador electroestático de corona basándose en un análisis similar reportado por Xue et al., (2013), donde se logra optimizar la concentración de cobre en el producto de la separación, mediante la variación del ángulo del electrodo de corona (α) y su distancia (d_1), el ángulo del electrodo electroestático (θ) y su distancia (d_2), la tensión aplicada (U) y la velocidad del rodillo (n). La optimización logró un incremento de la concentración de cobre en un 31%. Como observación, no utilizan WPCB reales, sino que una mezcla sintética de 75% en peso fibra de vidrio y resina epoxi, mientras que el 25% restante corresponde a cobre.

Es importante destacar que la separación electroestática se ve afectada por la humedad y por el tamaño de partícula. Cuando la humedad supera el 70% la eficiencia de separación se puede reducir de 98.5% a valores cercanos a 80%, mientras que la eficiencia del equipo aumenta. Un complemento o una alternativa a este método es la utilización de un separador de corrientes de Foucault (Z. Huang et al., 2021).

e) Clasificación por Flotación

La flotación corresponde a un proceso de separación fisicoquímico, basado en la interacción entre burbujas y partículas que mediante la condición natural o modificada de sus propiedades superficiales dan lugar al agregado partícula-burbuja en un medio acuoso que generalmente corresponde a agua. Las partículas se definen como hidrófobas o flotables si se adhieren a las burbujas e hidrófilas si permanecen en el agua. Es posible que una partícula naturalmente hidrófila se vuelva flotable mediante la aplicación de reactivos que permitan la colección, por lo que se pueden transportar selectivamente a la zona de espuma y formar parte de la corriente de concentrado. Se

aplica mayoritariamente en el procesamiento de minerales como principal método de concentración, aunque también tiene aplicaciones en limpieza de aguas residuales de grasas, aceites, partículas en suspensión, refinерías y hornos de fundición, además de la remoción de tinta y sustancias pegajosas (Yianatos & Vinnett, 2015). Las investigaciones en la recuperación de elementos de interés metalúrgico a partir de WPCB no han quedado exentas y existen aplicaciones recientes de flotación inversa, es decir, la cola es el producto final, lo cual tiene bastante sentido pues los metales ya sea puros o en aleaciones tienen una alta densidad en comparación con la fracción no metálica.

Zhu, Nie, Zhang, Lyu, Qiu, et al., (2019) desarrollaron un colector ecológico a partir de aceite reutilizado y una reacción de saponificación, el cual lo aplicaron en un sistema de flotación batch, cuya alimentación corresponde a la clase de tamaño +0.5 a -1.0 mm de WPBC previamente trituradas. La recuperación de cobre es superior a 90% si se opera en pH 2 o 12 pero se pierde selectividad (disminuye mucho la ley), mientras que la ley de cobre en el concentrado se maximiza a dosificaciones entre 3-5 kg/ton de colector y entre pH 4 a 8, lo cual tiene sentido ya que, a mayor dosificación de colector, aumenta la probabilidad formar el agregado partícula-burbuja entre la fracción no metálica y el aire, por lo tanto, en las colas se reporta el cobre con menos contaminantes. A modo de recordatorio, como regla general, a medida que aumenta la ley disminuye la recuperación. La mejor respuesta, acorde a los autores, se logró con una dosificación de colector de 3 kg/ton, alcanzando una recuperación de cobre de 47%, recuperación másica de 22% y una ley de cobre de 66% en peso. Luego, en una siguiente publicación, Zhu et al., (2019) propusieron un pretratamiento de molienda mecánica a la clase de tamaño +0.5 a -1.0 mm de WPBC (similar a lo que hacemos en las plantas concentradoras de minerales sulfurados de cobre) posterior a la reducción de tamaño (molino de martillo y trituradora de corte/cizalle) con el objetivo de liberar las partículas, ya que según análisis termogravimétricos demostraron que las partículas poseen capas de materiales orgánicos, lo que aumenta la hidrofobicidad de las partículas, por lo que se puede reportar cobre en el concentrado y la idea es que se reporte en las colas

(flotación reversa). El mejor resultado acorde a los autores es una recuperación de 71.5% y una ley de 79.1% de cobre cuando el tiempo de molienda es de 3 minutos.

Posteriormente, en 2020, publicaron tres investigaciones. La primera (Zhu, Zhang, Zhang, et al., 2020) consiste en un estudio cinético de la flotación inversa tanto de la fracción metálica como de la no metálica, incluyendo carga de burbuja, velocidad de ascenso de las burbujas, colisión y rompimiento del agregado partícula-burbuja. Los resultados principales corresponden a una óptima relación volumen burbuja:volumen partícula en el rango de 1.5 a 8.0, la velocidad final de las burbujas se puede ajustar con gran precisión a modelos existentes (Clift y Schiller-Naumman), la probabilidad de colisión disminuye para la fracción metálica debido a su mayor velocidad de sedimentación (alta densidad) y la probabilidad de rompimiento del agregado partícula-burbuja es mayor para la fracción metálica. Un tópico que los autores podrían haber analizado y que surge bajo el mismo argumento de la mayor densidad, es que una vez ocurra la colisión burbuja-partícula se necesita un tiempo de inducción para que ocurra la adhesión y al tener una alta densidad este tiempo de inducción es menor, pues la partícula es capaz de romper las líneas de flujo, pero también presenta una alta velocidad de sedimentación, por lo tanto, disminuye la probabilidad de adhesión. Los resultados principales indican que con una dosificación de colector de 3 y 5 kg/ton se recupera más del 90% de silicio en el concentrado, mientras que en las colas se recupera el 42.61% y 55.64%, respectivamente.

La segunda investigación (Zhu, Zhang, Nie, et al., 2020), se enfoca en la fracción más fina, es decir, la -0.5 mm, ya que en las investigaciones anteriores se utilizaba la clase de tamaño +0.5 a -1.0 mm de WPBC. El análisis es similar a los anteriores, se facilita la hidrofobicidad de la fibra de vidrio por el contenido de orgánico y se reporta en el concentrado, mientras que la fracción metálica se reporta en las colas, a medida que aumenta la dosificación de colector la recuperación de la fracción no metálica aumenta y la recuperación de cobre disminuye, pues se arrastran partículas al concentrado que no están 100% liberadas. No reportan un resultado recomendado, sin embargo, se infiere que la adecuada relación entre recuperación (~66%) y ley de cobre (~35%) se logra a los 3 kg/ton. Luego, en la tercera investigación (Zhu et al., 2020) expandieron el

análisis global de la fracción -1 mm, evaluando las clases de tamaño de +0.25 a -1 mm, de +0.074 a -0.25 mm y -0.074 mm. Los resultados principales son una mayor sensibilidad al colector en las clases de tamaño más finas, obteniendo recuperaciones de silicio de 59.80%, 95.69% y 95.59% a dosificación de 4 kg/ton, sin embargo, el cobre también se reporta en el concentrado al no estar 100% liberado, por lo que se pierde más cobre a medida que se recupera más silicio. Como observación, el silicio es el elemento principal de la fibra de vidrio, como se indicó en la revisión del estado del arte de la composición de las WPCB. Finalmente, en 2021, proponen un método para producir nanopartículas de cobre a partir de los resultados de sus investigaciones de flotación (Zhu et al., 2021).

Para finalizar esta sección de sorting, en la Tabla 2.13 se presenta un análisis FODA de los métodos de clasificación estudiados previamente.

Tabla 2.13 Aspectos clave de los métodos de separación. Adaptado de (Lahtela & Kärki, 2018).

Método de separación	Fortalezas y Oportunidades	Debilidades y Amenazas
Manual	Simplicidad Es posible separar en muchas fracciones Facilidad para organizar	Baja productividad Alto costo debido a la mano de obra
Cribado	Simplicidad Bajo costo Posibilidad de ajuste	Solo depende del tamaño de partícula
Magnética (seca)	Eficiente Método confiable	Necesidad de magnetismo
Magnética (líquida)	Bajo tiempo de procesamiento Sin limitación de tamaño	Necesidad de un medio
Gravedad (aire)	Simplicidad Fácil de automatizar Flexible	Amplia diferencia de densidades Pérdida de valioso en polvo Proceso lento
Gravedad (sink-float)	Tecnología simple Limpieza paralela	Necesidad de un medio Agua como desecho Diferencia de densidades
Flotación	Diferencia de densidades Hidrofobicidad natural de FNM	Puede requerir pretratamiento Selectividad Agua de procesos contaminada Selectividad
Electroestático	Bajo costo Eficiente Método confiable Posibilidad de ajuste	Muchas repeticiones Selectividad Pueden variar las propiedades Sensible a la humedad ambiente

Cabe destacar que estos métodos no son excluyentes entre sí, sino que durante el procesamiento de las WPCB pueden utilizarse en conjunto para lograr mejores resultados. Por ejemplo, Stokkermill Recycling Machinery (2019) presenta una línea de sorting basada en una trituración, seguido de molienda, separación magnética, separación electroestática y separación por clases de tamaño (Fig. 2.7). Lo anterior, permite obtener corrientes de metales magnéticos, mix (metales, trazas de polímeros y cerámicos) en conjunto con metales preciosos, aluminio, cobre y finalmente polímeros/cerámicos reportados como fracciones “inertes” en el proceso. También pueden ser aplicadas otras configuraciones, por ejemplo, agregar una separación por corrientes de Foucault previo a la separación electroestática.

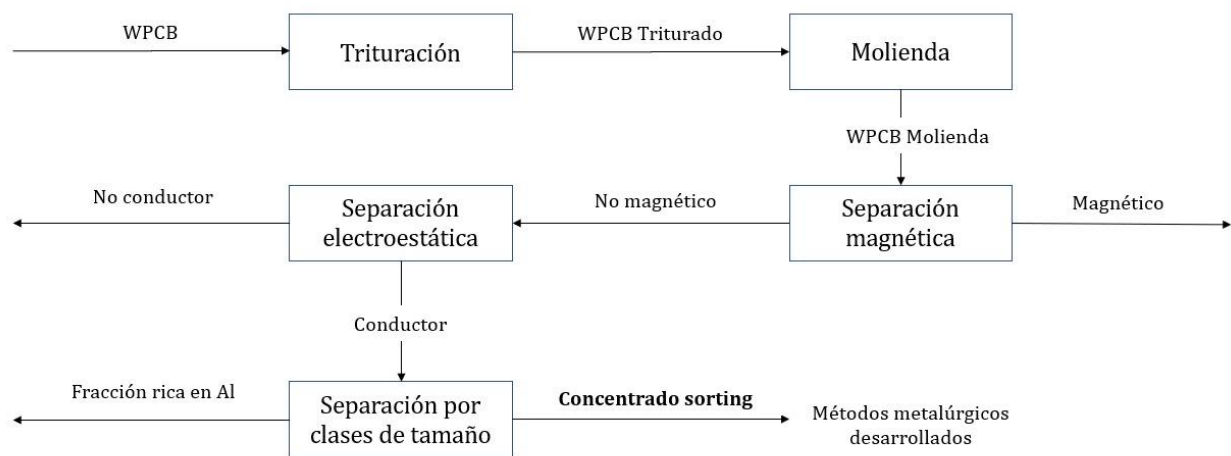


Fig. 2.7 Proceso de sorting industrial. Elaboración propia a partir de Stokkermill - Recycling Machinery.

Tecnología Pirometalúrgica

La vía pirometalúrgica resulta ser la con mayor predominancia en la industria, siendo la técnica tradicional por excelencia, donde más del 70% de residuos de WPCB son tratados en fundiciones en vez de procesarse mecánicamente (Hsu et al., 2019). Destacan las plantas de Aurubis (Alemania, Bélgica y Bulgaria) con capacidad de 700000 toneladas al año, Boliden (Suecia) con 200000 toneladas al año, Dowa (Japón), Glencore (Canadá) con 840000 toneladas al año y Umicore (Bélgica) que cuenta con una capacidad de 500000 toneladas al año. Lo anterior incluye todo tipo de WEEE (Rocchetti et al., 2018).

La tecnología pirometalúrgica desarrollada a la fecha se puede dividir en cinco aristas. La primera corresponde al pretratamiento, que abarca el desmontaje y procesos de reducción de tamaño, aunque en plantas pirometalúrgicas como la de Umicore no se realiza desmontaje, por lo cual las técnicas de alta temperatura son aplicadas de forma directa (Rocchetti et al., 2018). Posterior al pretratamiento, se presentan opciones de técnicas de procesamiento a alta temperatura. Los procesos de fundición de cobre se pueden clasificar como fundición en baño o flash. En la fundición en baño, la fundición y conversión se producen predominantemente en un baño líquido o fundido, y el concentrado entra en contacto con la escoria líquida y la mata. La mata se convierte mediante aire que se inyecta dentro o encima del baño fundido. En la fundición flash el concentrado se dispersa en una corriente de aire y se produce la fusión y conversión mientras el concentrado está suspendido en la corriente de aire. Los mismos principios son aplicados en el reciclaje de WPCB (Ramanayaka et al., 2019).

Una de las técnicas más implementadas por su simpleza, bajo costo en comparación y eficacia, corresponde a la incineración. Consiste en adicionar las WPCB en un horno en condiciones aeróbicas a alta temperatura (superior a 1000 °C para minimizar la formación de dioxinas), provocando la descomposición de componentes orgánicos y fundiendo los componentes metálicos de interés. Es posible reciclar la fibra de vidrio y óxidos metálicos en procesos alternativos.

Por otro lado, la técnica denominada pirólisis corresponde a la descomposición termoquímica de resinas orgánicas, con el objetivo de generar compuestos de bajo peso molecular en presencia de gases inertes o en ausencia de oxígeno, lo cual ocurre entre 350 a 900 °C. En la pirólisis se reduce la formación de dioxinas al realizarse en ausencia de oxígeno, mientras que la fibra de vidrio y los metales de interés se reportan como residuos de la etapa, ya que el producto corresponde a aceite de pirólisis (altas concentraciones de fenol y derivados, por lo que puede utilizarse para fabricar resina fenólica). En cuarto lugar, tenemos la técnica mediante plasma, la cual implica la descomposición de la materia orgánica en gases, sumado a la fusión de las fibras de vidrio, que forman un cuerpo vítreo en hornos a alta temperatura. Para lo descrito anteriormente es necesario utilizar arco de plasma de alta eficiencia y el procedimiento

consiste en adicionar WPCB en una cámara de reacción de plasma, donde son fundidos e incinerados por tres corrientes de plasma (variable según diseño), generando gases que son liberados a la atmósfera, metales y escoria que pueden ser reciclados.

Finalmente, la técnica de sales fundidas implica la utilización de una sal fundida inerte y estable como conductor de calor, para separar metal líquido o en estado sólido en un ambiente de alta temperatura, lo que permite remover la fibra de vidrio y los componentes de resina de las WPCB sin oxidar los metales valiosos (H. Wang et al., 2017). En la Fig. 2.8 se presenta un proceso pirometalúrgico para el reciclaje de cobre a partir de WPCB.

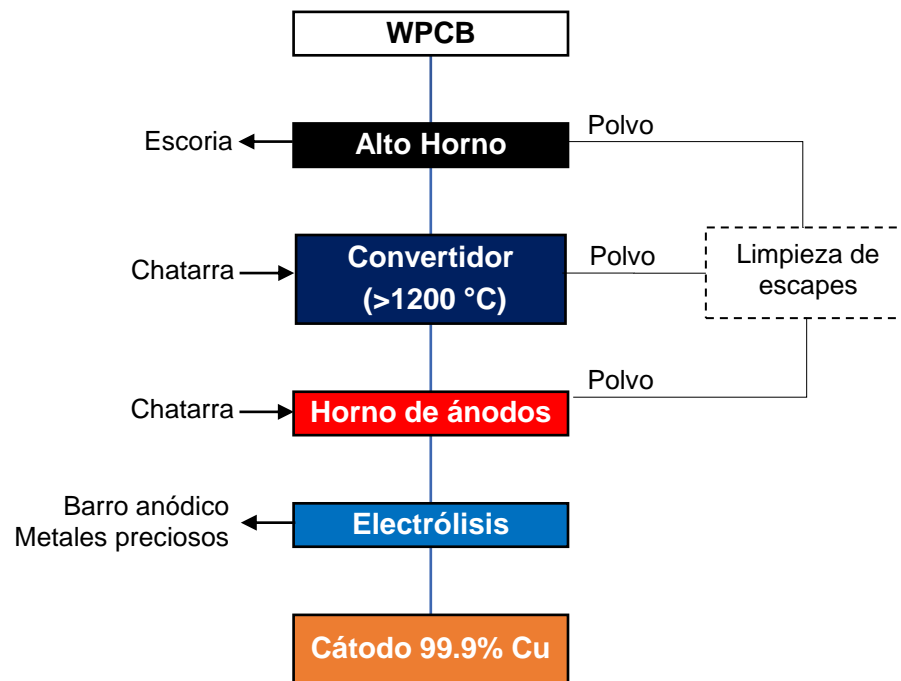


Fig. 2.8 Diagrama esquemático del reciclaje de cobre desde WPCB mediante procesamiento pirometalúrgico (adaptado de Hsu et al. 2019)).

La principal desventaja de esta tecnología radica en, además de la polución por partículas $PM_{2.5}$ y PM_{10} , la formación de dioxinas y furanos, que han sido caracterizados en la incineración de WPBC como dibenzo-para dioxinas, dibenzo-furanos polibromados (PBDD/Fs) y dibenzo-furanos policlorados (PCDD/Fs) (Duan et al., 2011), junto con hidrocarburos policíclicos aromáticos (PAH) (Thakur & Kumar, 2020). Es

importante destacar que las dibenzo-para dioxinas policloradas y los PCDD/Fs, comúnmente denominados dioxinas, son un grupo de sustancias químicas semivolátiles, hidrófobas y tóxicas, fueron incluidos en el primer grupo de contaminantes, junto con otros diez compuestos por el Convenio de Estocolmo. Las dioxinas en el medio ambiente se caracterizan por una alta estabilidad química, capacidad de transporte de largo alcance, baja solubilidad en agua y enriquecimiento en la cadena alimentaria. Son dañinos para los sistemas nervioso, endocrino y reproductivo, y son inmunosupresores. Además, son teratogénicos, mutagénicos y cancerígenos. Investigaciones recientes en múltiples zonas de China demuestran que los niveles de PCDD/Fs son elevados en varias zonas contaminadas donde se reciclan desechos electrónicos y se producen químicos (Lei et al., 2020).

Por otro lado, es importante destacar que existe investigación aplicada para disminuir o evitar la emisión de estos compuestos (Cayumil et al., 2014, 2016, 2018; Khanna et al., 2014; Sahajwalla et al., 2015; Saini et al., 2017).

Tecnología Hidrometalúrgica

La hidrometalurgia corresponde a una rama fundamental de la metalurgia. En esta tecnología los metales de los desechos electrónicos se someten a un proceso de disolución/lixiviación (posterior al pretratamiento) en medio alcalino o ácido, los últimos generalmente corresponden a ácidos inorgánicos o sales, aunque recientes investigaciones con foco en procesos “verdes” utilizan ácidos orgánicos. Luego, se llevan a cabo procesos de concentración, separación y purificación mediante distintos métodos, destacando la extracción por solventes en el caso del cobre. Finalmente, se realiza un proceso de recuperación, el más común corresponde a la electro-obtención, debido a que es atractivo desde el punto de vista económico, ambiental, pureza del metal depositado y control industrial (Birloaga Vegliò, 2018; Sethurajan et al., 2019; Wu et al., 2017; Xu et al., 2016). Esto se puede ejemplificar en el esquema de la Fig. 2.9.

En primer lugar, se debe realizar un pretratamiento con el objetivo de reducir el tamaño de partícula y liberar el material a lixiviar, pues como regla general, la eficiencia del

proceso de lixiviación aumenta a medida que hay mayor superficie de material de interés expuesto, ya que se maximiza el contacto con la solución lixivante.

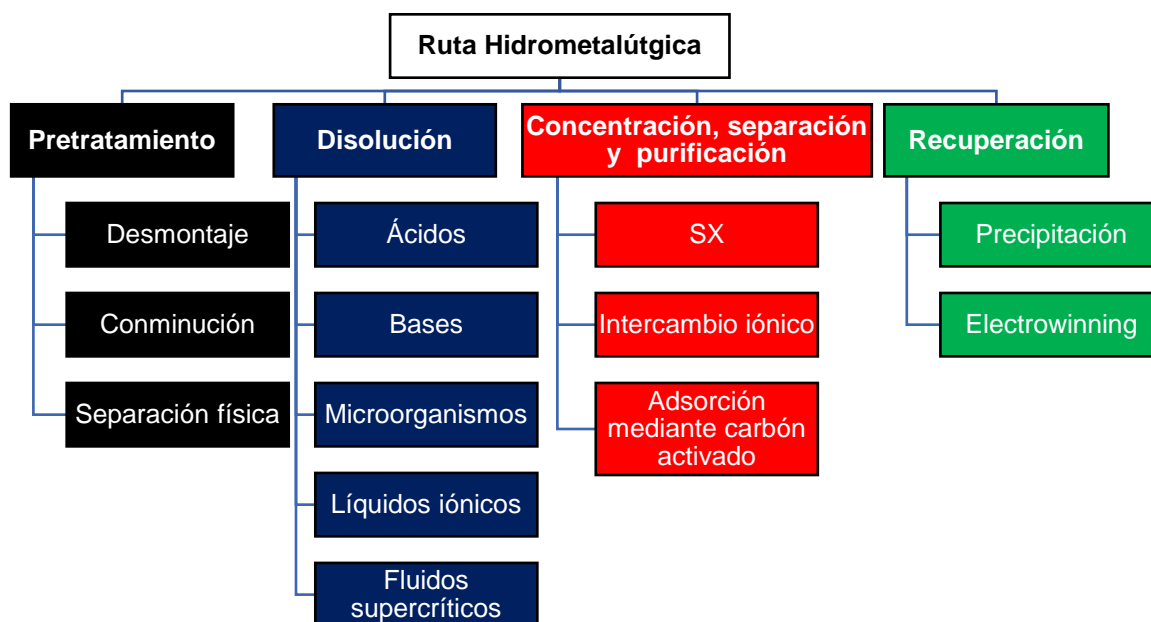


Fig. 2.9 Ruta hidrometalúrgica para el procesamiento de WPCB.

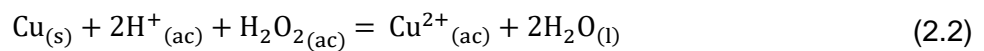
Luego, la disolución/lixiviación puede llevarse a cabo con distintos métodos. Algunos autores dividen la lixiviación en lixiviación química, mediante la utilización de reactivos químicos tales como ácidos orgánicos/inorgánicos, bases, sales, entre otros, y biolixiviación cuando se utilizan microorganismos. Por otro lado, se tiene la disolución mediante líquidos iónicos y fluidos supercríticos. Estas tres últimas clasificaciones se agrupan dentro de lo que se denomina “tecnologías emergentes”. Las lixivitaciones químicas más comunes que podemos observar en los procesos de recuperación de metales nobles como la plata y el oro a partir de WPBC corresponden a aquellas que utilizan reactivos como el cianuro, agua regia ($\text{HCl} + \text{HNO}_3$), halógenos, tiourea y tiosulfato, donde la inclinación de la balanza se ha desplazado hacia la utilización de tiourea (Wu et al., 2017). Los aspectos específicos para la recuperación del cobre serán abordados en el siguiente título.

Recuperación de cobre mediante tecnología Hidrometalúrgica

La ruta tradicional hidrometalúrgica para la recuperación de cobre se compone de Lixiviación (LX), Extracción por Solventes (SX) y Electro-obtención (EW). Donde la matriz corresponde a sulfato, preparada a partir de ácido sulfúrico.

Lixiviación

Los mismos principios de lixiviación de minerales han sido aplicados a la lixiviación de WPCB. Oh et al., (2012) elaboraron una propuesta de proceso para recuperar distintos metales mediante lixivitaciones selectivas consecutivas a partir de PC-WPCB. En primer lugar, reducción de tamaño mediante triturador de corte en un circuito cerrado con un harnero de 1 mm, seguido de separación electrostática y luego separación magnética. La fracción no magnética alimenta una etapa de lixiviación agitada mediante ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno, para luego dar paso a extracción por solventes y finalmente a electro-obtención. Los resultados relevantes son una extracción de 100% de cobre en lixiviación, mediante una solución lixivante de 2 M de ácido sulfúrico, 0.2 M peróxido de hidrógeno, a 85 °C por 8 horas y a una razón de 10 g de WPBC cada 1 L de solución lixivante. La reacción ácida-oxidativa que da cuenta de la lixiviación se muestra a continuación:



Silvas et al., (2015) plantearon una línea de proceso hidrometalúrgico para extraer cobre, compuesto de reducción de tamaño por molino de martillos y triturador de cuchillos, seguido de una separación magnética seca, obteniendo una fracción no magnética que alimenta dos etapas de lixiviación agitada que son secuenciales. La primera llevada a cabo únicamente con ácido sulfúrico 1 M a una razón de 160 g de WPCB cada 1.6 L de solución por 4 horas a 75 °C. Mientras que la segunda se lleva a cabo bajo la misma condición anterior, pero agregando 30 mL de peróxido de hidrógeno cada 1 hora (240 mL en total), aunque no especifican la pureza del peróxido de hidrógeno. La primera lixiviación logra extraer 90% de aluminio, 8.6% de estaño y 40%

de cinc, pero 0% de cobre. Mientras que en la segunda lixiviación se logra una extracción de 100% de cobre, lo que arroja una recuperación global de 98.46% considerando la línea de proceso completa. No presentan las reacciones de disolución, sin embargo, fundamentan con que el peróxido de hidrógeno actúa como oxidante en medio ácido según:

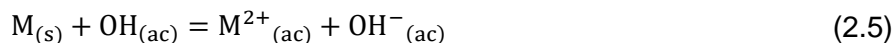
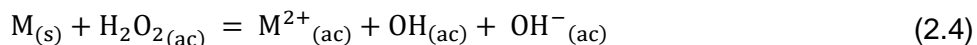


Es importante destacar que los autores consideran al peróxido de hidrógeno como un oxidante eco-amigable o verde, basándose en que su descomposición genera agua líquida y oxígeno. En esa misma línea, se han investigado procesos de lixiviación con sales y ácidos orgánicos, pues existen antecedentes de lixiviación de óxidos de cobre con la utilización de ácido cítrico (Habbache et al., 2009; Segura-Bailón and Lapidus, 2021; Shabani et al., 2012).

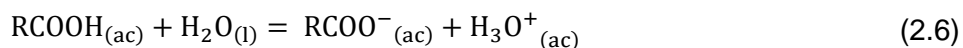
Jadhav et al., (2016) estudiaron la lixiviación de PC-WPCB con una solución lixivante de ácido cítrico y peróxido de hidrógeno. En primer lugar, retiraron todos los EC incluyendo RAM, plásticos, entre otros. Luego cortaron en trozos de 4x4 cm y realizaron una lixiviación de la aleación de soldadura Pb-Sn con 10 M de NaOH como pretratamiento, posteriormente llevaron a cabo lixivaciones entre 1.45 a 7.28% de peróxido de hidrógeno a 1 M de ácido cítrico, 5.83% de peróxido de hidrógeno y concentraciones de ácido cítrico entre 0.5 a 2.0 M, luego a 5.83% de peróxido de hidrógeno y 0.5 M de ácido cítrico variando la agitación, finalmente evaluaron la temperatura entre 30 a 60 °C. Todos los experimentos fueron realizados durante 4 horas y a 30 °C, a excepción del último donde variaron la temperatura. Los resultados destacados, corresponden a la definición de una condición óptima para el sistema a 5.83% de peróxido de hidrógeno y 0.5 M de ácido cítrico a 30 °C (100% de extracción para todos los metales), pues a mayores temperaturas la reacción se vuelve muy agresiva por motivos desconocidos para los autores. Además, identificaron que no hay un efecto significativo en la variación de la agitación y que se requiere de la adición de peróxido de hidrógeno como agente oxidante para llevar a cabo la disolución de los

metales. No estudian la cinética de lixiviación y no indican la razón sólido:líquido. Respecto a la justificación de la reacción, proponen los siguientes mecanismos:

En primer lugar, mencionan un mecanismo general para la oxidación de metales en presencia de peróxido de hidrógeno según:



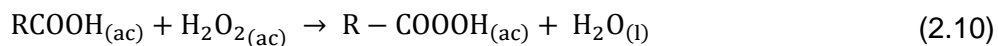
Luego, indican que hay evidencias de que los ácidos orgánicos pueden disolver metales mediante mecanismos de acidificación (donación de protones) y acomplejamiento (formación de complejos) según:



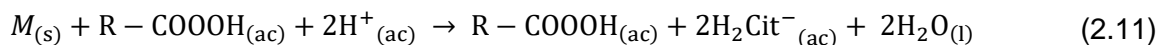
Además, señalan que la reducción de protones genera hidrógeno y oxida el metal:



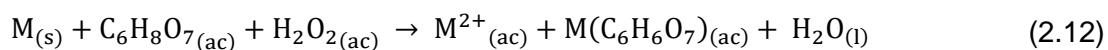
Por otro lado, se plantea la hipótesis de que puede ocurrir la formación de ácido peroxi-carboxílico:



Este ácido puede oxidar el metal, pues cada grupo peroxi-carboxilo consume dos electrones:

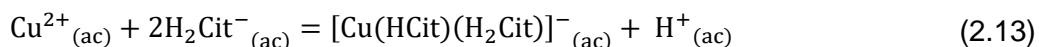


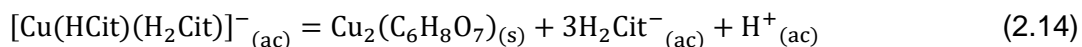
Finalmente, indican otro posible mecanismo acorde a una reacción general:



Estos mecanismos propuestos son interesantes, sin embargo, no se muestra un análisis termodinámico para justificar su posible ocurrencia.

Sumado a lo anterior, Valix et al., (2017) estudiaron la descomposición de la resina epoxi contenida en el sistema de refuerzo (con fibra de vidrio) más común utilizado en la industria de fabricación de PCB (FR-4) y cómo afecta la lixiviación de cobre. Para ello, utilizaron resina epoxi y gránulos de cobre puro 1:1 en peso, lixivando con soluciones de ácido cítrico a pH 1.8, entre 30-90 °C, a una razón sólido:líquido de entre 10 a 100 g:1 L, sometido a agitación mecánica de 1000 rpm por 24 horas. Los resultados principales indican la formación de un precipitado, donde mediante MEB determinaron una morfología prismática y se identificó por DRX como citrato de cobre que no es consistente con la información termodinámica de la formación de complejos solubles del tipo cobre-citrato. Los autores asociaron la formación de este precipitado a un incremento del pH de 1.8 a 4.88 y luego una leve caída en el pH, lo que ocurre a partir de razón sólido:líquido de 20 g:1 L y mencionan que aunque el pH alcance 4.88 los complejos de cobre-citrato son estables hasta pH 11, además, lograron una concentración de 0.5 g/L de cobre, aún debajo del valor de solubilidad para la precipitación de citrato de cobre en solución ácida (250 g/L en HCl a 10%), por lo tanto, es una solución no saturada y que debiese ser estable termodinámicamente. Sumado a lo anterior, mediante FTIR identificaron degradación de la resina epoxi, implicando una carga superficial neta negativa, lo que podría favorecer la adsorción de iones cúpricos y complejos cobre-citrato cargados positivamente en la superficie de la resina degradada, dando paso a la precipitación. Finalmente, para explicar el aumento de pH, se basaron en la degradación de la resina, la cual se lleva a cabo por un proceso de despolimerización inducida por el ácido cítrico, lo que implica la ruptura de su monómero bisfenol y de los agentes de curado (amina) en la resina epoxi. Lo anterior provoca la liberación de compuestos de amina en la solución y aumenta su alcalinidad. Para explicar la caída del pH cuando se forma el precipitado proponen que ocurre por las reacciones de formación de citrato de cobre, las cuales liberan protones al sistema:





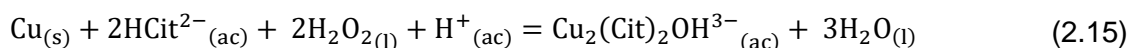
Estos mecanismos son basados en literatura externa a la investigación y no se identifica ocurrencia mediante análisis termodinámico.

Torres & Lapidus (2016) evaluaron distintas lixiviaciones de cobre con el objetivo de generar un pretratamiento que maximice la recuperación de oro mediante lixiviación por tiourea a partir de WPBC. En primer lugar, retiraron manualmente lo que pareciera ser las memorias RAM de una WPCB (inferido a partir de fotografías), luego realizaron reducción de tamaño y clasificación por clases de tamaño. La clase +500 μm con una ley de 94.0% de cobre alimenta distintas etapas lixiviación agitada que se llevan a cabo a 125 rpm, 25 °C, 20 g de EW-PCB cada 1 L de solución. En primer lugar, se evalúan lixiviaciones entre 0.5 M a 1.0 M de ácidos inorgánicos (HCl, HNO₃ y H₂SO₄) por 24 horas en presencia/ausencia de aire y ozono. En segundo lugar, se estudian lixiviaciones a 0.1 M de EDTA y también entre 0.1 a 1.5 M de citrato trisódico, ambas con adición de 0.1 M/h de peróxido de hidrógeno. El resultado destacado para los ácidos inorgánicos corresponde a una extracción cercana al 90% de cobre cuando se utiliza 0.5 M de HCl e inyección de aire (1 L/min) en un tiempo total de 6 horas. Mientras que para los compuestos orgánicos sobresale la utilización de 0.5 M de citrato trisódico y 0.1 M/h de peróxido de hidrógeno como agente oxidante, alcanzando una extracción de aproximadamente 75%. No presentan reacciones de disolución para los compuestos orgánicos, sin embargo, fundamentan su análisis en la construcción de diagramas de Pourbaix utilizando el software Hydra-Medusa y la base termodinámica del NIST.

En una siguiente investigación Torres & Lapidus (2016b) plantean un circuito de proceso hidrometalúrgico para extraer cobre y otros elementos a partir de EW-PCB, compuesto de reducción de tamaño y separación por clases de tamaño. La clase +500 μm con una ley de 94.0% de cobre alimenta una etapa de lixiviación agitada. La lixiviación agitada (125 rpm) se lleva a cabo con citrato trisódico 0.5 M y se adiciona 0.1 M/h de peróxido de hidrógeno 30% p/v, a una razón de 20 g de EW-PCB cada 1 L de solución durante 6 horas a 25 °C, además, se controla el pH en 4.5 con ácido sulfúrico. Finalmente, realizan electro-obtención directa del PLS, esta se llevó a cabo a

temperatura ambiente con un potencial de celda de 1.3 V utilizando un cátodo de titanio y un ánodo de grafito. Los resultados principales corresponden a una extracción de 72% de cobre aproximadamente y la generación de un cátodo de 77% cobre, 17% hierro y 6% plomo. No presentan las reacciones de disolución, sin embargo, fundamentan su análisis en la construcción de diagramas de Pourbaix utilizando el software Hydra-Medusa y la base termodinámica del NIST.

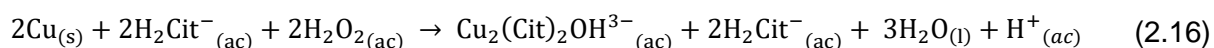
Luego, Torres et al., (2017) estudiaron el efecto de la temperatura en la lixiviación, basándose en el mismo sistema determinado en las investigaciones anteriores, es decir, 0.5 M de citrato trisódico, 0.1 M/h de peróxido de hidrógeno, pH de 4.5 y una razón sólido:líquido de 20 g:1 L. La mejor respuesta se obtiene a 30 °C, pues si bien a temperaturas mayores la tasa de disolución es mayor, en el tiempo se estabiliza, asociado posiblemente a una descomposición del citrato. Para esta investigación proponen la siguiente reacción que da cuenta de la lixiviación de cobre en presencia de peróxido de hidrógeno y ácido cítrico al pH y Eh estudiado:



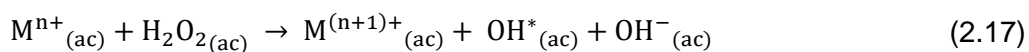
Como observación, la hipótesis de descomposición de citrato solo se menciona y no se ahonda en ella.

Posteriormente, Segura-Bailón & Lapidus (2021) presentan un nuevo sistema de lixiviación ácido cítrico-peróxido de hidrógeno-fosfato de amonio. La razón de la incorporación del fosfato de amonio se sustenta en desarrollar un proceso de lixiviación selectiva hacia el cobre, pues este compuesto cumple la función de inhibir la co-extracción del resto de metales base, lo cual se determina mediante un robusto análisis termodinámico de especiación en función del Eh y diagramas de Pourbaix para todas las especies. Similar a investigaciones anteriores, trabajan con EW-PCB con tamaño de partícula mayor a 500 µm, pero ahora aumentan las concentraciones de reactivos a 1.0 a 1.2 M de citrato trisódico, 0.2 M/h de peróxido de hidrógeno, mientras que adicionan 0.5 M de fosfato de amonio. Esta vez utilizan una razón sólido:líquido de 100 g:1 L, temperatura ambiente de 25 °C, agitación magnética de 600 rpm y operan a 4.5 pH por

un tiempo de 6 horas. Otra variante es que regulan el pH con ácido cítrico y ácido nítrico, lo que es congruente con las especies presentes en el sistema, pues en investigaciones anteriores regulaban con ácido sulfúrico. Los resultados relevantes desde el punto de vista de extracción son la formación de un PLS con 40 g/L, lo que se traduce en una extracción de 77% cuando no se controló el pH de la solución. El pH varió de 4.5 a 5.9 y el Eh disminuyó de 0.58 a 0.16 V, lo que es consistente con lo reportado por Valix et al., (2017), y para reutilizar la solución lixivante decidieron modificar el pH inicial a 4.0 y controlarlo. Para la solución a pH 4.0 se obtuvo un PLS de aproximadamente 33 g/L y en el reciclo del electrolito pobre a lixiviación obtuvieron un PLS con 36 g/L, dando cuenta que es posible reciclar el electrolito. Generaron un cátodo de cobre con 99.7% de pureza, debido a que la lixiviación de cinc y estaño no se inhibe por completo, por lo cual se reportó 0.1% y 0.2% en el cátodo, respectivamente. La reacción propuesta por las autoras que sustenta la lixiviación se muestra a continuación, con una energía libre de Gibbs de -102.7 kJ/mol, aunque no se condice con el aumento de pH en la solución ya que libera protones:



Para explicar el aumento de pH citan a Valix et al., (2017), es decir, lo asocian a una descomposición de la resina epoxi que implica liberación de aminas a la solución. Además, plantean la posibilidad, basadas en literatura, de que ocurra la siguiente reacción para los metales base:



Este proceso es prometedor, aunque de todas maneras se requiere una etapa intermedia para purificar, por ejemplo, se podría aplicar SX.

Los resultados destacados de lixiviación de cobre se muestran a continuación en la Tabla 2.14, es importante mencionar que existen más investigaciones donde utilizan agua regia o concentraciones de ácidos inorgánicos superiores a 1.5 M, por lo cual no son procesos fácilmente factibles y/o viables a nivel industrial.

Tabla 2.14 Comparación de procesos relevantes para la lixiviación de cobre a partir de WPCB.

Solución Lixivante	T °C	S/L, g/mL	t, h	Extracción, %	Agitación, rpm	Referencia
HCl 1.0 M	25	1:50	24	95	125	(Torres & Lapidus, 2016a)
HNO ₃ 1.0 M	25	1:50	24	91	125	(Torres & Lapidus, 2016a)
H ₂ SO ₄ 1.0 M	25	1:50	24	30	125	(Torres & Lapidus, 2016a)
Na ₃ Cit 1.0 M + H ₂ O ₂ 0.1 M/h	25	1:50	6	77	125	(Torres & Lapidus, 2016a)
HCl 0.5 M + aire 1 L/min	25	1:50	6	86	125	(Torres & Lapidus, 2016a)
Na ₃ Cit 0.5 M + H ₂ O ₂ 0.1 M/h	30	1:50	5	90	125	(Torres et al., 2017)
Na ₃ Cit 1.0 M + H ₂ O ₂ 0.1 M/h + (NH ₄) ₃ PO ₄ 0.5 M	25	1:10	6	>80	600	(Segura-Bailón & Lapidus, 2021)
100 ml con 15 wt.% H ₂ SO ₄ + 10 gpl Cu ⁺² + 10 ml de H ₂ O ₂ 30% p/v	21.7	1:10	4	97	Magnética	(Yang et al., 2011)
1.6 L H ₂ SO ₄ 1.0 M + H ₂ O ₂ 60 mL/h	75	1:10	4	100	Magnética	(Silvas et al., 2015)
H ₂ SO ₄ 2.0 M + H ₂ O ₂ 0.2 M	85	1:100	4	100	150	(Oh et al., 2012)

Extracción por Solventes

La extracción por solventes dentro de la ruta hidrometalúrgica convencional para la recuperación de cobre se divide en dos etapas:

La extracción, donde se contacta el PLS proveniente de lixiviación (fase acuosa) con la fase orgánica proveniente de re-extracción en distintas razones v/v de Acuoso:Orgánico (A:O). La fase orgánica, llamada orgánico descargado puesto que proviene de re-extracción donde fue descargado de los cationes de cobre, está compuesta generalmente de una mezcla de extractantes tipo quelantes (específicamente oximas) y diluyente (hidrocarburos) en una proporción típica de 20-80 %v/v. En esta etapa se busca captar selectivamente los cationes de cobre desde la fase acuosa a la orgánica, además, según la relación A:O utilizada es posible concentrar los cationes en un determinado volumen de fase orgánica. Los productos de esta etapa son el refino, que corresponde a la fase acuosa descargada de cationes de cobre que retorna como solución lixivante al proceso de lixiviación, y el orgánico cargado en cationes de cobre

que es transportado a la etapa de re-extracción. La eficiencia de extracción comúnmente es superior a 90% y se calcula de la siguiente manera:

$$E_{\text{Extracción}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{PLS}} - [\text{Cu}^{2+}]_{\text{refino}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{PLS}}} \quad (2.18)$$

Mientras que el balance de materia viene dado por:

$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{PLS}} \cdot V_A + [\text{Cu}^{2+}]_{\text{OD}} \cdot V_O = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{refino}} \cdot V_A + [\text{Cu}^{2+}]_{\text{OC}} \cdot V_O \quad (2.19)$$

En la re-extracción, en inglés denominada stripping, se contacta el orgánico cargado (proveniente de extracción) con el electrolito pobre (spent) proveniente del proceso de electro-obtención, donde los iones cúpricos se transfieren desde el orgánico cargado hacia el electrolito. Por lo tanto, el electrolito pobre pasa a llamarse electrolito rico y es transportado hacia la nave de EW, mientras que el orgánico cargado pasa a denominarse orgánico descargado y retorna a la etapa de extracción.

La eficiencia de re-extracción comúnmente es de 95% y se calcula de la siguiente manera:

$$E_{\text{Re-extracción}} = \frac{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{OC}} - [\text{Cu}^{2+}]_{\text{OD}}}{[\text{Cu}^{2+}]_{\text{OC}}} \quad (2.20)$$

Mientras que el balance de materia viene dado por:

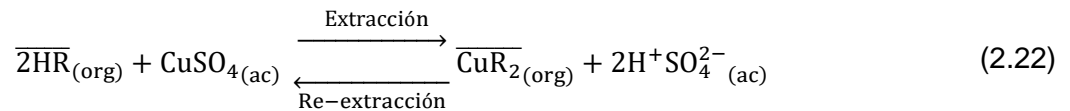
$$[\text{Cu}^{2+}]_{\text{EP}} \cdot V_A + [\text{Cu}^{2+}]_{\text{OC}} \cdot V_O = [\text{Cu}^{2+}]_{\text{ER}} \cdot V_A + [\text{Cu}^{2+}]_{\text{OD}} \cdot V_O \quad (2.21)$$

Notar que no es necesario identificar el volumen de PLS, refino, electrolito pobre y rico, pues es el mismo volumen de fase acuosa en la respectiva etapa. La misma lógica se extiende al volumen de la fase orgánica.

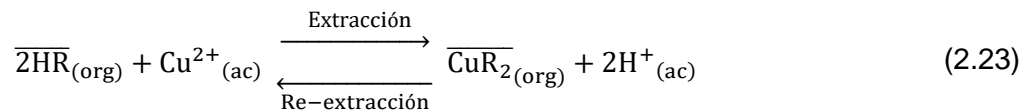
Como observación, en el caso de utilizar una razón A:O superior a 1 se está concentrando el cobre en la fase orgánica. Las razones A:O u O:A se determinan mediante experimentos, contactando distintas razones de acuoso y orgánico para construir el diagrama McCabe-Thiele.

Entonces, podemos decir que la SX cumple los objetivos de purificar, concentrar y convertir la matriz acuosa para que esta sea compatible con el proceso final de electro-obtención.

Ahora, respecto a los aspectos químicos, la Ecuación 2.22 representa la extracción y re-extracción de cobre (II) en una matriz de sulfato con el uso de extractantes quelantes (Kordosky, 1992).



Es posible reescribir una forma general de la Ecuación 2.22 aplicable a otra matriz ácida, como se muestra en la Ecuación 2.23.



Los reactivos quelantes de tipo hidroxioxima utilizados en la industria corresponden a cetoxima y aldioxima. La cetoxima tiene una fuerza extractiva menor a pH igual o inferior a 1.7, mientras que la aldioxima tiene una fuerza extractiva mayor, sin embargo, esto provoca una disminución de la eficiencia de re-extracción, por lo que generalmente se utiliza una combinación de ambas (Kordosky, 1992). Los principales desafíos fisicoquímicos de la SX están relacionados con evitar la formación de CRUD, una emulsión estable que se forma en la interfase orgánico-acuosa, compuesta normalmente por un 50-70% de orgánico, un 25-40% de acuoso y un 5-10% de sólidos (v/v) que se ve favorecida por el arrastre de sólidos en suspensión en el PLS desde LX, el arrastre de acuoso al orgánico, el arrastre de aire y condiciones ambientales como el polvo y las bajas temperaturas. Además, debe evitarse el arrastre de orgánicos a EW, ya que produce un depósito esponjoso de color oscuro con alto contenido de carbono que afecta la calidad de los cátodos de cobre. En suma, iones indeseables como el cloruro y el manganeso pueden ser arrastrados en el orgánico y generar pitting en los

cátodos (acero AISI 316L) de EW o aumentar la corrosión del ánodo (Pb-Sn-Ca), respectivamente (Sánchez-Pino, 2022a).

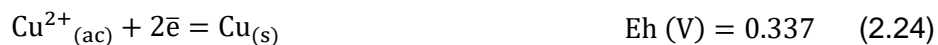
Respecto al ámbito de ingeniería de procesos, algunos parámetros típicos del proceso de extracción por solventes de la industria chilena se muestran en la Tabla 2.15.

Tabla 2.15 Parámetros operacionales tipo para una planta de SX.

PLS	Valores	Unidades
Flujo PLS	1500-1750	m ³ /h/tren
Concentración de cobre	3-7	g/L
Concentración de ácido	1.5-2.5	g/L
pH	1.3-1.8	-
Temperatura	>15	°C
Concentración de hierro	5-7	g/L
Sólidos en suspensión	<20	ppm
Gravedad específica	1.0	g/cm ³
Refino	Valores	Unidades
Concentración de cobre	<0.5	g/L
Concentración de ácido	15	g/L
Arrastre orgánico	10-15	ppm
Orgánico	Valores	Unidades
Flujo orgánico	1500-1700	m ³ /h/tren
Concentración extractante	18-24	% v/v
Concentración solvente	76-82	% v/v
Banda solución orgánico	30-40	cm
Concentración de Cu en OD	0.5-2.0	g/L
Concentración de Cu en OC	3.5-5.0	g/L
Gravedad específica	0.82	g/cm ³
Electrolito pobre	Valores	Unidades
Flujo electrolito	600-700	m ³ /h/tren
Concentración de Cu	38-41	g/L
Concentración de ácido	175-185	g/L
Concentración de hierro	0.9-1.3	g/L
Potencial oxidación	<730	mV
Electrolito rico	Valores	Unidades
Concentración de Cu	45-52	g/L
Concentración de ácido	160-165	g/L
Temperatura alimentación celdas de EW	45-50	45-50°C
Agua de lavado de orgánico	Valores	Unidades
Concentración de cloro	5	Ppm
Concentración de ácido	20	g/L
pH	1.7-2.0	-
Flujo de agua de lavado	150-200	m ³ /h/tren

Electrowinning

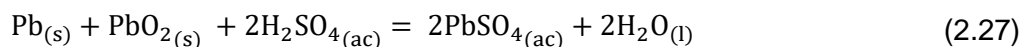
Finalmente, la EW de cobre es un proceso ampliamente estudiado, donde ocurre la reacción de electrodeposición de cobre en el cátodo (AISI 316-L) acorde a la Ecuación 2.24 y la descomposición del agua líquida en el ánodo (aleación Pb-Sn-Ca, 98.4-1.5-0.07 wt.%) según la Ecuación 2.25.



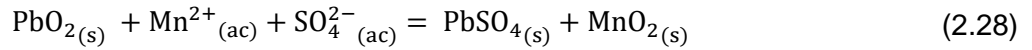
Si bien la FEM resultante es de -0.89 V, se aplica un potencial en torno a 1.90 V, debido al sobrepotencial del cátodo (~ 0.05 V), sobrepotencial del ánodo (~ 0.60 V), caída de voltaje asociada a la resistencia del electrolito (~ 0.20 V) y la resistencia de tuberías, conectores y contactos (~ 0.16 V). El alto sobrepotencial anódico se debe a la reacción de pasivación entre el oxígeno gaseoso generado en la Ecuación 2.26 y la superficie del ánodo, protegiendo al ánodo de la corrosión, sin embargo, aumenta la resistencia a la difusión en la proximidad de la superficie (Sánchez-Pino, 2022b):



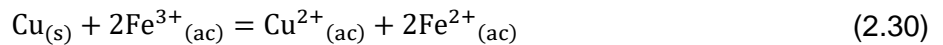
Si ocurre desenergización del sistema, la reducción del dióxido de plomo a sulfato de plomo y la oxidación de plomo metálico a sulfato de plomo se acoplan espontáneamente (Cifuentes et al., 2005). Esto se puede representar químicamente según la Ecuación 2.27.



Otros factores que favorecen la corrosión de los ánodos son una elevada concentración de ácido o también por manganeso en el electrolito, mediante mecanismos complejos que resultan en la formación de borra anódica (Ecuación 2.28) y sólidos amorfos de manganeso (Ipinza et al., 2007). Esta corrosión del ánodo puede causar contaminación del cátodo y, por lo tanto, pérdidas económicas.



Respecto al cátodo, este se puede corroer de dos maneras, mediante pitting, cuando la concentración de ion cloruro es superior a 20 ppm, ya que forma cloro gaseoso altamente corrosivo (Ecuación 2.29) o por ataque químico debido a la disolución del cobre metálico ya electrodepositado, debido a una oxidación provocada por hierro (III) a concentraciones superiores a 2.0 g/L (Ecuación 2.30).



Este proceso se encuentra gobernado por la ecuación de Faraday de la electroquímica:

$$m = \frac{i \cdot t \cdot M}{F \cdot z} \quad (2.31)$$

Donde m es la masa depositada, i es la corriente en Ampere, t es el tiempo en segundos, M es el peso atómico del cobre, F es la constante de Faraday con valor exacto de 96485.3321233100184 (C/mol) (se actualizó el 2019 con la redefinición de la carga elemental del electrón y la constante de Avogadro) y z corresponde al número de electrones involucrados en la reacción de reducción, en este caso 2.

Por lo tanto, es posible determinar la eficiencia farádica o eficiencia de corriente según:

$$E_{\text{corriente}} = \frac{m_{\text{teórica}} - m_{\text{real}}}{m_{\text{teórica}}} \quad (2.32)$$

Esta eficiencia se puede ver afectada por múltiples factores, entre los que destacan: cortocircuitos, limpieza inadecuada de contactos eléctricos, fugas de corriente, distribución heterogénea de corriente entre electrodos, estado de barras de corriente continua, redisolución de cobre por reacción química y caída de tensión entre barras contiguas de distribución de corriente. Además, en caso de que el ion férrico exceda una concentración de 2.0 g/L, la eficiencia decae debido a la siguiente reacción:



Enlazado con lo anterior, el consumo específico de energía se calcula según:

$$\text{CEE} = \frac{V[V] \cdot N[-] \cdot i[A] \cdot 24[h]}{\dot{m} \left[\frac{\text{ton}}{\text{día}} \right]} \left[\frac{\text{kWh}}{\text{ton}} \right] \quad (2.34)$$

Notar que N corresponde al número de celdas de electro-obtención. A medida que disminuye la eficiencia de corriente, se obtiene un CEE más alto.

Sumado a lo anterior, Sánchez-Pino (2022b) indica que se debe considerar la adición de reactivos, tales como goma guar, siendo este un polímero que regula la viscosidad en la capa límite de la electrodeposición de cobre, induciendo un tamaño de grano más fino en el depósito, lo cual implica mejores propiedades mecánicas en general. La tasa de adición comúnmente utilizada en la industria es de 200 g/ton de cobre electrodepositado. Además, se agrega sulfato de cobalto heptahidratado, pues reduce la tasa de corrosión de los ánodos, minimizando la contaminación de los cátodos por efecto del desprendimiento de fases de plomo sólidas. Finalmente, se adiciona sulfato ferroso heptahidratado, ya que estabiliza al ion cloruro, el cual es perjudicial, puesto que al gasificarse provoca efectos dañinos en la salud de los trabajadores y genera un depósito de cobre con estrías, deteriorando la calidad del cátodo. Otros aspectos operacionales son relevantes, sin embargo, escapan del alcance de esta investigación.

El objetivo de esta etapa es generar un cátodo de 99.99% de pureza que pueda ser comercializado en acorde a las normas de la bolsa de metales de Londres, cumpliendo tanto las características físicas como químicas. El análisis químico se determina mediante el método coloquialmente conocido como “chispazo”. La espectrometría de emisión óptica de chispa implica la creación de una chispa eléctrica en la superficie de la muestra, lo que excita los átomos del material. Los átomos excitados emiten radiación característica y su intensidad se correlaciona con la concentración de elementos presentes en la muestra, incluido el cobre. Esta técnica es especialmente útil para analizar la composición elemental de materiales metálicos sólidos. Se lleva a cabo con un equipo de emisión atómica que requiere de una sección del cátodo a analizar, la

cual debe poseer superficie espejo y un espesor mínimo según el equipo. Un ejemplo de lo anterior corresponde al Equipo de Emisión Atómica Spectrolab LAVM11. Este método es el validado industrialmente, pues otras metodologías como la EAA implican una gran cantidad de diluciones, acumulando error en la medición.

Tecnología Biometalúrgica

La tecnología biometalúrgica se ha aplicado con énfasis en la recuperación de RPM, lo cual se puede dividir en dos aristas, biolixiviación y biosorción (Wang et al., 2017). Se ha utilizado relativamente de forma reciente (inició en los años 1980), sin embargo, gracias a los esfuerzos de una gran cantidad de científicos y científicas, se ha desarrollado significativamente (Wu et al., 2017), sumado a que ha conseguido popularidad al presentarse como una alternativa de bajo costo, de bajo impacto ambiental y bajo consumo de energía (Desmarais et al., 2020).

Cabe destacar que biominería, bioextracción, biorecuperación y biolixiviación son los términos alternativos utilizados para el proceso biohidrometalúrgico en distintas investigaciones (Thakur & Kumar, 2020). Además, si bien se enmarca en la hidrometalurgia, se ha posicionado de tal forma que se analiza de manera particular. Esta refiere al uso de microorganismos específicos: bacterias, hongos, algas o sus metabolitos, para interactuar con los metales a través de reacciones microbianas y de oxidación de metales (Desmarais et al., 2020; Wang et al., 2017). Se recuperan metales básicos como cobre, níquel, cinc, cromo y metales preciosos como oro y plata en los resultados actuales a escala de laboratorio (Zhang & Xu, 2016).

En la actualidad es posible clasificar tres mecanismos fundamentales de biolixiviación: acidólisis, redoxólisis y complexólisis (Fig. 2.10), los cuales forman los componentes básicos de las técnicas relacionadas con la biolixiviación de metales básicos y preciosos a partir de minerales y WEEE.

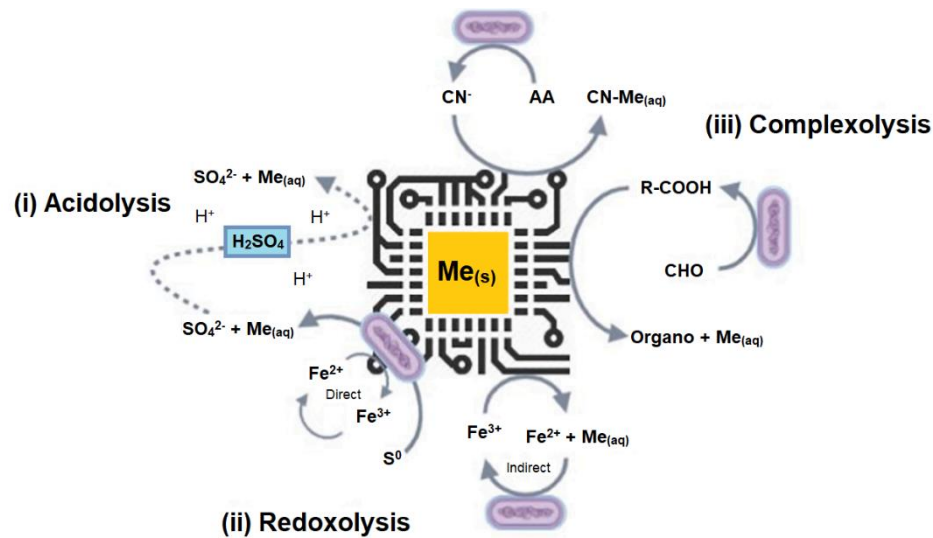


Fig. 2.10 Mecanismos de acidólisis (i), redoxólisis (ii) y complexólisis (iii). Extraído de (Desmarais et al., 2020)

La acidólisis es un proceso de solubilización en el que los átomos de oxígeno que recubren la superficie de un compuesto metálico insoluble se protonan y, por lo tanto, se oxidan y se hacen solubles mediante un compuesto ácido. La protonación de los átomos de oxígeno se produce a través de compuestos de ácidos orgánicos producidos por microorganismos. La redoxólisis es un proceso de oxidación-reducción en el cual los compuestos metálicos son oxidados por un agente oxidante y se convierten en solubles. Este mecanismo involucra la oxidación de sulfuros metálicos mediante ion férrico, el cual es reducido a ion ferroso y luego nuevamente oxidado a ion férrico. Así, el agente lixivante es reciclado constantemente a través de reacciones bioquímicas y químicas. Los microorganismos que actúan en este mecanismo lo hacen cambiando el potencial oxidación-reducción de la solución en la que se encuentran. Por su parte, la complexólisis es un proceso en el cual se forman complejos metal-ligando y quelatos llevando a la liberación de iones metálicos en solución. Los ligandos, responsables de la solubilización de los metales, incluyen moléculas complejas como sideróforos, pero también otras más simples como una variedad de ácidos orgánicos y cianuros.

La biosorción se refiere a la sorción pasiva y/o la formación de complejos de iones de metales por materiales biológicos, entre los cuales se encuentran bacterias, hongos, algas, actinomicetos, levaduras y desechos biológicos. Los mecanismos de biosorción se basan en interacciones fisicoquímicas entre los iones de metales y los grupos

funcionales presentes en la superficie del material biológico, como la complejión, el intercambio iónico y la quelación de iones metálicos o interacciones electroestáticas. Corresponde a un proceso de purificación posterior después de la lixiviación de RPM y es una opción de bajo costo para la recuperación de iones RPM de una fase acuosa (Zhang & Xu, 2016).

Las principales desventajas de la tecnología biometalúrgica en general están relacionadas con la alta selectividad de las de los microorganismos utilizados, sumado a su alta vulnerabilidad ante ciertos componentes químicos, lo que limita las WPCB disponibles para tratar. Por otro lado, resultados experimentales muestran una baja eficiencia de recuperación de especies de interés (tiempos de disolución muy altos), lo que decanta en que la mayoría de las aplicaciones de este método todavía están a escala de laboratorio.

En la Tabla 2.16 se presenta un resumen y comparación de las principales características de los mecanismos de biolixiviación.

Tabla 2.16 Resumen de los mecanismos de biolixiviación y los microorganismos involucrados en el proceso extraído de (Desmarais et al., 2020).

Mecanismo	Funcionamiento	Molécula mediadora	Metal	Microorganismos
Acidólisis	Protonación de átomos de oxígeno en compuestos de óxido metálico	Ácidos orgánicos e inorgánicos	Al, Cu , Ni, Zn, Pb	A. ferrooxidans, Leptospirillum ferrooxidans, A. thiooxidans, Sulfobacillus thermosulfooxidans
Redoxólisis	Oxidación-reducción de metal	Fe ³⁺	Al, Cu , Ni, Zn, Pb	
Complexólisis	Complejión/quelación de metales con ligandos metabólicos	Cianuros, ácidos orgánicos	Au, Ag, Zn, Cu , Mg, Fe, Pt, Pd	Chromobacterium violaceum, Pseudomonas aeruginosa, Pseudomonas fluorescens, Bascillus megaterium

Recuperación de cobre mediante tecnología Biometalúrgica

Un análisis similar al realizado para la recuperación de cobre mediante ruta hidrometalurgia fue realizado por (Argumedo-Delira et al., 2020), quien logró sintetizar más de 30 investigaciones. Los resultados principales para la aplicación de biolixiviación con enfoque en recuperación de cobre a partir de WPCB se muestran en la Tabla 2.17:

Tabla 2.17 Resultados y condiciones de investigaciones de biolixiviación para la recuperación de cobre desde WPCB (adaptado de Argumedo-Delira et al., 2020)).

Bacteria	Tipo WPCB	R Cu, %	Tiempo BLX	Condiciones originales	Condiciones optimizadas
A. ferrooxidans	PC	99	9 días	Dos fracciones (+1.0 -3.0 y +0.5 -1.0 mm) y rango de concentración de WPCB de 0.7 a 1.9% w/v	Fracción +0.5 -1.0 mm y concentración de WPCB de 0.7% w/v
A. caldus, Leptospirillum ferriphilum, Sulphobacillus thermosulphidooxans, Ferroplasma sp.	PC	97	10 días	BLX en modo batch en tres biorreactores de 50 L	BLX en modo continuo con flujo de pulpa de 10 L/día
A. ferrooxidans	PC	95	9 días	30-50 °C	30 °C e inoculación de bacterias
Acidiphilium acidophilum	PC	100	2.5 h	Crecimiento bacteriano por 10 días en medio con glucosa y azufre	Inmersión de WPCB en medio de crecimiento de bacteria + H ₂ O ₂ (30%)
A. ferrooxidans	MP	100	24 días	Experimentos previos para adaptar los cultivos a las WPCB	Cultivos bacterianos adaptados
A. ferrooxidans, Leptospirillum ferriphilum, A. caldus, A. thiooxidans, Sulphobacillus sp., Ferroplasma sp.	MP	98-99	12 días	Diferentes densidades de pulpa	Optimización de las condiciones de cultivo
A. ferrooxidans	MP	95-100	2 días	Medio con Fe ³⁺ generado biológicamente	Adición de WPCB al medio de cultivo luego de completar la oxidación de Fe ²⁺ a Fe ³⁺

Tecnologías emergentes

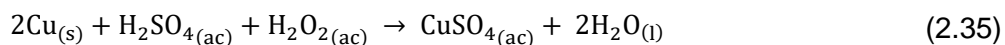
Sumado a los procesos convencionales descritos previamente, en los últimos años se han ido desarrollando nuevas tecnologías para el procesamiento de WPCB y recuperación de metales de interés desde estos, entre las que destacan el uso de fluidos supercríticos y líquidos iónicos.

La tecnología de fluidos supercríticos se ha presentado como un método eco-amigable para la descomposición de polímeros orgánicos y el reciclaje de RPM. Un fluido supercrítico (Sc) hace referencia a un fluido que se encuentra en una condición de presión y temperatura en la vecindad del punto crítico, convirtiéndose en un gas no condensable, presentando las ventajas de baja viscosidad, alta difusividad, un alto coeficiente de transporte de masa y alta solubilidad de orgánicos (Wang et al., 2017). El Sc más utilizado hasta el momento en el reciclaje de WPCB es el CO₂, el cual es un buen solvente de bajo costo y que no produce contaminación secundaria, dado que no produce cambios químicos en los polímeros, sino físicos (Hsu et al., 2019). El tratamiento con Sc-CO₂ puede utilizarse para descomponer y disolver las láminas de resina de las PCB, a su vez, extraerá los iones metálicos. Esto también requerirá la adición de un agente complejante para generar un complejo neutro, al cual se le añade un modificador polar para mejorar la solubilidad (Wu et al., 2017). También se ha utilizado agua supercrítica como pretratamiento de WPCB previo a la lixiviación. El uso de esta agua puede dividirse en dos procesos: oxidación mediante agua supercrítica (SCWO) y despolimerización mediante agua supercrítica (SCWD), los cuales han demostrado generar recuperaciones de metales por sobre el 90%. Sin embargo, las condiciones de operación del agua supercrítica son desfavorables frente al CO₂, puesto que requiere temperaturas entre los 420-440 °C. Este método presenta las ventajas de una alta eficiencia de tratamiento y una alta rapidez de procesamiento, además de que se puede utilizar para oxidar y degradar materia orgánica dañina, sin embargo, los costos operacionales y su disponibilidad para escalamiento industrial no han sido estudiados aún.

Los líquidos iónicos corresponden a iones a baja temperatura que consisten generalmente en un catión orgánico y un anión que puede ser orgánico o inorgánico. Se han posicionado como una “química verde” frente a otros solventes orgánicos, dado su bajo punto de fusión, casi nula volatilidad, alta estabilidad térmica, alta conductividad y una amplia ventana electroquímica (Li et al., 2018). Algunas investigaciones recientes han obtenido recuperaciones cercanas al 100% de cobre al ser lixiviados con [BSO4HPy]HSO₄, [BSO3HMIm]HSO₄, [BSO3HMIm]OTf, [BSO3HPy]OTf, que corresponden a los líquidos iónicos más comunes. Las ventajas de este método corresponden a una alta selectividad metálica y eficiencia de recuperación, sin generar contaminantes secundarios, sin embargo, su principal limitación es el alto costo de implementación (Wu et al., 2017).

Recuperación de cobre mediante tecnologías emergentes

Calgaro et al. (2015) estudiaron la disolución de cobre mediante la aplicación de fluido supercrítico a partir de MP-WPCB. Primero, realizaron una reducción de tamaño mediante molino de martillo, seguido de molino de cuchillos, obteniendo un producto menor a 2 mm. Para la lixiviación, utilizaron dióxido de carbono supercrítico, ácido sulfúrico 2 M (85% de la solución) y peróxido de hidrógeno al 30% p/v (15% de la solución), los experimentos se llevaron a cabo a 35 °C a distintas razones sólido:líquido, variando la presión para comparar la condición supercrítica. Como resultados principales se tiene una extracción máxima de 46% para el cobre a presión atmosférica en 4 horas, mientras que en condiciones supercríticas (7.25 MPa) es posible alcanzar extracciones cercanas a 90% en solo 20 minutos. La principal ventaja de esta tecnología es el aumento en la cinética de reacción. La reacción que da cuenta de esta lixiviación es la siguiente:



Zhang et al. (2018) estudiaron la disolución mediante líquidos iónicos en presencia de agente oxidante a partir de WPCB. Realizaron un pretratamiento de lixiviación de la aleación Pb-Sn para desmantelar los componentes electrónicos mediante la utilización

de [BMIM]BF₄. Luego, realizaron reducción de tamaño utilizando una máquina cortadora, seguido de un molino de cuchillas y posteriormente una separación por clases de tamaño. Las pruebas de lixiviación para la extracción de cobre fueron llevadas a cabo con 5 tipos de líquidos iónicos: [BMIM]HSO₄, [PS-MIM]HSO₄, [CM-MIM]HSO₄, [di-Ac-IM]HSO₄ y [C₆(di-Ac-IM)] como agentes lixiviantes y peróxido de hidrógeno como agente oxidante en un frasco de 100 mL agitado magnéticamente. Sobresale la extracción de cobre del 98.31% para un tamaño de partícula >0.500 mm, 8.5 mL de líquido iónico al 90% (v/v), 1.5 mL de peróxido de hidrógeno al 30% p/v, una relación sólido:líquido de 1 g:20 mL, temperatura de lixiviación de 80 °C y un tiempo de lixiviación de 2 horas.

Lo anterior, se representa en la Tabla 2.18.

Tabla 2.18 Lixiviación de cobre por tecnologías emergentes a partir de WPBC.

Solución Lixiviante	T °C	S/L, g/mL	t, min	Extracción, %	Clase tamaño, mm	Referencia
Sc-CO ₂ +80% H ₂ SO ₄ 2 M + 20% H ₂ O ₂ 30% p/v	35	1:20	20	83.1	- 2	(Calgaro et al., 2015)
8.5 mL 90% v/v [CM-MIM]HSO ₄ + 1.5 mL H ₂ O ₂ 30% p/v	80	1:20	120	98.31	+ 0.500	(Zhang et al., 2018)
8 mL [BMIM]HSO ₄ + 2 mL H ₂ O ₂ 30% p/v	60	1:10	60	~60	-0.071 + 0.500	(Zhang et al., 2018)
8 mL [PS-MIM]HSO ₄ + 2 mL H ₂ O ₂ 30% p/v	60	1:10	60	~60	-0.071 + 0.500	(Zhang et al., 2018)
8 mL [di-Ac-IM]HSO ₄ + 2 mL H ₂ O ₂ 30% p/v	60	1:10	60	~50	-0.071 + 0.500	(Zhang et al., 2018)
8 mL [C ₆ (di-Ac-IM)] + 2 mL H ₂ O ₂ 30% p/v	60	1:10	60	~61	-0.071 + 0.500	(Zhang et al., 2018)

Comparación de tecnologías

En la presente sección se presenta un análisis FODA, a modo de comparación de las fortalezas/oportunidades y debilidades/amenazas de las tecnologías de reciclaje y tratamiento de WPCB (Tabla 2.19).

Tabla 2.19 Comparación de las principales fortalezas y debilidades de las tecnologías para el reciclaje de WPCB.

Tecnología	Fortalezas y oportunidades	Debilidades y amenazas
Pirometalurgia	Procesamiento a nivel industrial Eficaz recuperación de RPM (M vs NM) Método preconcentración (post ER)	Elevado costo de inversión/operación Contaminación por formaciones de dioxinas, compuestos de furano y HC policíclicos aromáticos
Hidrometalurgia	Selectividad Consumo energético Costos inversión/operación Flexibilidad operacional y exactitud	Contaminación por efluentes líquidos Dificultad de lixiviar metales preciosos Uso de altas cantidades de reactivos Prolongados tiempos de LX
Biometalurgia	Alternativa para RAEE de baja ley Bajo costo Menor impacto ambiental	Bajo rendimiento de recuperación Microorganismos sensibles a As, Cr Prolongados tiempos de LX

2.2. Aspectos teóricos

2.2.1. Ecuación de Nerst

Para demostrar la ecuación de Nerst, debemos recordar aspectos termodinámicos y relacionarlos con la electroquímica. Para ello, se utiliza y complementa lo planteado por los profesores Gaskell (Gaskell, 2004) y Paunovic-Schlesinger (Paunovic & Schlesinger, 2006).

Para un sistema que sufre un cambio de estado de 1 a 2, donde el proceso se realiza de forma que $T_1=T_2=T$, y $P_1=P_2=P$, es decir, a temperatura y presión constante, podemos establecer la Ecuación 2.36:

$$(G_2 - G_1) = q - w + P(V_2 - V_1) - T(S_2 - S_1) \quad (2.36)$$

En la expresión de la Primera Ley, el trabajo w es el trabajo total realizado sobre o por el sistema durante el proceso. Por lo tanto, si el sistema realiza trabajo químico o

eléctrico además del trabajo de expansión contra la presión externa, entonces estos términos de trabajo se incluyen en w . Así, w puede expresarse como la Ecuación 2.37:

$$w = w' + P(V_2 - V_1) \quad (2.37)$$

En donde $P(V_2 - V_1)$ es el trabajo P-V realizado por el cambio de volumen a la presión constante P y w es la suma de todas las formas de trabajo no P-V realizadas. Entonces:

$$(G_2 - G_1) = q - w' - T(S_2 - S_1) \quad (2.38)$$

Como:

$$q \leq T(S_2 - S_1) \quad (2.39)$$

Entonces:

$$w' \leq -(G_2 - G_1) \quad (2.40)$$

Nuevamente, la igualdad puede ser escrita como:

$$-w' = (G_2 - G_1) + T\Delta S_{irr} \quad (2.41)$$

Así, para un proceso isotérmico e isobárico, durante el cual no se realiza ninguna forma de trabajo distinta del trabajo P-V, es decir, $w'=0$:

$$(G_2 - G_1) + T\Delta S_{irr} = 0 \quad (2.42)$$

Este proceso solo puede producirse de forma espontánea (con el consiguiente aumento de entropía) si la energía libre de Gibbs disminuye. Como $\Delta S_{irr} = 0$ es un criterio de equilibrio termodinámico, entonces un incremento de un proceso isobárico e isotérmico que ocurre en el equilibrio requiere que $\Delta G = 0$.

Lo anterior nos indica que cuando un sistema experimenta un proceso reversible a temperatura y presión constantes, la disminución de la energía libre de Gibbs del sistema es igual al trabajo máximo no expansivo realizado por el sistema:

$$-dG = \delta w'_{MAX} \quad (2.43)$$

Ahora, si consideramos un sistema que realiza trabajo eléctrico transportando una carga eléctrica a través de una diferencia de tensión, es decir, de un potencial eléctrico a otro. El trabajo realizado se obtiene como el producto de la carga transportada, q (coulomb), y la diferencia de potencial eléctrico, ΔV (volt), y la unidad de dicho trabajo es el joule. Hay que recordar que $1 C \cdot 1 V = 1 J$

La carga transportada por 1 ion-gramo (número de iones de Avogadro) de carga positiva unitaria corresponde a la constante de Faraday (F). Por lo que si dn iones-gramo de valencia z son transportados a través de una diferencia de potencial eléctrico ΔV , mantenida entre los electrodos de una celda, entonces:

$$\delta w' = zF\Delta Vdn \quad (2.44)$$

Si el transporte se realiza de forma reversible, en cuyo caso la diferencia de potencial eléctrico entre los electrodos de la celda se denomina fuerza electromotriz:

$$\delta w'_{MAX} = zFEdn = -dG \quad (2.45)$$

Para el transporte de 1 mol de iones llegamos a la Ecuación 2.46:

$$\Delta G = -zFE \quad (2.46)$$

que se conoce como la ecuación de Nernst.

Un sistema que es capaz de realizar trabajo eléctrico como resultado de la ocurrencia de una reacción química se denomina celda galvánica, y la reacción química global se puede representar por:



Definiendo la variación de energía libre del sistema en la reacción:

$$\Delta G = \Delta G^0 + RT \ln|Q| \quad (2.48)$$

Donde:

$$Q = \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \quad (2.49)$$

Ahora, en estado estándar la actividad de los reactantes y los productos es igual a 1 ($Q = 1$), por lo que:

$$\Delta G = \Delta G^0 = -zFE^0 \quad (2.50)$$

Por lo tanto:

$$-zFE = -zFE^0 + RT \ln|Q| \quad (2.51)$$

Reordenando, se obtiene la Ecuación 2.52:

$$E = E^0 - \frac{RT}{zF} \ln \left| \frac{(a_C)^c (a_D)^d}{(a_A)^a (a_B)^b} \right| \quad (2.52)$$

La Ecuación anterior no solo permite relacionar la energía libre de Gibbs de una reacción (propiedad termodinámica) y la diferencia de potencial (propiedad electroquímica), sino que también es posible construir los diagramas Eh vs pH (Pourbaix) en caso de estar en presencia de reacciones RedOx que involucren la especie $H^+_{(ac)}$ (protón).

2.2.2. Cinética heterogénea

En la aplicación de la hidrometalurgia conocida como lixiviación/disolución, estudiamos la cinética para conocer qué mecanismo controla el sistema y quien controla el sistema será el paso más lento. Si logramos determinar qué mecanismo controla el sistema, podemos generar acciones que nos permitan aumentar la cinética de la reacción.

Particularmente se estudia la cinética heterogénea, ya que en lixiviación se contacta una fase sólida con una líquida, o en extracción por solventes se contacta una fase

acuosa con otra fase acuosa, las cuales son inmiscibles entre sí. En general, los procesos aplicados se representan a partir de la cinética heterogénea.

Entonces, para identificar el mecanismo o los mecanismos de control en disoluciones, se evalúan factores como: el aumento de agitación (nos indica el control difusional externo) y la temperatura, ya que si el sistema es sensible a la variación de la temperatura y presenta altas energías de activación existe una probabilidad de que el mecanismo de control sea la reacción química. Por otro lado, el tamaño de partícula representativo del sistema permite establecer relaciones con la velocidad de disolución o de avance de la reacción. Lo anterior se resume en la Tabla 2.20 (Ibáñez, 2021):

Tabla 2.20 Identificación del mecanismo de control.

Factor	Control químico	Control difusional	
		Poros	Externo
Aumento de agitación	Sin efecto	Sin efecto	Aumenta disolución
Energía de activación, $kJ \cdot mol^{-1}$	$40 \approx 400$	$5 \approx 20 kJ$	$5 \approx 400 kJ$
Cambio en tamaño de partícula (d)	Porosa: $V_d \propto d^{-1}$		$V_d \propto d^{-n}$
	No porosa sin efecto	$V_d \propto d^{-2}$	$1 < n < 2$

Sumado a lo anterior, a través del modelo del núcleo sin reaccionar es posible establecer ecuaciones (Ecuaciones Conversión-Tiempo) que relacionen la variable tiempo con la conversión de una reacción de disolución (Tabla 2.21) (Levenspiel, 1999).

Tabla 2.21 Expresiones Conversión-Tiempo para láminas planas con base al modelo de núcleo sin reaccionar.

Control difusional a través de la película líquida	Control difusional a través de la capa reaccionada	Control por reacción química
$\frac{t}{\tau} = X_B$	$\frac{t}{\tau} = X_B^2$	$\frac{t}{\tau} = X_B$
$\tau = \frac{\rho_B \cdot L}{b \cdot k_l \cdot C_{AL}}$	$\tau = \frac{\rho_B \cdot L^2}{2 \cdot b \cdot D_e \cdot C_{AL}}$	$\tau = \frac{\rho_B \cdot L}{b \cdot k'' \cdot C_{AL}}$

En las expresiones de la Tabla 2.21 τ corresponde al tiempo transcurrido al 100% de conversión del sólido, ρ_B es la densidad molar del sólido (ej: $mol \cdot metro^{-3}$), b es el

coeficiente estequiométrico del sólido (ecuación normalizada), k_l es el coeficiente de transferencia de masa entre la solución lixiviante y el sólido, C_{AL} es la concentración del agente lixiviante, D_e es el coeficiente de difusión efectivo y k'' es la constante cinética de primer orden para la reacción superficial (Levenspiel, 1999). Es importante destacar que esto corresponde a una extensión, ya que formalmente estas ecuaciones son desarrolladas para sistemas sólido/gas. En el caso particular de las WPCB que son confeccionadas con láminas planas se considera la Ecuación 2.53:

$$X_B = 1 - \frac{1}{L} \quad (2.53)$$

Donde X_B corresponde a la conversión y L a la mitad del espesor de la lámina plana.

Las ecuaciones de Conversión-Tiempo, permiten despejar el tiempo en función de la conversión como una ecuación de la recta, por lo que el modelo que presente R^2 más cercano a la unidad (mayor bondad de ajuste) se considera como el mecanismo controlante. En caso de que la diferencia no sea significativa entre un control químico y difusional, se procede a calcular la energía de activación.

Arrhenius, basado en argumentos termodinámicos y observación empírica desarrolló una ecuación para la variación de la velocidad de una reacción en función de la temperatura (Ecuación 2.54). Demostrando que (Brown et al., 2004):

$$k'' = A \exp\left(-\frac{Ea}{RT}\right) \quad (2.54)$$

Donde A corresponde a un factor de frecuencia asociado a las colisiones de las partículas en la reacción, Ea la energía de activación, R la constante universal de los gases ideales y T la temperatura.

Linealizando la expresión:

$$\ln k'' = -\left(\frac{Ea}{R}\right)\frac{1}{T} + \ln A \quad (2.55)$$

Luego, si se grafica $\ln k''$ vs $\frac{1}{T}$, se obtiene la pendiente correspondiente a $-\left(\frac{Ea}{R}\right)$ con intersección en el eje de las ordenadas igual a $\ln A$. La expresión de Arrhenius se ajusta en un amplio rango de temperaturas, tanto para reacciones homogéneas como heterogéneas.

CAPÍTULO 3. ASPECTOS TÉCNICOS

3.1. Hipótesis

¿Es posible recuperar las especies de valor metalúrgico desde WPCB, mediante una ruta hidrometalúrgica de bajo impacto ambiental que reemplace la tecnología tradicional de las fundiciones?

3.2. Objetivos

3.2.1. Objetivo general

Recuperar selectivamente cobre a partir del reciclaje de WPCB mediante ruta hidrometalúrgica compuesta por lixiviación en medio citrato y peróxido de hidrógeno, extracción por solventes en medio citrato, re-extracción y electro-obtención en medio sulfato.

3.2.2. Objetivos específicos

1. Obtener concentrado sorting a partir de WPCB recicladas.
2. Definir un proceso que permita la disolución de cobre con baja cantidad de impurezas presentes en concentrado sorting, en medio citrato-peróxido de hidrógeno.
3. Concentrar, purificar y recuperar cobre en forma de cátodos de alta calidad mediante SX, con extracción en medio citrato seguido de re-extracción y electro-obtención en medio sulfato.
4. Integrar los procesos de disolución, extracción por solventes y electro-obtención en una nueva ruta hidrometalúrgica, definiendo los parámetros metalúrgicos de operación.

3.3. Metodología

La metodología experimental se divide en tres aristas: la primera consiste en la integración de las etapas de reducción de tamaño y clasificación (sorting), seguido de

lixiviación, extracción por solventes y electro-obtención, siendo el enfoque de la presente investigación. Los niveles y variables dependen de cada etapa.

La Fig. 3.1 muestra el procedimiento experimental de la investigación. La lixiviación preliminar (a) se lleva a cabo para establecer los parámetros de referencia. La siguiente sección (b) describe la metodología empleada para desarrollar la ruta hidrometalúrgica propuesta en esta investigación.

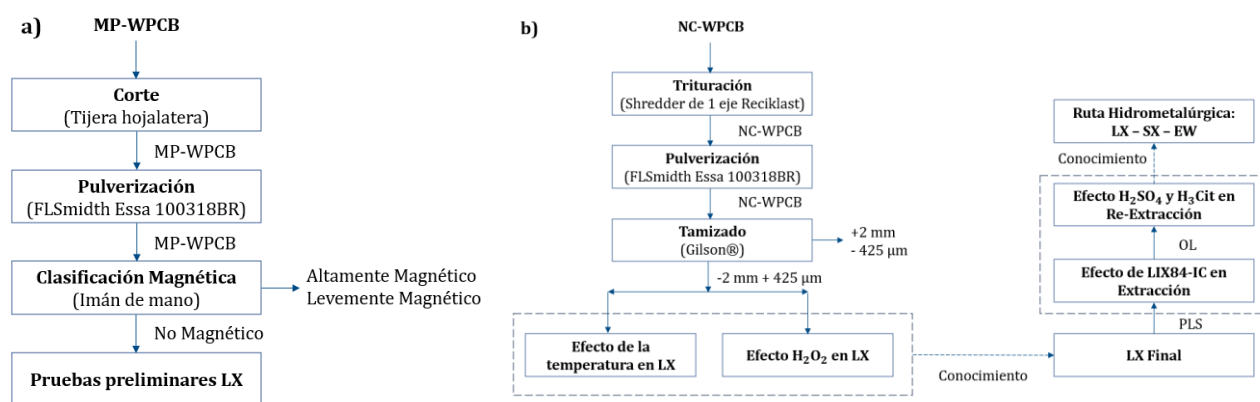


Fig. 3.1 Esquema simplificado de la metodología experimental.

La segunda corresponde a las técnicas analíticas de caracterización: Microscopía Electrónica de Barrido-Microanálisis de Energía Dispersada de Rayos X (MEB-EDS), Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA), Fluorescencia de Rayos X (FRX), Difracción de Rayos X (DRX) y Microscopía Óptica (MO).

Sumado a lo anterior, se realizan modelaciones termodinámicas de especiación y diagramas de Pourbaix utilizando el software Medusa-Hydra (actualización 2019 disponible en sites.google.com/site/chemdiagr/download).

3.3.1. Reducción de tamaño y Clasificación

El estudio de reducción de tamaño y clasificación se dividió en dos secciones. El procesamiento de WPCB de celulares (MP-WPCB) de gama media donados por estudiantes de postgrado y de computadores notebook (NC-WPCB) donadas por servicio técnico. Respecto a las MP-WPCB:

1. Desarmar celulares utilizando destornilladores y extraer tarjeta de circuito impreso.
2. Cortar las tarjetas de circuito impreso en trozos de aproximadamente 5x5 cm utilizando tijera hojalatero Stanley disponible en laboratorio.
3. Situar los trozos de tarjetas de circuito impreso dentro de los discos del pulverizador, tal como se muestra en la Fig. 3.2.



Fig. 3.2 NC-WPCB en pulverizador de discos.

4. Tapar discos del pulverizador y asegurar los pasadores con tuercas.
5. Energizar el sistema, definir presión en 8 bar y fijar tiempo de operación en 120 segundos.
6. Abrir la tapa del pulverizador, situar dentro del pulverizador posicionando en lugar verificando que encaje dentro de la goma de color naranja.
7. Accionar pulverizador FLSmith Essa 100318BR manteniendo el botón START presionado hasta que comience a funcionar el equipo.
8. Esperar a que el equipo se detenga, normalmente cinco segundos después del tiempo de operación.
9. Retirar el material pulverizado y esparcir en superficie plástica limpiada previamente con etanol.

10. Limpiar discos del pulverizador con etanol.

Luego, se lleva a cabo una separación magnética manual según:

1. Situar imán de mano a aproximadamente 10 cm del material pulverizado, recorriendo la totalidad del material.
2. Retirar sólidos agregados al imán y disponer en frasco plástico previamente tarado.
3. Situar imán de mano a aproximadamente 3 cm del material pulverizado, recorriendo la totalidad del material.
4. Retirar sólidos agregados al imán y disponer en frasco plástico previamente tarado.
5. Enviar muestra de sólidos a digestión ácida para realizar análisis químico por EAA.

Mientras que para las NC-WPCB se realizó el siguiente procedimiento:

1. Reducción de tamaño mediante trituración utilizando shredder de un eje fabricado por Reciklast Precius Plastic (Fig. 3.3), situando el material dentro del shredder y accionando palanca. En caso de trabarse, se debe mover la palanca en la otra dirección, para que el eje gire en dirección contraria.
2. Acopiar material en recipiente plástico y masar.

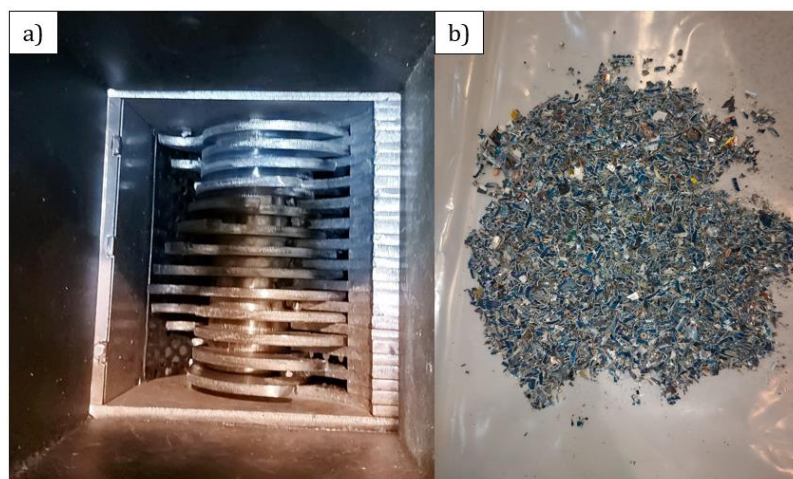


Fig. 3.3 Tritrador de un eje (a) y disposición NC-WPCB trituradas en plástico (b).

3. Pulverizar los trozos de circuitos impresos provenientes de trituración en pulverizador de discos FLSmidth Essa 100318BR durante 2 min bajo el mismo procedimiento descrito anteriormente. Se agrega máximo 300 g de material dentro del pulverizador.
4. Se acopia material en plástico y se masa.
5. El material se pasa por un harnero malla #10 ASTM (2 mm).
6. Los sólidos +#10 son retirados y clasificados por separación magnética según el procedimiento descrito anteriormente.
7. Los sólidos -#10 son sometidos a homogenización como pretratamiento para el tamizado.
 - 7.1. Conectar divisor de muestras RDS100 y alimentador vibratorio VF100 a la red eléctrica.
 - 7.2. Instalar 8 frascos de 250 mL en el equipo RDS100.
 - 7.3. Encender ambos dispositivos.
 - 7.4. Tiempo de operación se fija en máximo permitido, ya que se detiene manualmente una vez se procesa la totalidad del material.
 - 7.5. Se programa la velocidad de operación del RSD100 en 100 rpm.
 - 7.6. Se programa la velocidad de operación del VF100 en 30 rpm.
 - 7.7. Se carga la muestra (máximo 4 L) en el embudo de alimentación del VF100 y se ajusta la altura de la tolva.
 - 7.8. Se enciende primero el RSD100 y luego el VF100.
 - 7.9. Transcurrido el tiempo se detienen los equipos, se retiran los frascos, se apagan los equipos y se desconectan de la red eléctrica.
8. Un frasco de material previamente homogenizado se toma como muestra representativa para realizar análisis granulométrico según el siguiente procedimiento:
 - 8.1. Tarar fondo y tamices Gilson ASTM seleccionados por criterio de raíz de 2, desde #12 (1700 μm) a #500 (25 μm).
 - 8.2. Montar juego de tamices en tamizadora Retsch AS 200. Primero 8 y luego 7 tamices debido al límite de la tamizadora.
 - 8.3. Agregar muestra en el centro del tamiz superior del juego de tamices.

- 8.4. Programar amplitud de 1.5 y tiempo de 12 min.
 - 8.5. Una vez finalizado el tiempo de tamizado, se retira el juego de tamices de la tamizadora.
 - 8.6. Tarar recipiente metálico y masar cada uno de los tamices con el material retenido sobre el recipiente metálico.
 - 8.7. Limpiar tamices de acuerdo con instructivo SGC-PGL-DI2115-02.
 - 8.8. Finalmente, el material se separa en la fracción +425 μm y -425 μm utilizando tamiz #10, el fondo de acero inoxidable y el tamizador en las mismas condiciones indicadas anteriormente.
9. Muestras de sólidos de cada fracción de tamaño son sometidas a digestión ácida para realizar análisis químico por EAA.
 10. Muestra de la fracción +425 μm es analizada por MO.

3.3.2. Lixiviación

Las lixiviaciones se llevan a cabo según el montaje de equipos en la Fig. 3.4.

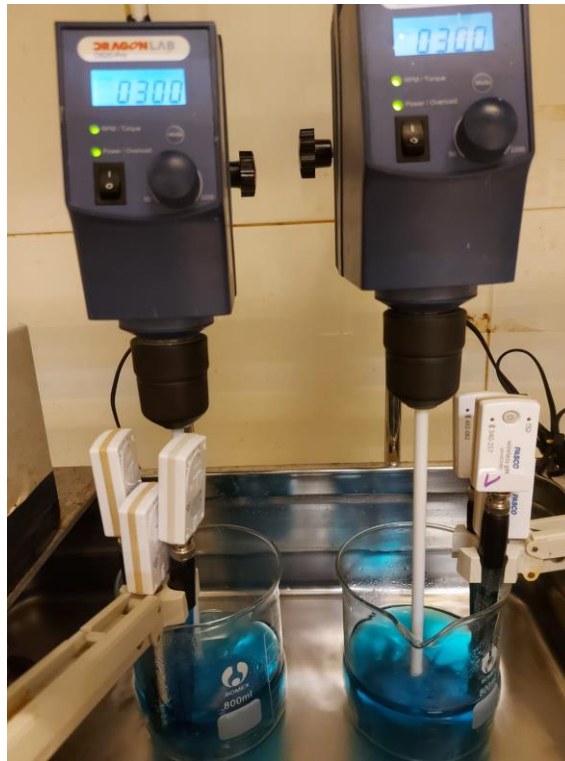


Fig. 3.4 Montaje experimental lixiviaciones.

En primer lugar, se realizan siete pruebas de lixiviación preliminares, basándose en parámetros de literatura técnica, evaluando la adición de peróxido de hidrógeno como agente oxidante “eco-amigable”. Para lo anterior se utiliza el polvo de MP-WPCB, se fijan como parámetros una temperatura de 30 °C, 300 rpm, tiempo de 4 horas y una razón de 2.5 g de sólido por 100 mL de solución lixivante. Las variables corresponden a la concentración de ácido cítrico que varía entre 0.1 y 1.5 M, en paralelo se evalúa la adición o ausencia de peróxido de hidrógeno 6% p/v.

En segunda instancia, una vez definida la condición experimental favorable con base a la recuperación de cobre y hierro, se evalúa el efecto de la temperatura en la disolución a temperaturas de 20, 30, 40 y 50 °C a una concentración de 0.1 M de ácido cítrico, 6% p/v de peróxido de hidrógeno, agitación de 300 rpm y una razón de 2.5 g de sólido por 100 mL de solución lixivante.

En tercer lugar, se evalúa la dosificación de peróxido de hidrógeno a 1, 3 y 6% p/v, lo que se adiciona como parte de la solución lixivante. Mientras que se añade una cuarta dosificación discreta, que consiste en agregar 0.5% p/v por hora. El resto de las condiciones son las mismas del punto anterior.

Finalmente, se realiza una lixiviación a 1.5% p/v de peróxido de hidrógeno añadido a la solución lixivante y a 20 °C en cuadruplicado, manteniendo las otras condiciones anteriores. Este PLS es enviado a extracción por solventes.

El procedimiento experimental estándar para las lixivaciones realizadas es el siguiente:

1. Montar agitador mecánico y baño termostático bajo campana de gases.
2. Encender baño termostático y fijar a temperatura de lixiviación.
3. Masar 12.5 g de muestra en balanza analítica Sartorius TE124S utilizando porta muestra.
4. Masar cantidad requerida de ácido cítrico anhidro PA (Central Drug House) utilizando balanza analítica Sartorius TE124S en vaso precipitado de 100 mL, pues facilita el trasvasije a matraz de aforo.

5. Preparar solución lixivante, situando ácido cítrico masado anteriormente en matraz de aforo de 500 mL, ayudándose con piseta con agua desionizada para no perder ácido cítrico. Añadir peróxido de hidrógeno PA (Winkler) con una pipeta graduada y aforar con piseta de agua desionizada. Agitar vigorosamente para evitar que el ácido cítrico cristalice en el inferior del matraz y homogenizar.
6. Adicionar solución lixivante a vaso precipitado de 800 mL, correspondiente al reactor.
7. Montar reactor en baño termorregulado.
8. Fijar sensores PASCO de Eh, pH y temperatura según esquema presentando.
9. Accionar agitador mecánico Dragon Lab a 300 rpm.
10. Cuando la temperatura de la solución lixivante sea la adecuada, se añade el sólido y se comienza la adquisición de datos mediante conexión Bluetooth, utilizando el software SPARKvue de PASCO.
11. Tomar muestra de solución lixivante durante lixiviación utilizando jeringa.
12. Filtrar muestra en tubos de ensayo utilizando filtro de “trompito” y enviar a análisis químico por EAA.
13. PLS obtenido se filtra utilizando embudo, papel filtro n°5 y matraz Kitasato.

3.3.3. Extracción por solventes

La extracción por solventes se lleva a cabo en las operaciones de extracción y re-extracción. Para extracción, se realizan tres etapas: la primera corresponde a pruebas preliminares con una mezcla de PLS generado en lixiviación, el cual se contacta con una solución de orgánico compuesto por 12.5% de extractante y 87.5% de diluyente. En segundo lugar, se evalúan los niveles de 10 y 15% de extractante utilizando el PLS final producido en lixiviación, en duplicado. Finalmente, se realiza la extracción final con base a las condiciones definidas con la información generada, en duplicado.

El procedimiento de extracción es el siguiente:

1. Preparar solución orgánica a partir de extractante LIX 84I-C facilitado por BASF y diluyente ESCAID 110 disponible en laboratorio en probeta de 250 mL, agitar hasta homogenizar.
2. Disponer PLS y orgánico en distintas probetas según las razones orgánico: acuoso (O:A) a evaluar en los experimentos. Con el objetivo de construir el diagrama McCabe-Thiele.
3. Situar probetas en baño termostático y medir temperatura con sensor PASCO, fijando como objetivo operar a 20 °C.
4. Montar agitador mecánico Dragon Lab con varilla de agitación retráctil de 2 cm de longitud de aspas extendidas (medido desde el centro).
5. Montar embudo de decantación, alineándolo al agitador y situar la varilla de agitación dentro como se muestra en la Fig. 3.5 a).
6. Desplazar la varilla de agitación hacia arriba, añadir orgánico y luego PLS al embudo de decantación.
7. Para la construcción de isotermas, iniciar agitación a 700 rpm durante 10 min y 200 rpm por 3 min para facilitar la separación de fases. Para extracción final, 700 rpm durante 27 min en orden de asegurar que se cumpla la máxima capacidad de carga del orgánico y 200 rpm durante 3 min. Tiempo total de 30 min. (Fig. 3.5 b)).
8. Una vez separadas las fases, abrir la válvula, descartar los primeros 5 mL y luego disponer la solución acuosa (refino) en un vaso precipitado. Tomar muestra para análisis químico por EAA.
9. Acopiar orgánico en matraz Erlenmeyer, ya que servirá para re-extracción.

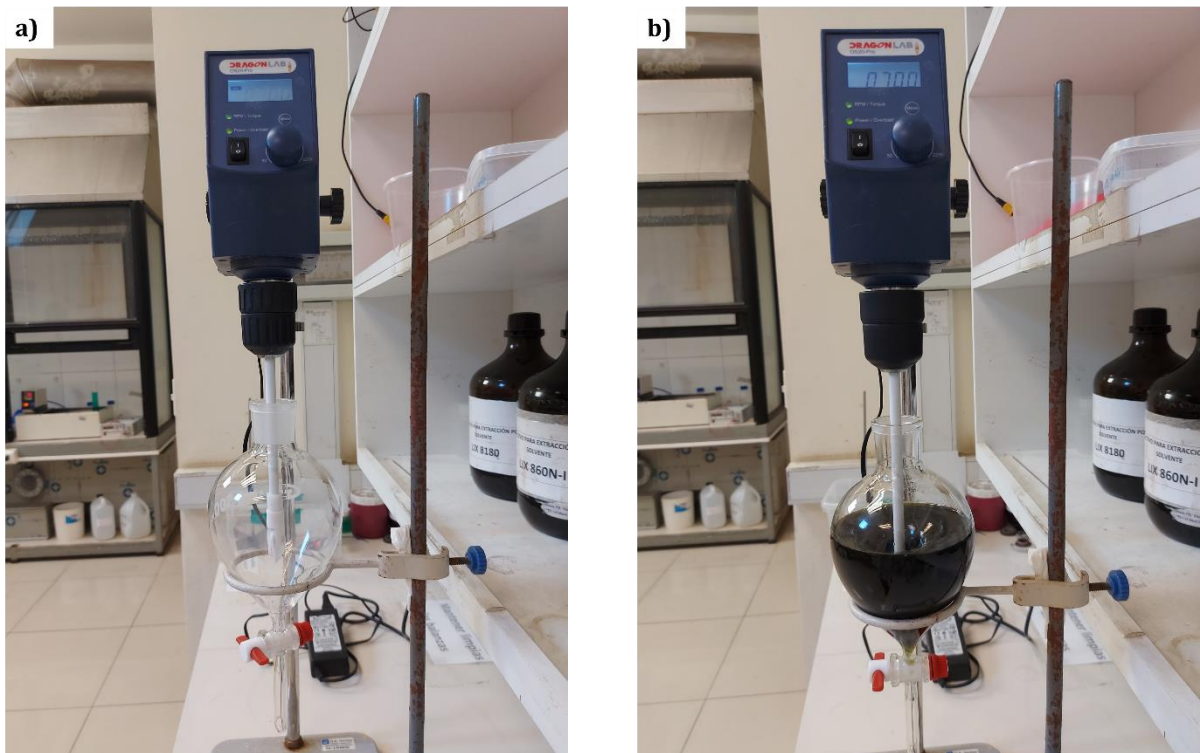


Fig. 3.5 Etapa de extracción a partir de orgánico y PLS.

Al finalizar la extracción, se preparan 1000 mL de agua acidulada ($\text{pH} = 1.8$) utilizando ácido sulfúrico. Luego, se realizan tres etapas de lavado de 15 min cada una al orgánico cargado con agitación mecánica a 700 rpm a razón O:A 1:1 para evitar cualquier tipo de arrastre de contaminantes.

Para re-extracción se realizan tres etapas paralelas: la primera corresponde a pruebas con el orgánico cargado generado a 10% y 15% de LIX84I-C en extracción, el cual se contacta con una solución acuosa de 190 g/L de ácido sulfúrico en diferentes proporciones O:A con el objetivo de construir el diagrama McCabe-Thiele, en duplicado. En segundo lugar, se evalúa la re-extracción utilizando soluciones acuosas de ácido cítrico, desde 0.1 M a 2.0 M. Finalmente, se prepara un electrolito pobre o spent, con el cual se realiza la re-extracción final con base a los resultados de extracción y re-extracción, en duplicado.

1. Preparar solución 190 g/L de ácido sulfúrico a partir de ácido sulfúrico concentrado 97.3% PA (Fermont) en peso y agua desionizada en matraz de aforo 1000 mL.
2. Preparar soluciones 0.1, 0.2, 0.3, 0.4, 0.5 y 2.0 M de ácido cítrico a partir de ácido cítrico anhidro PA (Central Drug House) y agua desionizada utilizando balanza analítica Sartorius TE124S y matraces de aforo de 250 mL.
3. Preparar electrolito pobre 38 g/L de cobre, 2 g/L de férrico, 0.25 g/L de ferroso y 190 g/L de ácido sulfúrico a partir de sulfato de cobre pentahidratado PA (Winkler), hierro (III) sulfato PA (G.A. ventas), hierro (II) sulfato heptahidratado PA (G.A. ventas), ácido sulfúrico concentrado 97.3% PA (Fermont) y agua desionizada utilizando balanza analítica Sartorius TE124S y matraz de aforo de 500 mL.
4. Disponer solución acuosa y orgánico cargado en distintas probetas según las razones O:A a evaluar en los experimentos. Con el objetivo de construir el diagrama McCabe-Thiele.
5. Situar probetas en baño termorregulado y medir temperatura con sensor PASCO, fijando como objetivo operar a 20 °C para los casos de soluciones acuosas de ácido sulfúrico 190 g/L y ácido cítrico. Para el electrolito pobre se realiza el experimento a 30 °C, simulando el proceso industrial considerando las pérdidas de calor de la nave de EW a SX.
6. Montar agitador mecánico Dragon Lab con varilla de agitación retráctil de 2 cm de longitud de aspas extendidas (medido desde el centro).
7. Montar embudo de decantación, alineándolo al agitador y situar la varilla de agitación, análogo a extracción.
8. Desplazar la varilla de agitación hacia arriba, añadir orgánico cargado y luego la solución acuosa al embudo de decantación.
9. Agitación análoga a extracción.
10. Una vez separadas las fases, abrir la válvula, descartar los primeros 5 mL y luego disponer la solución acuosa en un vaso precipitado. Tomar muestra para análisis químico por EAA.
11. Acopiar orgánico descargado en matraz Erlenmeyer.

3.3.4. Electro-obtención

La electro-obtención se lleva a cabo en duplicado con el electrolito rico generando en re-extracción. El procedimiento experimental se divide en tres secciones: en primer lugar, el día anterior a la electro-obtención se deben preparar los electrodos y contactos (Fig. 3.6):

1. Se lija un cátodo de AISI 316L por ambas caras utilizando MD-2 400 LECO. También se lijan las “orejas” del cátodo, ya que corresponde a la zona que se conecta a la fuente de poder.
2. Se define un área de 3x3 cm en el cátodo, se recubre con cinta masking y luego se agrega barniz con un pincel para recubrir toda la zona en la que no se desea electrocristalización de cobre. Se deja secar a temperatura ambiente por 24 horas.
3. Se cubre una “oreja” de cada electrodo, tanto del cátodo AISI 316L y de los dos ánodos de aleación Pb-Ca-Sn con cinta aisladora 3M.
4. Se lija la superficie de contactos de las pinzas cocodrilo y barras de cobre, ya que serán la conexión entre el reactor de electro-obtención y la fuente de poder.

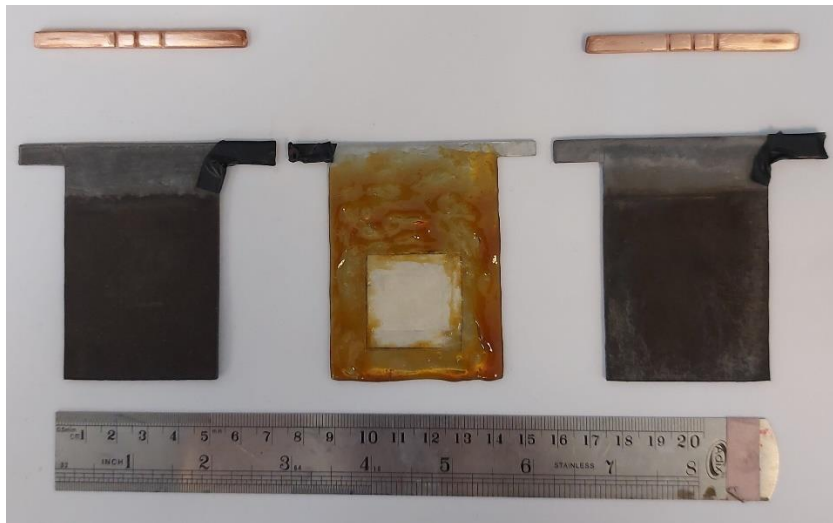


Fig. 3.6 Barras de cobre lijadas, ánodos de aleación de plomo con oreja recubierta y cátodo de acero inoxidable AISI 316L cubierto de barniz con oreja recubierta.

En segundo lugar, se agregan los reactivos al electrolito rico:

5. Se mide un volumen de 220 mL de electrolito rico proveniente de re-extracción en probeta de 250 mL y se agrega a reactor.
6. Se agrega 0.2 g/L de cobalto al electrolito rico, utilizando sulfato de cobalto heptahidratado PA el cual se pesa en balanza analítica Sartorius TE124S.
7. Se define la masa teórica a electrocristalizar utilizando la ecuación de Faraday en un tiempo de 2 horas y 40 min.
8. Se agrega goma guar disponible en laboratorio a una dosificación de 200 g/ton utilizando balanza analítica Sartorius TE124S.
9. Se homogeniza el electrolito rico en reactor de 250 mL utilizando agitación magnética durante 15 min a temperatura ambiente.

Finalmente, se monta el experimento según los siguientes pasos (Fig. 3.7):

10. Se sitúa el electrolito rico en reactor de 250 mL.
11. Se sitúan las barras de cobre y sobre ellas se disponen los electrodos intercalados según secuencia ánodo-cátodo-ánodo.
12. Se conectan las pinzas cocodrilo a la fuente de poder Keysight U8002A y a las barras de cobre para cerrar el circuito. Terminal positivo al ánodo y terminal negativo al cátodo.
13. Se sitúa el reactor en un baño termorregulado a 45 °C.
14. Se conectan un sensor de voltaje y un sensor de temperatura, ambos PASCO para realizar el seguimiento durante el experimento.
15. Se fija la corriente en 0.54 A para tener una densidad de corriente de 300 A/m² y se da inicio al experimento una vez que la temperatura se estabilice en el valor deseado. Se opera durante 2 horas y 40 min.
16. Se toma muestra de 2 mL con pipeta aforada de 1 mL (1 mL para ambientar) en tiempo 0, 60, 120 y 160 min.

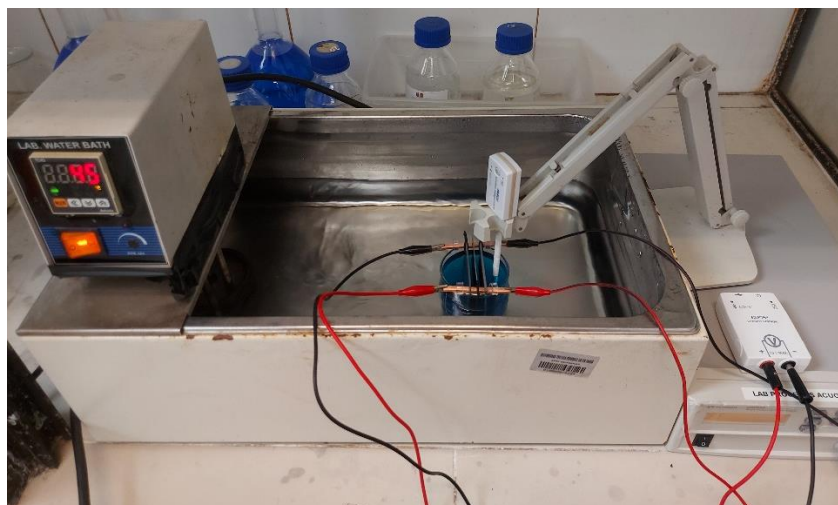


Fig. 3.7 Montaje para experimentos de electro-obtención.

Una vez terminado el experimento:

17. Se desenergiza el sistema.
18. Se retiran los electrodos cuidadosamente para luego lavarlos con agua desionizada y etanol.
19. Se secan los electrodos a temperatura ambiente.
20. Se retiran los cátodos de cobre generados del electrodo de acero AISI 316L utilizando una espátula y se sitúan dentro de un desecador.
21. Se mide la rugosidad de los cátodos, realizando 15 mediciones por cátodo, utilizando un rugosímetro TR200 TIME comercializado por MELDIC instrumentación.

3.3.5. Técnicas analíticas de caracterización

Espectroscopia de Absorción Atómica (EAA)

Mediante la EAA se midió la composición elemental cuantitativa de las muestras líquidas de lixiviación, extracción por solventes y electro-obtención. Además, se caracterizaron sólidos mediante digestión ácida y posterior EAA.

Para medir la composición elemental cuantitativa de las muestras líquidas, se debe realizar el siguiente procedimiento:

1. Ambientar pipeta aforada.
2. Tomar alícuota en pipeta aforada previamente ambientada (5 mL en LX y SX, 1 mL en EW).
3. Situar alícuota de muestra en matraz de aforo (10 mL para hierro, níquel, plomo, cinc y 100 mL para cobre).
4. Adicionar HCl 1:1 con pipeta graduada en una cantidad equivalente al 10% del volumen del matraz de aforo utilizado (1 mL para matraz de 10 mL y 10 mL para matraz de 100 mL).
5. Aforar matraz con agua desionizada elaborada en laboratorio de procesos acuosos.
6. Enviar a lectura por EAA.

En caso de que la muestra sea sólida, primero se debe realizar una digestión ácida, seguido de una filtración, según el siguiente procedimiento:

1. Pesar muestra entre 1.0000 y 1.0030 g en balanza analítica Sartorius TE124S directamente sobre un vaso precipitado de teflón previamente tarado y rotulado.
2. Situar vaso de teflón bajo campana de gases ácidos.
3. Adicionar 10 mL de HNO₃ concentrado (70%) con probeta de vidrio y agitar hasta mojar completamente la muestra.
4. Adicionar 5 mL de HF concentrado (48%) con probeta de plástico, agitar y luego tapar por 15 min.
5. Tapar y calentar en estufa calefactora a temperatura media hasta evaporar gases nitrosos.
6. Enfriar a temperatura ambiente.
7. Adicionar 5 mL de HClO₄ concentrado (70%), tapar el vaso y calentar por 30 min. Destapar y continuar calentando hasta estado siruposo. No llevar a sequedad.
8. Enfriar a temperatura ambiente.

9. Adicionar 20 mL de HCl concentrado (37%), 10 mL de agua desionizada, tapar y calentar hasta ebullición por pocos minutos.
10. Filtrar solución a un matraz de aforo de 100 mL.
11. Agregar 5 mL de HCl concentrado y 5 mL de agua desionizada al vaso y llevar a ebullición. Enfriar, filtrar y transferir a matraz de 100 mL descrito en punto anterior.
12. Lavar cuidadosamente el vaso con agua desionizada y agregar al matraz de aforo.
13. Aforar matraz de 100 mL.
14. Enviar a EAA para lectura.

Finalmente, para realizar el análisis químico elemental por Absorción Atómica, se requiere realizar el siguiente procedimiento utilizando el equipo Perkin Elmer modelo PINAACLE 900F a cargo de las apoyo académico Leticia Guerra y Claudia Morales:

1. Encender el equipo.
2. Abrir programa.
3. Abrir hoja de trabajo para lectura de elemento.
4. Calentar la lámpara de cátodo hueco y verificar intensidad de corriente.
5. Formar curva de calibración utilizando soluciones estándar.
6. Verificar que el coeficiente de correlación sea cercano a 1.
7. Leer muestra.
8. Si la muestra está sobre el último punto de calibración se debe realizar dilución.

Microscopía Electrónica de Barrido (MEB) y Microanálisis de Energía Dispersada de Rayos X (EDS)

Para complementar la caracterización de sólidos se realizó análisis mediante Microscopía Electrónica de Barrido y Microanálisis de Energía Dispersada de Rayos X. El MEB genera imágenes con grandes aumentos y alta resolución de la superficie del sólido, permitiéndonos observar la morfología de las partículas. Mientras que al activar

el detector EDS se logra obtener la composición elemental semicuantitativa de las muestras.

Para el análisis MEB, se utilizó el siguiente procedimiento experimental a cargo de Macarena Pizarro:

1. Tomar muestra representativa del sólido.
2. Adherir cinta de carbón conductor al porta muestra.
3. Situar muestra de sólido en porta muestra.
4. Metalizar con oro el sólido mediante SPI-Module™ Sputter Coater System, con el objetivo de que el sólido sea conductor.
5. Ingresar el sólido al equipo Carl Zeiss EVO MA 10.
6. Esperar condiciones de alto vacío (3×10^{-5} mbar), y ajustar parámetros de medición. Distancia de trabajo (7.5 mm), voltaje de aceleración (13 kV), spot size (350), I probe (50 pA) y detector de imágenes SE (Secondary Electron).
7. Incidir haz de electrones sobre la muestra, en las condiciones descritas anteriormente.
8. Captar imágenes.
9. Retirar muestras.

De manera similar, se realiza microanálisis EDS. Sin embargo, se decide no metalizar con oro ni grafito, debido a tres argumentos. El primero es que, al corresponder a una muestra particulada, el metalizado se tiende a craquear al realizar EDS, lo que da lugar a superficies discontinuas de la película de metalizado, afectando las mediciones. En segundo lugar, se descarta el uso de grafito, pues debido a la naturaleza de formación del sólido, existía una alta posibilidad de contener carbono en su estructura. Finalmente, el oro al ser un elemento pesado disminuye la señal de elementos livianos. Ante tal escenario, se decide trabajar con presión variable y detector BS (Backscatter Electron), por lo que el procedimiento experimental se ajusta según:

1. Tomar muestra representativa del sólido.
2. Adherir cinta de carbón conductor al porta muestra.

3. Situar muestra de sólido en porta muestra.
4. Ingresar el sólido al equipo Carl Zeiss EVO MA 10.
5. Ajustar condiciones de presión variable, distancia de trabajo (8.5 mm), voltaje de aceleración (13.00 kV), I probe (2.4 nA), spot size (570) y detector BS.
6. Activar detector EDS Oxford Instruments X-Act.
7. Incidir haz de electrones sobre la muestra, en las condiciones descritas anteriormente.
8. Captar imágenes y adquirir espectro EDS.
9. Retirar muestras.

Difracción de Rayos X (DRX)

Este análisis fue utilizado para caracterizar un precipitado sólido que se generó durante la lixiviación según el siguiente procedimiento:

1. Se calibra detector de Dectris Mythen 1k de equipo STOE modelo STADI MP (Fig. 3.8) mediante estándar LaB₆ y tubo de cobre (longitud de onda de 1.54056 Å).
2. Se seca muestra en estufa a 100°C durante 12 horas.
3. Se verifica que muestra este bajo #200.
4. Se toma muestra de 0.5 g.
5. Se sitúa muestra en equipo y se fijan parámetros de operación en:
 - 5.1. Geometría: Reflexión
 - 5.2. 2θ : 10-110
 - 5.3. Paso: 0.12
 - 5.4. Tiempo/paso: 0.12
 - 5.5. Tiempo: 150 min

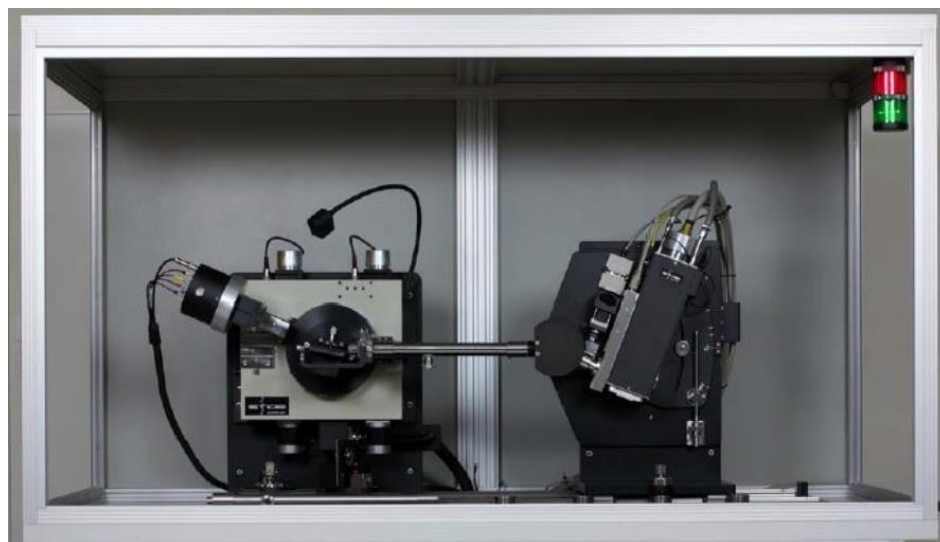


Fig. 3.8 Equipo de Difracción de Rayos X STOE modelo STADI MP.

Fluorescencia de Rayos X (FRX)

Este análisis fue utilizado para caracterizar muestras de WPBC globales y por fracciones de tamaño, entregando resultados semicuantitativos según el siguiente procedimiento:

1. Se verifica que muestra esté bajo #200.
2. Se toma muestra de 0.5 g.
3. Se sitúa muestra en equipo BRUKER modelo S2 PUMA equipado con generador a 50 kV y 2 mA.
4. Calibración de energía y Quality Check como muestra control.
5. Se procesan datos en software analítico Spectra Results Manager.

Microscopia Óptica (OM)

Este procedimiento es relativamente sencillo:

1. Se enciende el computador y se quita el protector del equipo ZEISS Stemi 2000-C
2. Se posiciona una hoja de papel blanca, para contrastar la medición.
3. Se posiciona una regla, se enfoca a 6.5X.

4. Se toma una fotografía y se procesa en el software del equipo. Esto permitirá tener una escala de medición.
5. Se sitúa la muestra a medir sobre el papel blanco y se toman fotografías.

3.3.6. Simulaciones termodinámicas

Hydra/Spaña-Medusa software

1. Se debe abrir el software conocido en la literatura como Medusa, la versión más reciente cambió de nombre a Spaña. Disponible en: <https://sites.google.com/site/chemdiagr/download>
2. Seleccionar File > Data file > New (create). Aquí se abrirá la interfaz de Hydra (Hydrochemical logK Database) (Fig. 3.9).

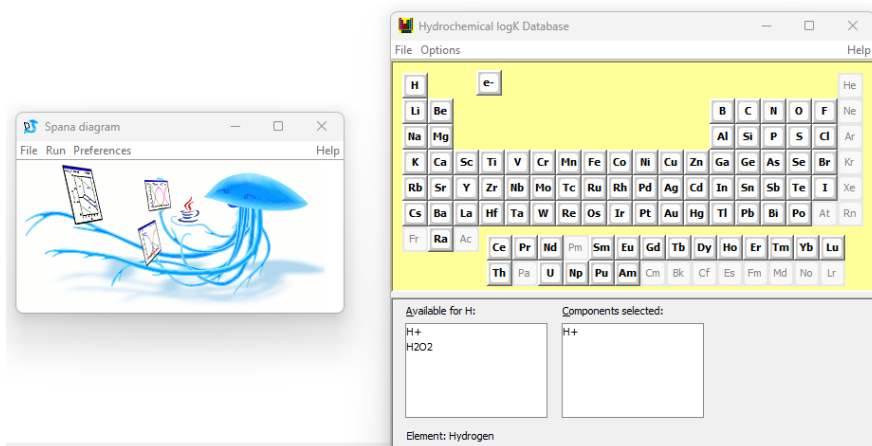


Fig. 3.9 Interfaz de Spaña (izq.) e Hydra (der.).

3. Seleccionar las especies principales que se desean simular. A modo de ejemplo, se selecciona el protón, anión citrato y el electrón para simular su especiación.
4. Luego, buscamos las especies que reaccionan en File > Search reactions en database. Como opcional, se pueden eliminar las especies que no son de interés dando click en la especie y presionando "Remove". Por ejemplo, en la Fig. 3.10 se podría eliminar el hidrógeno gaseoso.

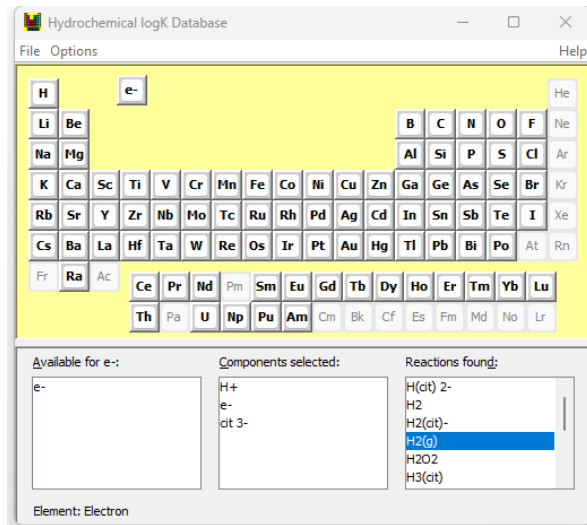


Fig. 3.10 Selección de especies y reacciones a simular.

- Ahora, se da en click en File > Exit y luego se abre una ventana, presionamos en save file and make a Diagram, tal como se muestra en la Fig. 3.11. El archivo se puede guardar donde se prefiera, lo importante es que sea .dat

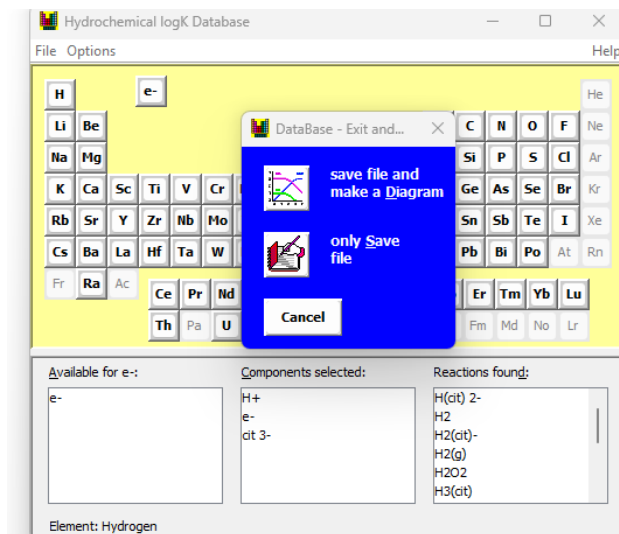


Fig. 3.11 Guardar data termodinámica a utilizar para el sistema.

- Nos movemos a la interfaz de Spana, la cual rastrea el archivo automáticamente y debemos presionar Run.
- Finalmente, se abre la interfaz donde seleccionaremos el diagrama que queremos realizar, las concentraciones, rango de pH, Eh, entre otros (Fig. 3.12).

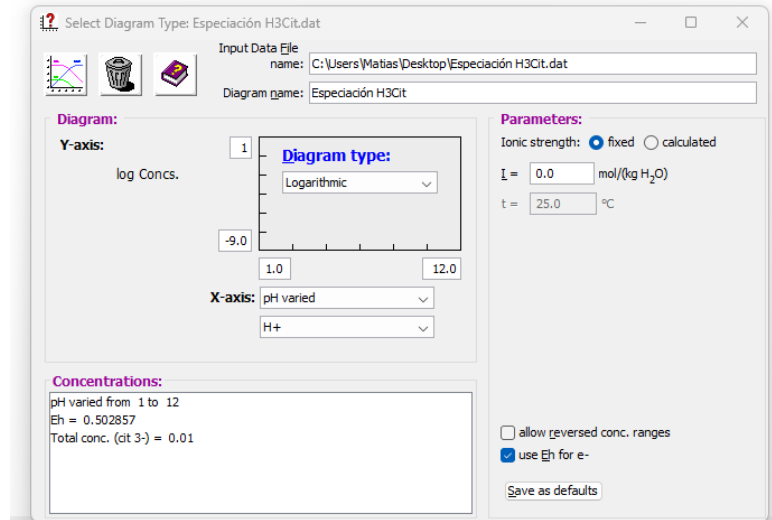


Fig. 3.12 Realizar diagrama en interfaz Spana.

8. En este caso de ejemplo, se selecciona un gráfico “Fraction”, que corresponde a la especiación en función del pH. Se fija una concentración de 0.1 molal para el anión citrato, el Eh se arroja por defecto, la fuerza iónica se ajusta en “fixed” y el rango de pH simulado será entre 1 a 12 (Fig. 3.13).

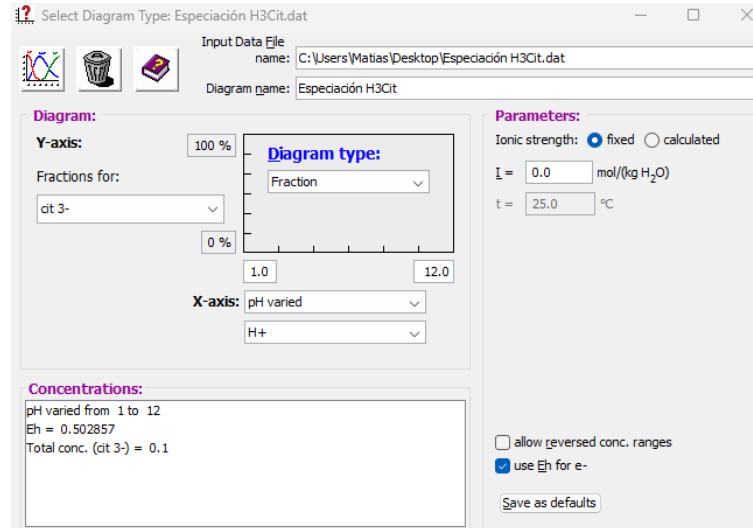


Fig. 3.13 Seleccionar gráfico, parámetros y variables a simular.

9. Finalmente, se presiona en el dibujo del diagrama de la esquina superior izquierda y el software simula el gráfico mostrado en la Fig. 3.14.

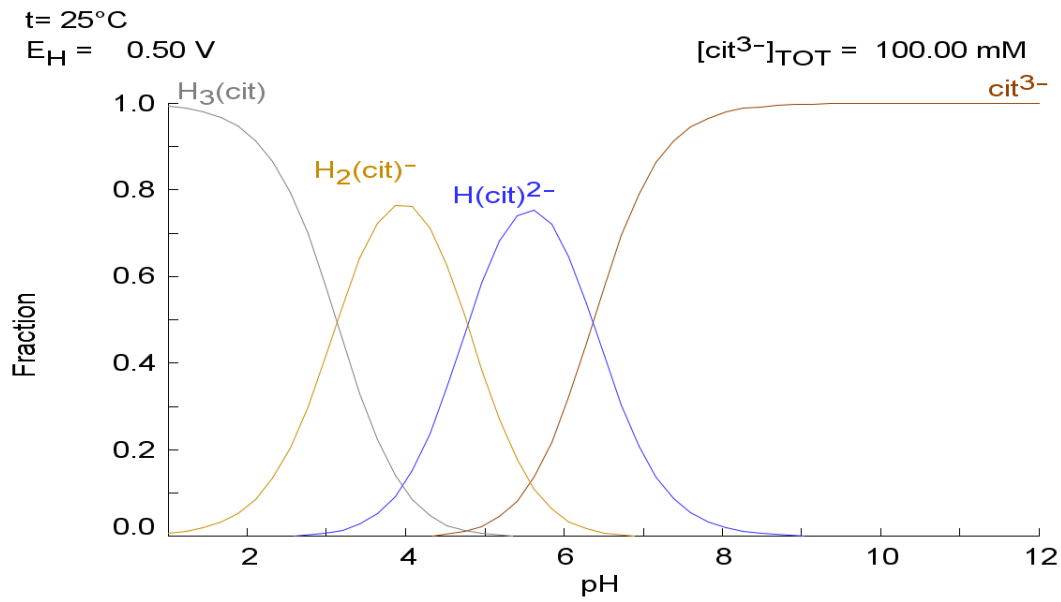


Fig. 3.14 Especiación a modo de ejemplo de ácido cítrico.

Es importante destacar que los datos cuentan con referencias y este software, si bien muchos investigadores lo utilizan en literatura científica, su creador lo recomienda utilizar para casos de estudio de estudiantes, por lo que se debe corroborar la información termodinámica que se está simulando.

Excel

Para las simulaciones termodinámicas del ácido cítrico se realiza la especiación basándose en la amplia data reportada en el libro Citric Acid de Apelbat (Apelbat, 2014), pues es información más actualizada. Por lo que se desarrollan las ecuaciones de especiación y se simula mediante Excel, lo que será detallado en el Capítulo 4.

CAPÍTULO 4. RESULTADOS Y DISCUSIONES

4.1. Reducción de tamaño y Clasificación

La caracterización química de las MP-WPCB y NC-WPCB se muestra en la Tabla 4.1:

Tabla 4.1 Contenido Metálico en WPBC.

Tipo-WPCB	Muestra	%wt.	Cu (wt.%)	Fe (wt.%)	Ni (wt.%)	Zn (wt.%)	Pb (wt.%)	Ag (wt.%)	Au (ppm)
MP-WPCB	Polvo	84.48	34.12	2.28	1.84	0.57	0.01	0.86	460
	AM	9.07	2.30	70.30	4.90	-	-	-	-
	LM	6.45	57.15	0.34	16.85	24.08	-	-	-
NC-WPCB	+2 mm AM	8.18	0.34	66.73	7.19	0.04	-	-	-
	+2 mm LM	1.68	66.75	0.24	0.51	28.1	-	-	-
	+425 μ m -2 mm	49.21	39.75	3.05	0.40	1.11	0.06	0.13	30
	-425 μ m	40.93	12.44	7.85	1.15	-	0.08	1.45	426

Esta caracterización indica un contenido atractivo de oro y plata que concentran el potencial beneficio económico en las fracciones finas, lo que concuerda con el análisis realizado en la revisión del estado del arte. Se identifica un alto contenido de metales base a nivel general, siendo el cobre el más abundante, destacando con un 39.75% en la fracción +425 μ m -2 mm. Por lo tanto, las WPCB son una interesante fuente secundaria de cobre para ser estudiadas por métodos hidrometalúrgicos.

Tras la reducción de tamaño de MP-WPCB, se identificaron elementos metálicos con tonalidades plateadas y grises que no se pulverizaron, sino que se deformaron plásticamente. Estos elementos metálicos no pulverizados al ser sometidos a clasificación magnética manual reaccionaron al imán y se clasificaron en "Altamente Magnéticos (AM)", correspondientes a elementos de color gris con alta respuesta al imán, y "Levemente Magnéticos (LM)", esta última clasificación corresponde al material de color plateado con menor respuesta al imán, pero suficiente para adherirse. El análisis químico de ambos materiales mostró que el AM tenía un alto contenido en hierro (70.30 wt.%) y níquel (4.90 wt.%), lo que concuerda con la alta respuesta al imán, mientras que LM posee un alto contenido de níquel (16.85 wt.%) y un contenido

extremadamente bajo en hierro (0.34 wt.%), siendo la razón de la leve respuesta magnética. Además, debido a la composición, es posible concluir que el material de la LM corresponde a una aleación conocida como cupro-níquel-cinc (7-20%Ni; 14-46% Zn) , que se caracteriza por ser dúctil, es decir, tiende a deformarse plásticamente en lugar de fracturarse, lo que concuerda con el resultado de la pulverización.

Después de la pulverización las NC-WPCB mostraron el mismo comportamiento que las MP-WPCB, donde los metales con tonalidades grises y plateados se deformaron plásticamente sin fracturarse, lo que impide una pulverización eficaz. Debido a lo anterior, se decidió realizar una separación por clases de tamaño utilizando la malla #10 ASTM (2 mm) con el objetivo de comparar la separación por clases de tamaño con la separación magnética.

Después de la separación por clases de tamaño de NC-WPCB, la fracción +2 mm se sometió a la misma prueba de imán de mano de MP-WPCB. El resultado fue el mismo, se obtuvo una fracción levemente magnética (LM +2 mm) y otra altamente magnética (AM +2 mm). La aleación denominada LM +2 mm tiene un 66.7 wt.% de cobre y un 28.1 wt.% de cinc, por lo que, dada su composición, la aleación que es coherente con la revisión del estado del arte es el latón. Mientras que la aleación denominada AM +2 mm contiene 66.73 wt.% de hierro y 7.20 wt.% de níquel, composición muy similar a la AM de las MP-WPCB.

Entonces, se puede concluir que existen aleaciones dúctiles y tenaces, las cuales presentan resistencia a fracturarse, pues absorben energía y se deforman plásticamente. Para las MP-WPCB se tiene como aleación más probable la conocida como cupro-níquel-cinc y otra aleación altamente magnética que posiblemente corresponda a un tipo de acero con presencia de ferrita y/o martensita en su matriz. En suma, para las NC-WPBC se identificó una aleación conocida como latón y otra altamente magnética con las mismas características físicas y químicas que la mencionada anteriormente para MP-WPCB. Es importante destacar que tanto la aleación cupro-níquel-cinc como el latón no son magnéticos, por lo tanto, se sospecha que la respuesta al imán sea debido a la adhesión de partículas de la aleación

altamente magnética presente en las MP-WPCB y NC-WPCB, debido al continuo contacto que provocan los discos del pulverizador. Además, se pierde el cobre presente en estas aleaciones (cupro-niquel-cinc y latón) al ser separadas. Por otro lado, las láminas de cobre, la fibra de vidrio y la resina epoxi se concentran en las fracciones finas, por lo que poseen menor resistencia a la reducción de tamaño, es decir, se fracturan con mayor facilidad. Por lo tanto, al tener componentes que presentan distinta resistencia a la reducción de tamaño, lo que se traduce en una distinta cinética de fractura, se obtiene una alta dispersión de clases de tamaño de partícula.

Cabe destacar que el cobre también es dúctil, sin embargo, su condición de laminado facilita la fractura, a diferencia de las otras aleaciones que cumplen roles estructurales dentro de la WPBC, es decir, no forman parte del “sándwich”, sino que se sitúan sobre la placa madre.

En términos de eficiencia de separación, de acuerdo con los dos métodos estudiados, se logró una eficiencia de separación de hierro de 76.8% y 53.7%, con una pérdida de cobre de 11.9 % y 4.5% por el método de separación magnética y clases de tamaño, respectivamente, debido a la presencia de cobre en aleaciones. Pese a la mayor eficiencia del método magnético, se opta por la separación por clases de tamaño para continuar a la etapa de lixiviación, pues resulta más simple, es más fácil de reproducir (separación magnética depende del imán y los equipos revisados en el Capítulo 3) y se perdió menos masa de cobre en comparación con la separación magnética.

En términos másicos, la fracción -2 mm representa el 90.14 % en peso del sólido y su composición metálica puede verse en la Tabla 4.1, con contenidos de cobre similares a los de un concentrado de cobre chileno actual. Sin embargo, sigue teniendo un alto contenido de hierro. El material de -2 mm fue subdividido por la malla #40 ASTM (425 μm). Esto se debe a que las partículas finas (-425 μm) presentaron serios problemas de mojabilidad y no se logra obtener un sistema sólido-líquido homogéneo, lo que afectó negativa y significativamente los experimentos preliminares de lixiviación. Por lo tanto, para experimentos posteriores se utilizó la fracción +425 μm a -2 mm. Sumado a lo anterior, según el análisis elemental para la fracción +425 μm a -2 mm se muestra

(Tabla 4.1) que el contenido de cobre metálico se concentra en esta fracción, lo que fortalece la decisión de trabajar con esta para el enfoque de esta investigación; y como el contenido de oro y plata es menor que en la fracción -2 mm, es posible concluir que estos metales se concentran en la -425 μm .

En términos de distribución de tamaño de partículas. La Fig. 4.1 muestra la distribución granulométrica de la fracción -2 mm, utilizando 233.3 gramos de NC-WPCB, por lo que al separar en el corte de malla #40 ASTM es posible obtener la distribución granulométrica de la fracción +425 μm a -2 mm, con un P50 de aproximadamente 850 μm y P80 de 1320 μm :

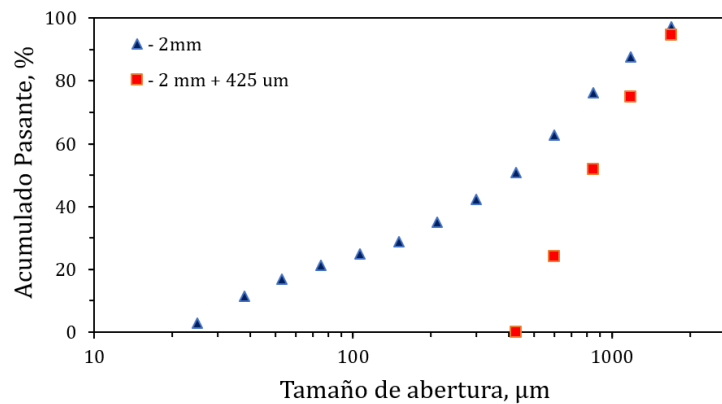


Fig. 4.1 Distribución granulométrica de NC-WPCB.

Para robustecer el análisis, se tomaron fotografías mediante MO de la fracción +425 μm -2 mm que será enviada a lixiviación, lo cual se muestra en la Fig. 4.2. En (1) se observa una aleación ferrosa que no se retuvo en 10 #ASTM, la cual, con base a la información anterior, se identifica como AM +2 mm y es de la misma tonalidad que AM de MP-WPCB. Además, (2) muestra cobre parcialmente liberado de la máscara de soldadura, que tiene un color azul característico de las muestras de NC-WPCB. En (3) se identifica claramente la morfología de las partículas, correspondiente a hojuelas o láminas, lo que concuerda con la estructura básica de las PCB (capas intercaladas de sustrato y láminas de cobre), mientras que la morfología de láminas que se puede apreciar en las aleaciones identificadas como AM +2 mm y LM +2 mm se debe al medio de reducción de tamaño, es decir, a los discos que van golpeando continuamente el

material y lo terminan “aplanando”. En (4) se muestra un fragmento de la máscara de soldadura. Finalmente, es posible notar cómo se adhieren fragmentos de metales de distintas tonalidades a la superficie de otros metales debido al mecanismo de fricción del pulverizador de discos, por lo tanto, es posible concluir que trazas de hierro son adheridas a la superficie de LM +2 mm, otorgando la leve respuesta magnética, ya que el latón o las aleaciones cupro-níquel-cinc no son magnéticas.



Fig. 4.2 NC-WPCB +425 μm a -2 mm utilizando ZEISS Stemi 2000-C (MO) a 6.5X.

4.2. Lixiviación

4.2.1. Simulaciones termodinámicas y aspectos químicos

La especiación de los sistemas Metal- H_3Cit - H_2O_2 , mostrados en la Fig. 4.3 (b) a (f), fueron calculados usando el software Medusa-Hydra que incorpora los datos termodinámicos de la Referencia Estándar NIST Data Base 46 V8 (Burgess, 2004), lo que se presenta en la Tabla 4.2. Cabe destacar que esta base de datos se encuentra obsoleta, de hecho, se requiere simular un sistema operativo Windows XP para poder acceder a ella y verificar los valores, sin embargo, son los datos termodinámicos disponibles para realizar los cálculos y concuerdan con otras investigaciones. Por lo anterior, es posible mencionar que en las soluciones metal-citrato hay un nicho importante de investigación de termodinámica de electrolitos.

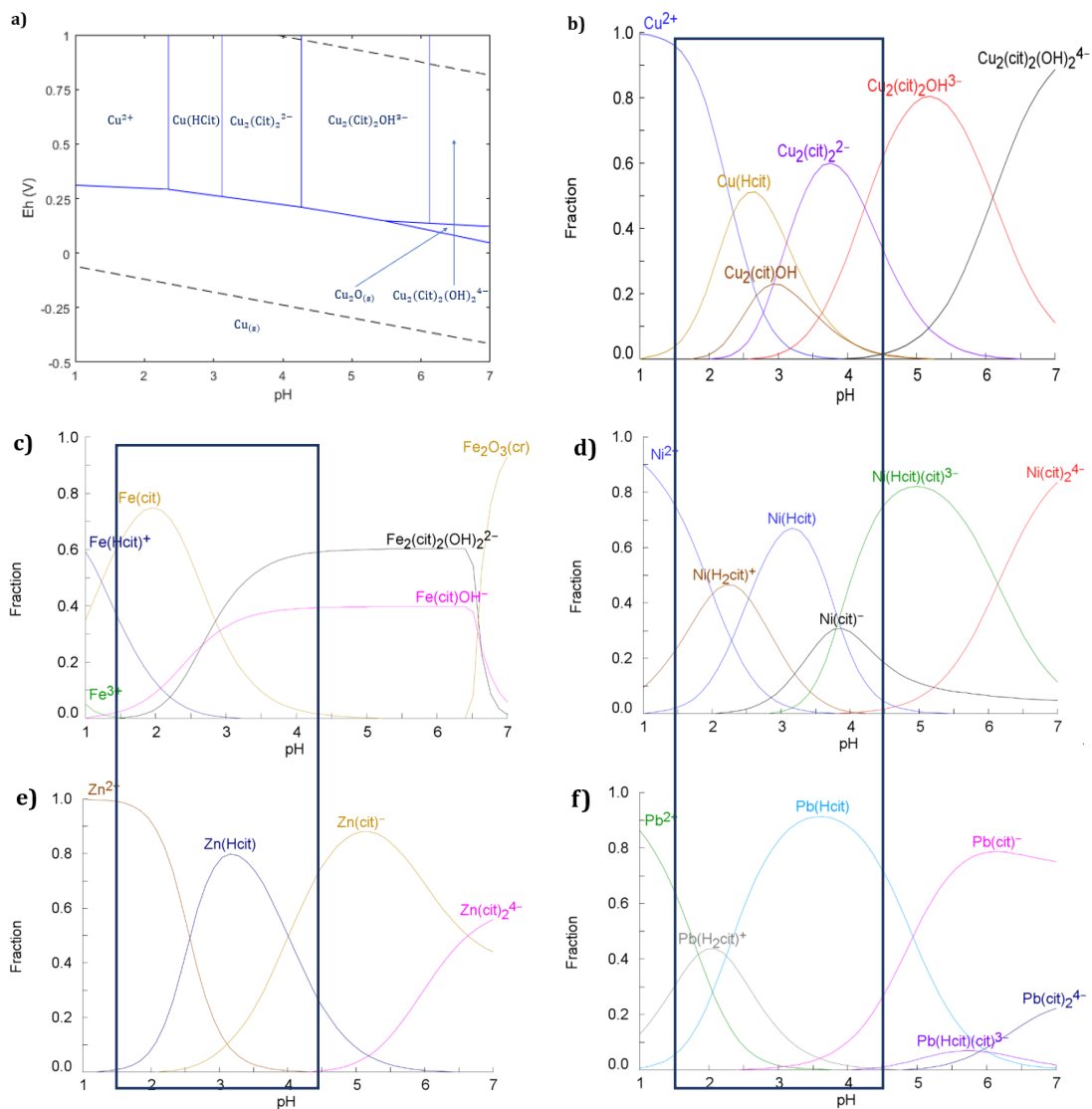


Fig. 4.3 Diagramas de Pourbaix (a) y especiación (b, c, d, e, f) a la condición: 0.091 M cobre (II), 0.20 mM hierro (III), 0.20 mM níquel (II), 3.0 mM cinc (II), 50 μM plomo (II), 0.1M ácido cítrico y 6 % w/v peróxido de hidrógeno.

Tabla 4.2 Data termodinámica de las especies presentes en los diagramas simulados.

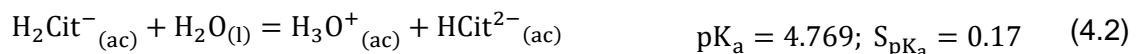
	Ecuación	log <i>k</i>
(1)	$H^+ + Cu^{2+} + cit^{3-} = Cu(Hcit)$	10.9
(2)	$2Cu^{2+} + 2cit^{3-} = Cu_2(cit)_2^{2-}$	16.74
(3)	$2Cu^{2+} + 2cit^{3-} = 2H^+ + Cu_2(cit)_2(OH)_2^{4-}$	6.39
(4)	$2Cu^{2+} + 2cit^{3-} = H^+ + Cu_2(cit)_2OH^{3-}$	12.49
(5)	$2Cu^{2+} + cit^{3-} = H^+ + Cu_2(cit)OH$	6.56
(6)	$H^+ + Fe^{3+} + cit^{3-} = Fe(Hcit)^+$	14.34
(7)	$Fe^{3+} + cit^{3-} = Fe(cit)$	13.11
(8)	$2Fe^{3+} + 2cit^{3-} = 2H^+ + Fe_2(cit)_2(OH)_2^{2-}$	24.38
(9)	$Fe^{3+} + cit^{3-} = H^+ + Fe(cit)OH^-$	10.2
(10)	$2Fe^{3+} + 3H_2O = 6H^+ + Fe_2O_3^0$	0.101
(11)	$2H^+ + Ni^{2+} + cit^{3-} = Ni(H_2cit)^+$	13.31
(12)	$H^+ + Ni^{2+} + cit^{3-} = Ni(Hcit)$	10.78
(13)	$Ni^{2+} + cit^{3-} = Ni(cit)^-$	6.91
(14)	$H^+ + Ni^{2+} + 2cit^{3-} = Ni(Hcit)(cit)^{3-}$	15.39
(15)	$Ni^{2+} + 2cit^{3-} = Ni(cit)_2^{4-}$	9.25
(16)	$Zn^{2+} + 2cit^{3-} = Zn(cit)_2$	7.47
(17)	$H^+ + Zn^{2+} + cit^{3-} = Zn(Hcit)$	10.26
(18)	$Zn^{2+} + cit^{3-} = Zn(cit)^-$	6.25
(19)	$2H^+ + Pb^{2+} + cit^{3-} = Pb(H_2cit)^+$	13.46
(20)	$H^+ + Pb^{2+} + cit^{3-} = Pb(Hcit)$	11.21
(21)	$Pb^{2+} + cit^{3-} = Pb(cit)^-$	6.27
(22)	$H^+ + Pb^{2+} + 2cit^{3-} = Pb(Hcit)(cit)^{3-}$	12.75
(23)	$Pb^{2+} + 2cit^{3-} = Pb(cit)_2^{4-}$	6.84

Las áreas marcadas en la Fig. 4.3 muestran las condiciones experimentales de pH, indicando la predominancia de especies solubles para cobre, hierro, cinc, plomo y níquel. Particularmente, predominan las especies de la forma M^{+2} para cobre, cinc y níquel entre pH 1.5 a 2.5, y Metal-HCit entre pH 2.5 a 4.5 para cinc, plomo y níquel. Mientras que el hierro tiende a formar diferentes complejos solubles, lo que justifica el pretratamiento de separación magnética para evitar su presencia en el PLS producido durante la lixiviación. Este es un aspecto relevante ya que el alto contenido de hierro en

el PLS representa problemas operacionales en las plantas de electro-obtención de cobre, debido al posible arrastre de acuoso a EW por condiciones operacionales de SX, por consiguiente, pérdida de eficiencia farádica.

Dado que el cobre es el elemento predominante en el sistema estudiado (Tabla 4.1), su comportamiento también fue analizado mediante el diagrama de Pourbaix, como se muestra en la Fig. 4.3 (a). A partir de este diagrama se puede establecer que la lixiviación ocurrirá en un amplio rango de pH cuando el potencial redox del sistema esté por encima de 300 mV a pH alrededor de 1.5 y por encima de 200 mV a pH alrededor de 4.5, lo cual es consistente con los diagramas reportados por Tamilmanni et al. (2002) y también por Torres and Lapidus (2016a), mientras que difiere en la especie Cu(HCit) de Torres & Lapidus (2016b), pues acorde a su data la especie Cu₂CitOH predomina sobre Cu(HCit) por lo que se reporta en el Pourbaix, mientras que en nuestra simulación se puede observar que la especie Cu(HCit) predomina por sobre la Cu₂CitOH, como se muestra en la Fig. 4.3 (b) y por eso se reporta en la Fig. 4.3 (a). Como se mencionó anteriormente, no se tiene data actualizada sobre esta información y el NIST declaró obsoleta la data anterior, por lo tanto, estos diagramas se consideran aproximaciones que nos pueden acercar a la realidad. La evidencia experimental sí nos puede permitir asegurar que ocurre disolución de metales base en presencia de sales de citrato y peróxido de hidrógeno.

Sumado a lo anterior, se debe estudiar la disociación del ácido cítrico para conocer su especiación, pues hay bastante data que permite realizar un estudio termodinámico. En su reciente libro Citric Acid, Apelblat (2014) reporta 18 datos de la primera disociación del ácido cítrico en agua pura a 25 °C, 16 de la segunda y 15 de la tercera. Los valores promedio y la desviación estándar se muestran a continuación:



Como se puede observar, la desviación estándar muestral del inverso aditivo del logaritmo base 10 de la constante de acidez K_a es baja, resultando de 3.0%, 3.6% y 5.7%, por lo que podemos decir que la data es confiable y reproducible. Como observación, se descarta el séptimo dato de la segunda disociación ($pK_a = 3.900$), pues tenía una desviación de 16% respecto al promedio de todos los datos, lo cual era una dispersión considerable en comparación al resto. Además, también se reporta data a otras temperaturas, en caso de que sea de interés del lector.

Ahora, desarrollando matemáticamente la especiación, se define la concentración total (c_T) como:

$$c_T = [H_3Cit] + [H_2Cit^-] + [HCit^{2-}] + [Cit^{3-}] \quad (4.4)$$

Mientras que las constantes de equilibrio, aproximando el coeficiente de actividad a la unidad, se definen como:

$$K_1 = \frac{[H^+][H_2Cit^-]}{[H_3Cit]} = 7.44 \cdot 10^{-4} \quad (4.5)$$

$$K_2 = \frac{[H^+][HCit^{2-}]}{[H_2Cit^-]} = 2.00 \cdot 10^{-5} \quad (4.6)$$

$$K_3 = \frac{[H^+][Cit^{3-}]}{[HCit^{2-}]} = 6.44 \cdot 10^{-7} \quad (4.7)$$

Luego, la fracción de cada especie (α_i) viene dada por:

$$\alpha_0 = \frac{[H_3Cit]}{[H_3Cit] + [H_2Cit^-] + [HCit^{2-}] + [Cit^{3-}]} \quad (4.8)$$

$$\alpha_1 = \frac{[H_2Cit^-]}{[H_3Cit] + [H_2Cit^-] + [HCit^{2-}] + [Cit^{3-}]} \quad (4.9)$$

$$\alpha_2 = \frac{[HCit^{2-}]}{[H_3Cit] + [H_2Cit^-] + [HCit^{2-}] + [Cit^{3-}]} \quad (4.10)$$

$$\alpha_3 = \frac{[Cit^{3-}]}{[H_3Cit] + [H_2Cit^-] + [HCit^{2-}] + [Cit^{3-}]} \quad (4.11)$$

Entonces, es posible obtener expresiones que permiten graficar la especiación en función del pH, ya que la concentración total se deja en función de las constantes y la concentración de protones:

$$\alpha_0 = \frac{[\text{H}^+]^3}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_1 + [\text{H}^+] K_1 K_2 + K_1 K_2 K_3} \quad (4.12)$$

$$\alpha_1 = \frac{[\text{H}^+]^2 K_1}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_1 + [\text{H}^+] K_1 K_2 + K_1 K_2 K_3} \quad (4.13)$$

$$\alpha_2 = \frac{[\text{H}^+] K_1 K_2}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_1 + [\text{H}^+] K_1 K_2 + K_1 K_2 K_3} \quad (4.14)$$

$$\alpha_3 = \frac{K_1 K_2 K_3}{[\text{H}^+]^3 + [\text{H}^+]^2 K_1 + [\text{H}^+] K_1 K_2 + K_1 K_2 K_3} \quad (4.15)$$

Como se puede apreciar en la Fig. 4.4, el ácido cítrico se comporta como monobásico ($\text{H}_3\text{Cit} = \text{H}_2\text{Cit}^- + \text{H}^+$) hasta aproximadamente pH 1.5, luego comienza a tener relevancia la segunda disociación, sin embargo, esta última comienza a predominar sobre pH 3.0. Posteriormente, a pH 4.5 aproximadamente, comienza a predominar la tercera disociación con aparición de la cuarta disociación. Entonces, para pH entre 1.5 a 4.5 es relevante considerar la primera y segunda disociación. Como se puede observar, esta simulación termodinámica es coherente con la simulación de ejemplo realizada en el software Hydra/Spina-Medusa de la metodología experimental (Título 3.6), por lo tanto, podemos decir que este software es válido para realizar aproximaciones de especiación del sistema $\text{H}_3\text{Cit}_{(\text{ac})}-\text{H}_2\text{O}_{(\text{l})}$.

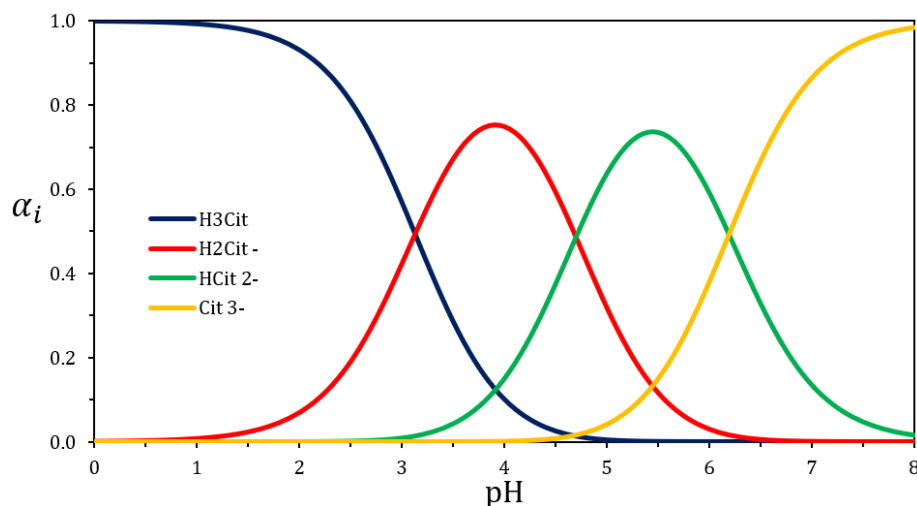


Fig. 4.4 Especiación del ácido cítrico en función del pH en agua pura a 25 °C.

Otra forma de estudiar la especiación es en función de la concentración total del ácido en vez de en función del pH, lo cual fue estudiado por Apelblat (2014) a 25 °C en agua pura y se presenta en la Fig. 4.5:

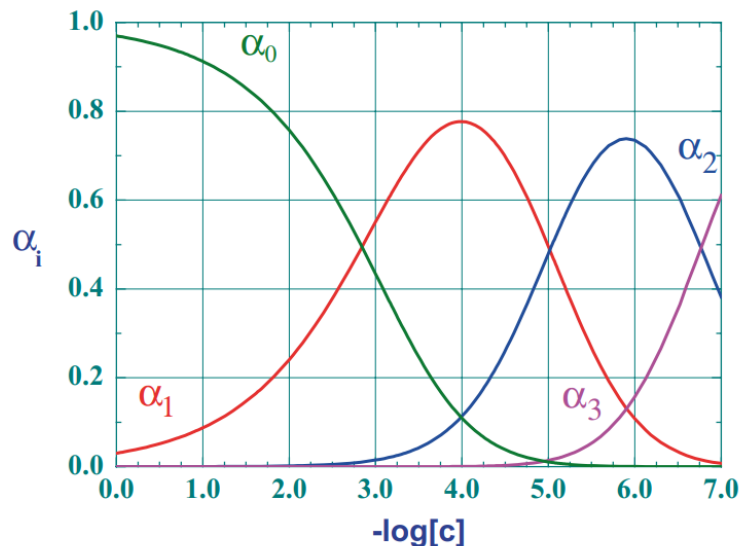


Fig. 4.5 Especiación de ácido cítrico en función de la concentración total cT en agua pura a 25°C, extraído de Apelblat (2014).

Lo anterior muestra que para concentraciones $c > 10^{-3}$ mol/L el ácido cítrico se comporta como monobásico ($H_3Cit = H_2Cit^- + H^+$). Entre 10^{-3} mol/L y 10^{-6} mol/L se encuentra el equilibrio entre H_2Cit^- y $HCit^{2-}$, mientras que el tercer paso de disociación solo es relevante en soluciones acuosas extremadamente diluidas ($c < 10^{-5}$ mol/L).

Por otro lado, se debe considerar el peróxido de hidrógeno. El $H_2O_{2(l)}$ se comporta como un ácido débil a 20 °C, disociándose según la Ecuación 4.16 (Eul et al., 2001):



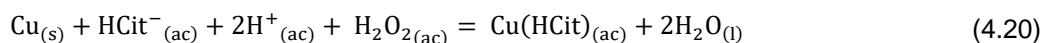
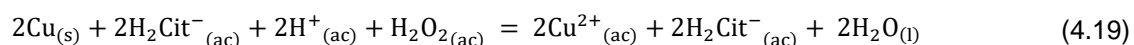
Sin embargo, utilizando HSC Chemistry V10, en medio ácido puede actuar como agente oxidante según la siguiente reacción:



Además, a partir del HSC Chemistry V10 se extrae la reacción de oxidación de cobre sólido según:



Por lo tanto, considerando el análisis termodinámico realizado y las especies en solución, se proponen las siguientes reacciones predominantes para la disolución del cobre sólido en un rango de pH entre 1 a 3 aproximadamente, combinando ácido cítrico (agente lixivante) y peróxido de hidrógeno (agente oxidante), sin considerar la descomposición de este último:



Ahora, para verificar la ocurrencia termodinámica de las reacciones propuestas, se calcula la energía libre de Gibbs a 25 °C utilizando los datos de la Tabla 4.2, Ecuaciones 4.17, 4.18 y los postulados realizados en la revisión del estado del arte ($\Delta G^0 = -zFE^0$ y $\Delta G^0 = RT\ln|k|$), obteniendo valores de -246.24 kJ/mol y -337.78 kJ/mol para las Ecuaciones 4.19 y 4.20, respectivamente. Por lo tanto, ambas reacciones propuestas son espontáneas.

Sumado a lo anterior, se debe considerar la posibilidad de la descomposición del peróxido de hidrógeno, ya que este se puede descomponer tanto en medios básicos como ácidos, acorde a la reacción 4.21. La velocidad de descomposición de la reacción (8) depende de factores como la temperatura, el pH, presencia/ausencia de catalizadores (iones metálicos como cúprico, férrico, ferroso, entre otros). Para H₂O₂ puro, la descomposición incrementa aproximadamente 2.3 veces por cada incremento de 10 °C en la temperatura y se han registrado valores de 1.6 veces por cada incremento de 10°C para soluciones impuras y no estabilizadas.

Hay evidencia de que, la descomposición se genera a través de reacciones en cadena que involucran radicales libres en presencia de catalizadores. Los radicales libres

pueden formarse mediante la ruptura homolítica tanto del enlace O-O como del enlace O-H (Eul et al., 2001), como se muestra en las Ecuaciones 4.22 y 4.23.



Sumado a lo anterior, es posible que el peróxido de hidrógeno pueda degradar el citrato, ya que tiene la capacidad de oxidar moléculas orgánicas mediante diferentes mecanismos investigados en el área de la química orgánica (Targhan et al., 2021).

Por último, en base a lo discutido en la revisión del estado del arte, existe la hipótesis de que el ácido cítrico provoca una descomposición de la resina epoxi, liberando aminas a la solución y, por lo tanto, incrementa el pH de la solución (Valix et al., 2017). Otra alternativa propuesta es la generación de hidroxilo en solución por la oxidación de cationes con carga n a carga $n+1$ debido a la presencia de peróxido de hidrógeno (Segura-Bailón & Lapidus, 2021). Ambas hipótesis justifican un incremento en el pH de la solución y una disminución en la cinética de disolución.

4.2.2 Lixiviación preliminar

Los parámetros de lixiviación vienen dados en la Tabla 4.3, los cuales fueron seleccionados a partir de información reportada en literatura técnica.

Tabla 4.3 Parámetros y resultados de pruebas de lixiviación preliminares a partir de fracción fina de MP-WPCB. Todas las pruebas se llevaron a cabo por 4 horas a 30 °C, y con una razón de 2.5 g por cada 100 mL de solución lixivante.

N° prueba	H ₃ Cit (mol/L)	H ₂ O ₂ (wt.%/vol)	Extracción Fe (wt.%)	Extracción Cu (wt.%)
1	1.5	6	96.7	91.3
2	1.5	0	4.6	0.02
3	1.0	6	75.3	94.2
4	1.0	0	4.6	0.04
5	0.5	6	68.6	84.1
6	0.5	0	49.7	0.3
7	0.1	6	4.5	48.5

Específicamente se consideraron las experiencias de lixiviación en sistemas similares con sales de citrato mencionadas anteriormente en la revisión del conocimiento. Particularmente evaluando la adición de peróxido de hidrógeno como un agente oxidante “eco-amigable”, o menos contaminante. Además, esta tabla contiene los resultados de las pruebas de lixiviación en términos de extracción de cobre y hierro.

Las pruebas 2, 4 y 6 indican que la disolución de cobre en ausencia de peróxido de hidrógeno es despreciable, no superando el 0.3 wt.% de extracción, sin embargo, la extracción de hierro alcanzó el 49.7 wt.%. Las pruebas 1, 3 y 5 muestran niveles de extracción de cobre que van del 84.1 al 94.2 wt.% en presencia de H_2O_2 , alcanzando valores de concentración de cobre en el PLS entre 7.2 y 8.0 g/L, lo cual está en función de la concentración de ácido cítrico. Además, se aprecia una alta extracción de hierro en estas pruebas, alcanzado la más alta en la prueba 1 de 96.7%, lo que es equivalente a 0.55 g/L de hierro en el PLS.

En contraparte, la prueba 7 muestra que la extracción de cobre es un orden de magnitud mayor que la de hierro, 48.5% y 4.5%, respectivamente. El PLS obtenido posee concentraciones de 4.14 g/L de cobre y 0.03 g/L de hierro, lo que es atractivo para una etapa posterior de extracción por solvente. Entonces, es posible decir que al disminuir 5 veces el H_3Cit de 0.5 a 0.1 mol/L, la extracción provocada por la lixiviación se redujo, sin embargo, esto representó una condición de mejora para el control del hierro en el PLS.

4.2.3 Efecto de la temperatura en lixiviación

La cinética de la disolución del cobre a 20, 30 y 40 °C se muestra en Fig. 4.6 (a). El aumento en la pendiente en los primeros instantes de la lixiviación sugiere un proceso de disolución controlado químicamente que se ve favorecido por el aumento de temperatura. Los máximos contenidos de cobre en PLS fueron de 2.9, 4.5 y 5.7 g/L para 40, 30 y 20 °C, respectivamente. En otras palabras, el aumento de la temperatura favoreció la cinética de lixiviación, como se esperaba, pero el contenido máximo de

cobre en PLS disminuyó. Este comportamiento inusual se atribuyó a la formación de un sólido que contiene cobre, lo cual se discutirá a posteriormente.

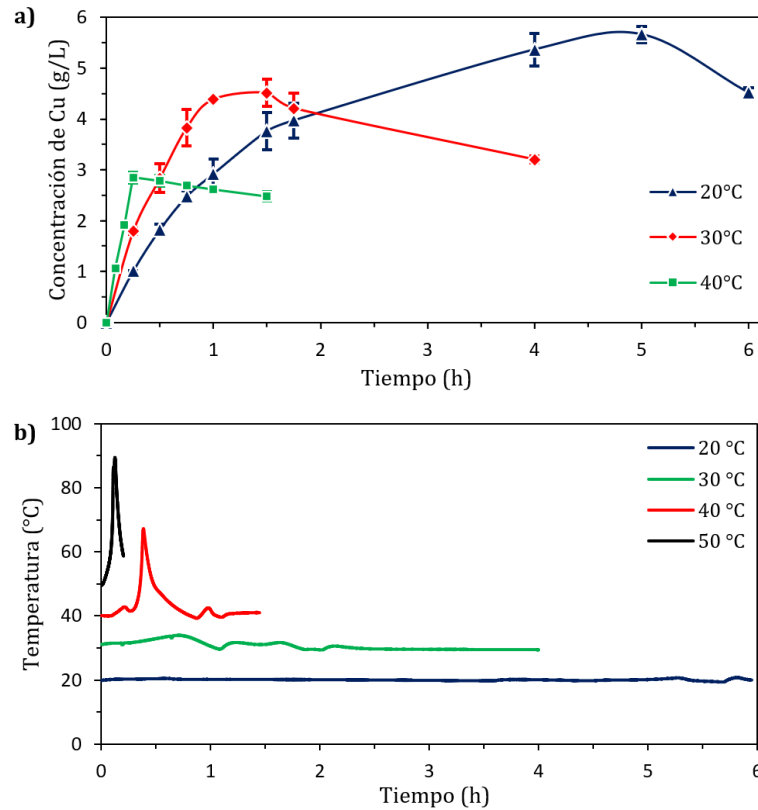


Fig. 4.6 Lixiviación de cobre desde NC-WPCB +425 μm con una solución de 0.1 M de ácido cítrico y 6% p/v de peróxido de hidrógeno como agente oxidante. Todas las pruebas se realizan a la temperatura indicada con una agitación de 300 rpm y a una razón de 2.5 g por cada 100 mL de solución lixivante.

La Fig. 4.6 (b) muestra la evolución de la temperatura durante los experimentos de lixiviación presentados en la Fig. 4.6 (a), incluyendo un experimento adicional que se llevó a cabo a 50 °C, sin embargo, se observó un burbujeo mucho más intenso debido a que la descomposición del peróxido de hidrógeno fue acelerada por el incremento de la temperatura, lo que generó una fase de espuma en la superficie del reactor, provocando un rebalse de manera similar a una celda de flotación, por lo que no se replicó este experimento y no se recomienda realizarlo, aunque sí se pudieron extraer los datos reportados del sensor pasco. Cuando la temperatura se fijó en 20 °C, no se observó un cambio significativo en la temperatura durante las 6 horas de duración del experimento. A 30 °C, si bien ocurrieron fluctuaciones en la temperatura de la solución,

estas fueron controladas por el baño termoestabilizado de agua. Sin embargo, cuando la temperatura inicial fue de 40 y 50 °C, hubo picos de temperatura que alcanzaron los 67.5 y 89.4 °C, respectivamente, después de lo cual la solución volvió a la temperatura de operación debido al baño termoestabilizado. Este comportamiento demuestra la significativa naturaleza exotérmica del proceso de oxidación facilitado por el H₂O₂ y el efecto de la temperatura en su descomposición.

Además de las variaciones de temperatura, se observó un intenso burbujeo de la solución durante los experimentos. Este burbujeo aumentó con la temperatura y se intensificó justo en los picos de temperatura de la Fig. 4.6 (b). Esto es consistente con la naturaleza exotérmica de la descomposición de H₂O₂, pues esos burbujeos se pueden asociar a la formación de oxígeno gaseoso. Además, después de que se alcanzara el pico de temperatura, el color de la solución cambió de azul cristalino a azul claro turbio/opaco, lo que está asociado con la precipitación de un sólido que contiene cobre.

Para complementar el análisis se estudia la cinética de disolución en los instantes iniciales, es decir, anterior a la caída de la concentración por formación de un sólido que contiene cobre. En primer lugar, se utilizó el modelo del núcleo sin reaccionar visto en la revisión de la literatura. Realizando un breve recordatorio, para partículas de morfología laminar, la conversión de la reacción (X_{Cu}) es igual a t/τ , tanto para el control químico como para el control difusional a través de la película líquida. Mientras que la conversión al cuadrado es igual a t/τ para el control difusional a través de la capa reaccionada (Levenspiel, 1999). Los resultados se muestran en la Fig. 4.7. Específicamente, para el control químico se presentan valores de R² de 0.9889, 0.9807 y 0.9987 para las temperaturas 20, 30 y 40 °C, respectivamente. Mientras que para el control difusional a través de la capa reaccionada se obtienen valores de R² de 0.9884, 0.9947 y 0.9579 para las temperaturas 20, 30 y 40 °C, respectivamente. Los datos experimentales se ajustaron bien a ambos modelos como se muestra, por lo tanto, no es posible concluir si la lixiviación fue controlada química o difusionalmente, entonces se hizo un análisis basado en la ecuación de Arrhenius.

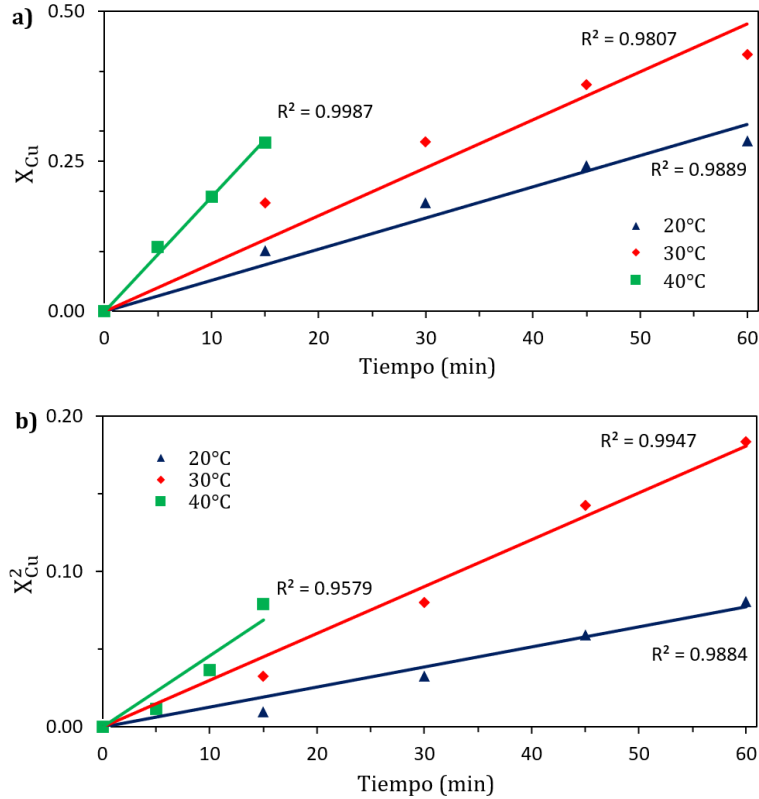


Fig. 4.7 Ajuste conversión-tiempo para control químico/difusional a través de la película líquida (a) y ajuste para conversión-tiempo para control difusional a través de la capa reaccionada (b).

Ahora, considerando el comportamiento de la aparición del cobre en solución a 20 y 30 °C, además del aumento de la tasa de disolución al incrementar la temperatura, es posible suponer una cinética de primer orden para estimar la energía de activación. Entonces, combinando el modelo de núcleo sin reaccionar para la constante cinética K_s descrita en la revisión de la literatura con la ecuación de disolución propuesta 4.19 y la ecuación de Arrhenius a distintas temperaturas, es posible obtener la Ecuación 4.24 y así graficar la Fig. 4.8.

$$k_s = \frac{\rho_B \cdot L}{b \cdot \tau \cdot C_{AL}} \quad (4.24)$$

Donde por estequiometria b es igual a 1, considerando la densidad del cobre como 9.86 g/cm³ y el peso atómico como 63.546 g/mol, se obtiene una densidad molar ρ_B de 141000 mol/m³. Además, se considera un espesor de lámina medio de 50 μm tras reducción de tamaño, lo que es equivalente a $5 \cdot 10^{-5}$ m. La concentración del agente

lixiviante es 0.1 molar o 100 mol/m³. Finalmente, el parámetro τ se obtiene como la pendiente de cada ajuste para el mecanismo de control químico mostrado en la Fig. 4.7 (a), correspondiendo a 174.59, 110.48 y 52.547 para 20, 30 y 40 °C, respectivamente. Luego, graficando la constante cinética obtenida para cada temperatura en función del inverso de la temperatura en Kelvin, tal como se muestra en la Fig. 4.8 es posible calcular la energía de activación según:

$$E_a = -m \cdot R \quad (4.25)$$

Considerando la constante de los gases ideales R igual a 8.314 J/mol·K, se obtiene una energía de activación de 45.69 kJ/mol. Por lo tanto, el proceso de disolución del cobre de las WPBC en un medio con citrato y peróxido de hidrogeno está controlado químicamente.

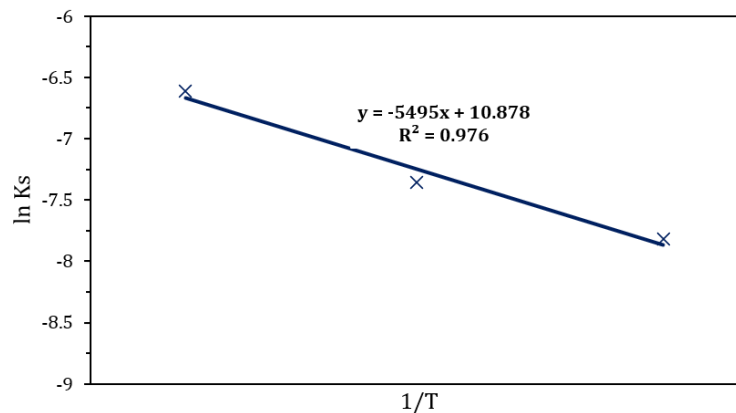


Fig. 4.8 Estimación de la energía de activación.

La Fig. 4.9 muestra la evolución del potencial redox, el pH y el contenido de cobre en PLS durante la lixiviación a diferentes temperaturas. A 20 °C, la disolución de cobre (a) se puede describir en tres etapas. La primera etapa está asociada a un rápido aumento en la concentración de cobre durante la primera hora a una tasa promedio de 3.51 g/L/h, que va acompañado de burbujeo en el reactor debido a la descomposición de H₂O₂. Luego, la tasa de disolución de cobre disminuye a 0.62 g/L/h y se alcanza una concentración máxima de cobre de 5.7 ± 0.16 g/L después de 5 horas. La etapa final

muestra una disminución en la concentración acompañada de la formación de sólidos. Además, se muestra una pequeña disminución en el potencial redox de 720 a 688 mV durante la primera hora de lixiviación, después de lo cual el potencial permanece casi constante en 680 ± 5 mV durante aproximadamente 3 horas. Luego, disminuye de 675 a 652 mV en la siguiente hora, finalmente decae a 620 mV en la última hora. El pH de la solución se comporta de manera similar, pero en alza, aumentando de 1.6 a 2.3 en la primera hora, seguido de un aumento moderado y constante durante aproximadamente 4 horas. En este punto hay un rápido aumento, alcanzando un valor de alrededor de 4.3. Por lo tanto, la precipitación de sólidos se caracteriza por un cambio rápido en el pH de la solución y una variación moderada del potencial redox.

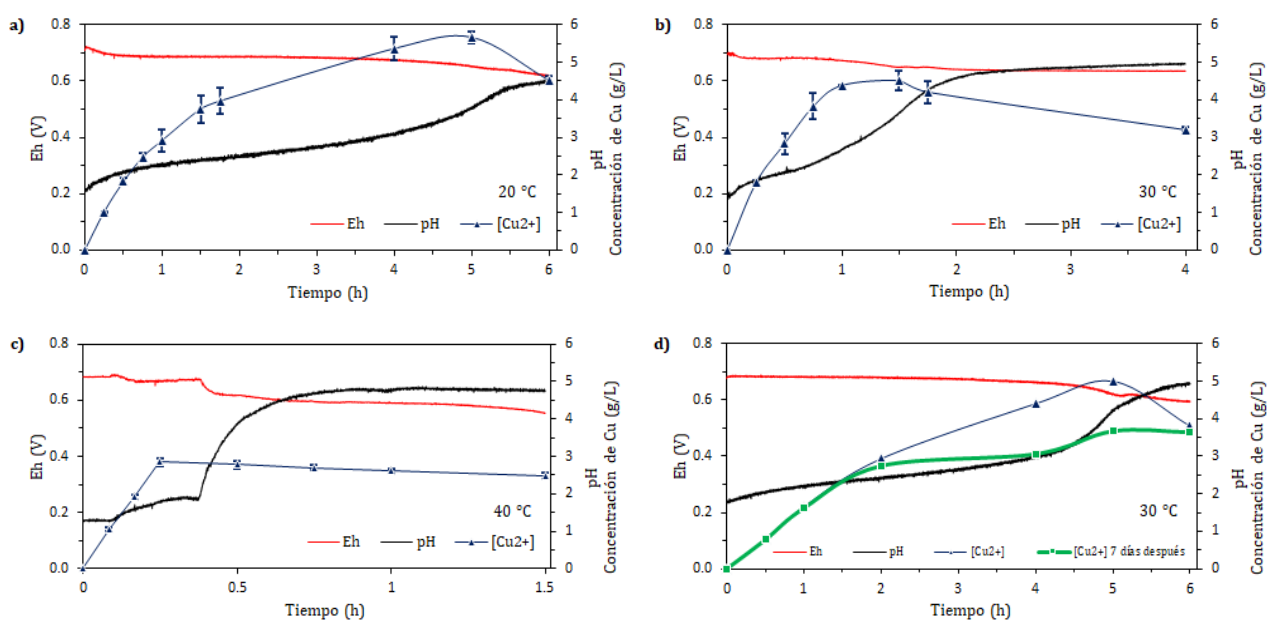


Fig. 4.9 Evolución de Eh, pH y concentración de cobre en función del tiempo durante la lixiviación a la temperatura indicada.

El comportamiento descrito anteriormente para el experimento a 20 °C también puede caracterizar la lixiviación a temperaturas más altas, aunque la segunda etapa descrita anteriormente se ve reducida. A 30 °C, la concentración de cobre aumentó a una velocidad de 5.87 g/L/h durante la primera hora, lo que representó un aumento del 67% en comparación con la lixiviación a 20 °C. Además, se observó un burbujeo más intenso dentro del reactor. Sin embargo, la concentración máxima de cobre alcanzada a 30 °C

fue de 4.5 ± 0.27 g/L a las 1.5 horas, después de lo cual la concentración de cobre en la solución disminuyó junto con la precipitación de sólidos. Durante las primeras 1.5 horas, el pH aumentó de 1.4 a 3.9. Este rápido consumo de protones es consistente con la disolución observada. El potencial redox disminuyó de 705 a 640 mV durante este mismo periodo. El pH continuó aumentando mientras que el cobre en la solución disminuía, sin una variación significativa en Eh. El sólido que contenía cobre precipitó cuando el pH alcanzó un valor de alrededor de 4 y un Eh de alrededor de 630 mV. Esto ocurrió más rápido que a 20 °C.

A 40 °C solo ocurren dos etapas, con un burbujeo violento debido a la descomposición más rápida del peróxido de hidrógeno a temperaturas más altas. En los primeros 15 minutos de lixiviación, la concentración de cobre en la solución aumentó a una velocidad de 11.88 g/L/h, alcanzando una concentración máxima de 2.9 ± 0.11 g/L. El pH de la solución aumentó de 1.3 a alrededor de 1.8, mientras que el potencial redox se mantuvo casi constante alrededor de 680 mV, aunque tanto el pH como el Eh permanecieron constantes durante unos minutos. A los 30 minutos la concentración de cobre en la solución había disminuido a 2.8 ± 0.11 g/L y el pH aumentó rápidamente a alrededor de 4, el cual continuó aumentando posteriormente. El valor de Eh medido se encuentra alrededor de 630 mV con una disminución gradual al transcurrir el tiempo. Por lo tanto, la precipitación del sólido que contenía cobre ocurrió a un valor de pH alrededor de 4, independientemente de la temperatura de la solución.

Para validar la generación del precipitado sólido que contiene cobre, se realizó una prueba de lixiviación de control utilizando cables de cobre con una pureza del 99.99% a 30 °C, donde se monitorearon el pH y el Eh. Los resultados se muestran en la Fig. 4.9 (d). El comportamiento observado fue consistente con lo descrito anteriormente, alcanzando una concentración de cobre en solución de 4.4 g/L después de 4 horas, lo que equivale a una extracción del 17.2%. Sin embargo, entre las 4.5 horas y las 5.25 horas, hubo un aumento del pH de 3.3 a 4.5 y una disminución del potencial de 650 mV a 620 mV. A las 5.25 horas la solución pasó de un color azul cristalino a un celeste opaco/turbio, mostrando evidencia de precipitados, lo cual es consistente con la disminución de la concentración de cobre entre las horas 5 y 6. Además, las muestras

tomadas durante la lixiviación se dejaron durante siete días en el laboratorio a temperatura ambiente y se midió nuevamente la concentración de cobre en la solución. Los resultados mostraron una disminución de la concentración en comparación con las muestras tomadas durante la lixiviación, lo que indica que la formación del sólido se debe a la precipitación por saturación, en lugar de la cementación esperada debido a la presencia de metales puros en el sistema, tales como Zn, Fe, Ni y Pb. Además, se descarta que el sólido con contenido de cobre posea un mecanismo de precipitación superficial asociado a la presencia de resina epoxi degradada como indica Valix et al. (2017) para el sistema ácido cítrico -resina epoxi – cobre (investigación en la cual precipitó citrato de cobre), pues el PLS del presente estudio es filtrado y aun así, con el paso del tiempo sigue precipitando. Por lo tanto, se debe proponer una nueva hipótesis de precipitación cuando la solución lixivante corresponde a ácido cítrico y peróxido de hidrógeno.

Estos hallazgos sugieren un proceso de lixiviación ácido-oxidativo asistido por peróxido de hidrógeno, el cual se descompone rápidamente al aumentar la temperatura, lo que resulta consistente con el análisis planteado en los aspectos químicos y termodinámicos. Durante la descomposición se genera la precipitación de un sólido que contiene cobre, que ocurre a valores de pH de alrededor de 4 durante el proceso de lixiviación, reduciendo la concentración de iones de cobre en solución.

La Fig. 4.10 muestra las fotografías obtenidas mediante MO (a y b) y MEB (c y d) de los precipitados generados durante la lixiviación del cable de cobre y de las NC-WPCB, respectivamente. Las imágenes (a) y (b) muestran una coloración similar para ambos sólidos, que es de color azul claro o celeste; sin embargo, el precipitado de las NC-WPCB posee un tono más oscuro debido a la presencia de impurezas como fibras de vidrio tejidas y resina epoxi. La morfología del precipitado formado a partir de la solución de lixiviación de cobre es similar a la de una rosquilla/dona, de tamaños bastante homogéneos, es decir, con baja dispersión de la distribución de tamaño de partículas, lo que se puede apreciar en la imagen (c). Por otro lado, el precipitado formado a partir de la solución de lixiviación de NC-WPCB tiene una morfología en forma de roseta con una distribución de tamaño relativamente despreciable, como se

muestra en la imagen (d), lo que podría atribuirse a las impurezas presentes en la materia prima utilizada. Las partículas de ambos sólidos tienen un tamaño ligeramente superior a 2 μm .

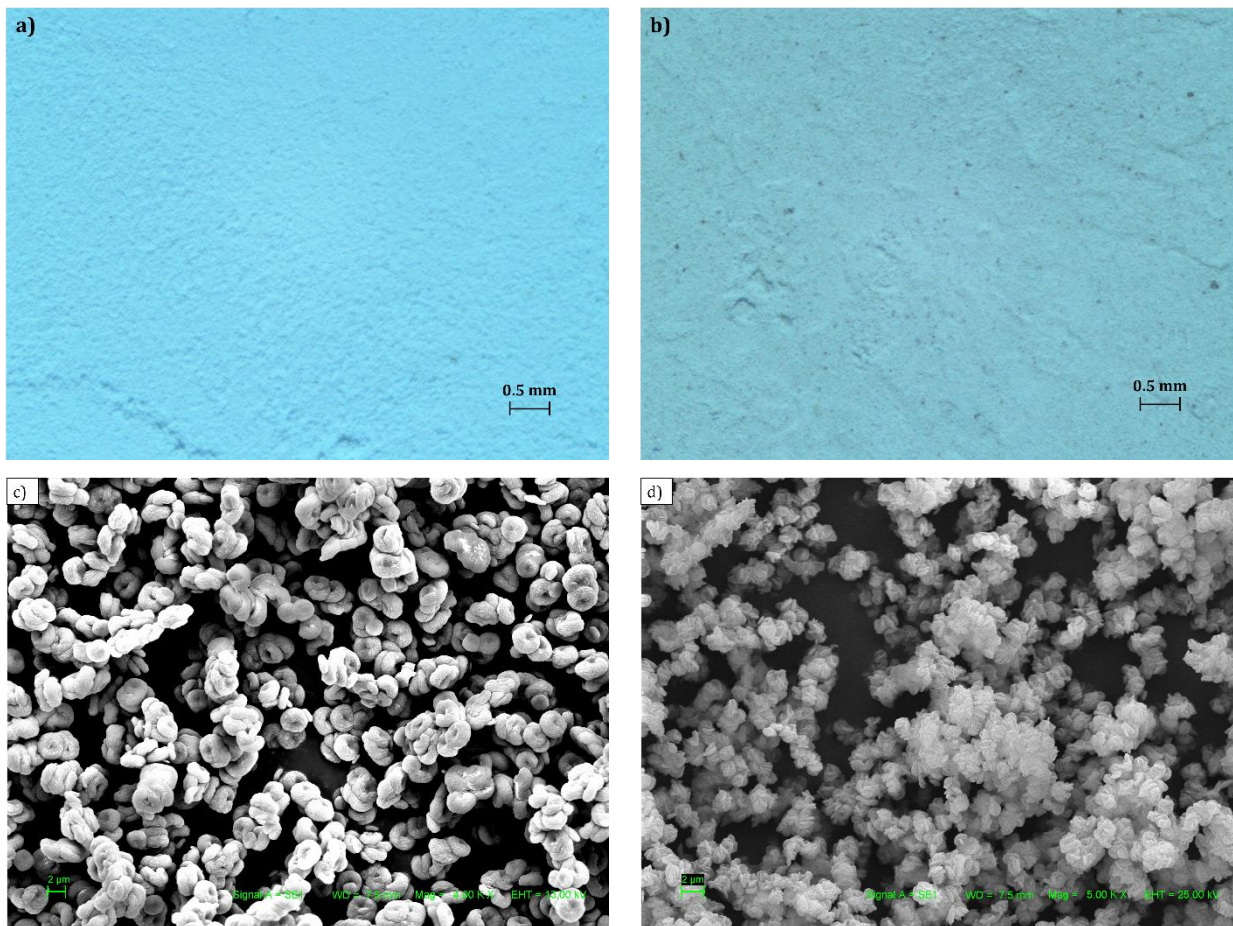


Fig. 4.10 Precipitados que contienen cobre, a) y b) utilizando ZEISS Stemi 2000-C (MO). c) y d) utilizando ZEISS EVO MA10 (MEB).

El análisis de DRX para ambos sólidos se muestra en la Fig. 4.11. Los precipitados presentan picos de intensidad idénticos, lo que indica que su estructura cristalina es la misma a pesar de presentar diferentes hábitos. Los resultados fueron procesados en el software X'Pert HighScore utilizando la base de datos orgánicos PDF2, lo que indica la presencia de oxalato de cobre anhidro (CuC_2O_4) y oxalato de cobre hidratado ($\text{CuC}_2\text{O}_4 \cdot n\text{H}_2\text{O}$).

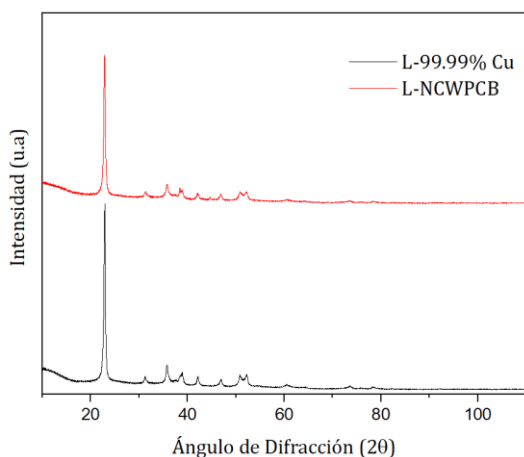


Fig. 4.11 Espectros de DRX en polvos de precipitado que contienen cobre, utilizando STOE STADI MP en condiciones de geometría de reflexión, con pasos de 0.12 durante 2.5 horas.

La Tabla 4.4 muestra el análisis de EAA para cobre y el de SEM-EDX para carbono, oxígeno y cobre. El análisis de SEM-EDX muestra que la presencia de estos elementos es consistente con el oxalato de cobre que hizo match con el análisis DRX; mientras que tanto el análisis semicuantitativo (SEM-EDX) como el análisis cuantitativo de EAA coinciden con la ley de cobre en oxalato de cobre anhidro (41,93% en peso considerando una pureza del 100%), ya que el grado disminuye al hidratarse o en presencia de impurezas.

Tabla 4.4 Análisis elemental de precipitados que contienen cobre utilizando Perkin Elmer PinAAcle 900 Flam (EAA) para cobre y ZEISS EVO MA10 (SEM-EDX) para carbono, oxígeno y cobre.

Análisis Elemento	EAA		MEB-EDS	
	Cu (wt. %)	C (wt. %)	O (wt. %)	Cu (wt.%)
L – 99.99% Cu	38.36	8.08	17.13	42.24
L-NC-WPCB	34.25	8.44	18.04	41.56

Con base a la Fig. 4.10, Fig. 4.11 y la Tabla 4.4, se concluye que el precipitado generado durante la lixiviación de NC-WPCB corresponde a oxalato de cobre con cierto grado de hidratación. Se propone la siguiente hipótesis para explicar este suceso, cuya comprobación escapa del alcance de la presente investigación:

El peróxido de hidrógeno, debido a su alta reactividad química hacia compuestos orgánicos y al estar presente en exceso en la solución lixiviante, puede descomponerse

en radicales libres y reaccionar con la molécula de citrato a medida que se lleva a cabo la disociación del ácido cítrico, rompiéndolo y formando aniones oxalato. Este último reacciona con los iones cúpricos presentes en la solución, generando oxalato de cobre sólido, disminuyendo el contenido de cobre en la solución de lixiviación, tal como se mostró anteriormente. Además, para explicar el burbujeo, se infiere que en paralelo ocurre la descomposición que genera agua líquida y oxígeno y/o se genera dióxido de carbono debido a la oxidación de la molécula de citrato.

4.2.4 Efecto del peróxido de hidrógeno

El efecto del H_2O_2 en la lixiviación para diferentes dosificaciones de oxidante se muestra en la Fig. 4.12: 1, 3 y 6 % p/v, que son parte de la solución lixivante, es decir, se agregó el peróxido de hidrógeno al inicio de la lixiviación como parte del volumen total de la solución lixivante. Por otro lado, la dosificación 0.5 %/h se refiere a experimentos en los que cada una hora se dosifica peróxido de hidrógeno en una cantidad igual a 0.5% del volumen inicial de la solución.

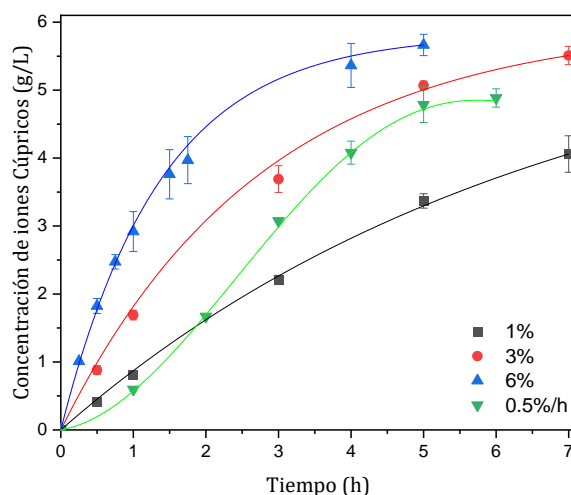


Fig. 4.12 Lixiviación de cobre de NC-WPCB +425 μm con una solución de ácido cítrico 0.1 M a diferentes dosificaciones de peróxido de hidrógeno. Todos los experimentos se realizaron a 20 °C y 300 rpm, con una proporción de 2.5 g de sólido por cada 100 mL de solución lixivante.

Dicha Fig. 4.12 muestra un efecto positivo al aumentar el H_2O_2 en el proceso de lixiviación, mejorando la disolución del cobre, sin embargo, para 6% p/v (mayor dosificación de H_2O_2) se produjo un precipitado identificado como oxalato de cobre. En

experimentos donde se agregó el H_2O_2 al principio del experimento, la concentración de cobre en el PLS alcanza valores de 0.8, 1.7 y 2.9 g/L para 1, 3 y 6% de H_2O_2 durante la primera hora, respectivamente. Después de este periodo, la cinética de lixiviación disminuye debido a la descomposición del H_2O_2 y el agotamiento de H_3Cit , lo que es más evidente cuando se utiliza 6% p/v de H_2O_2 . La tendencia general mostrada en la Fig. 4.12 indica un aumento en la concentración de cobre en solución a medida que aumenta el H_2O_2 , siendo el aumento de 3 a 6% p/v el menos significativo. Evaluando la extracción en los casos donde no se presenta precipitación, se registran valores de 54.4 y 40.1% a las 7 horas para 3 y 1% p/v de H_2O_2 , respectivamente. Cuando se usó 0.5%/h de H_2O_2 , el comportamiento de la lixiviación mostró una tasa de disolución más baja de cobre después de 1 hora, alcanzando 0.6 g/L, lo cual era esperado debido a la menor dosificación de H_2O_2 aplicada. Esta situación cambió significativamente a partir de la segunda hora, en la que el cobre en PLS fue levemente mayor que el valor obtenido para 1% p/v de H_2O_2 . Después de este tiempo la lixiviación se comporta de manera similar a la descrita anteriormente, alcanzando un valor de cobre en el PLS de 4.8 g/L después de 5 horas, lo que equivale a 49.1% de extracción con una variación posterior insignificante. Al filtrar los PLS se observa burbujeo en los casos de 3% y 0.5%/h de H_2O_2 . Para decidir la mejor dosificación aplicada de H_2O_2 , se evalúa la disolución de hierro, níquel, cinc y plomo para las condiciones en las que no se reportó la formación de oxalato de cobre, tal como se muestra en la Fig. 4.13.

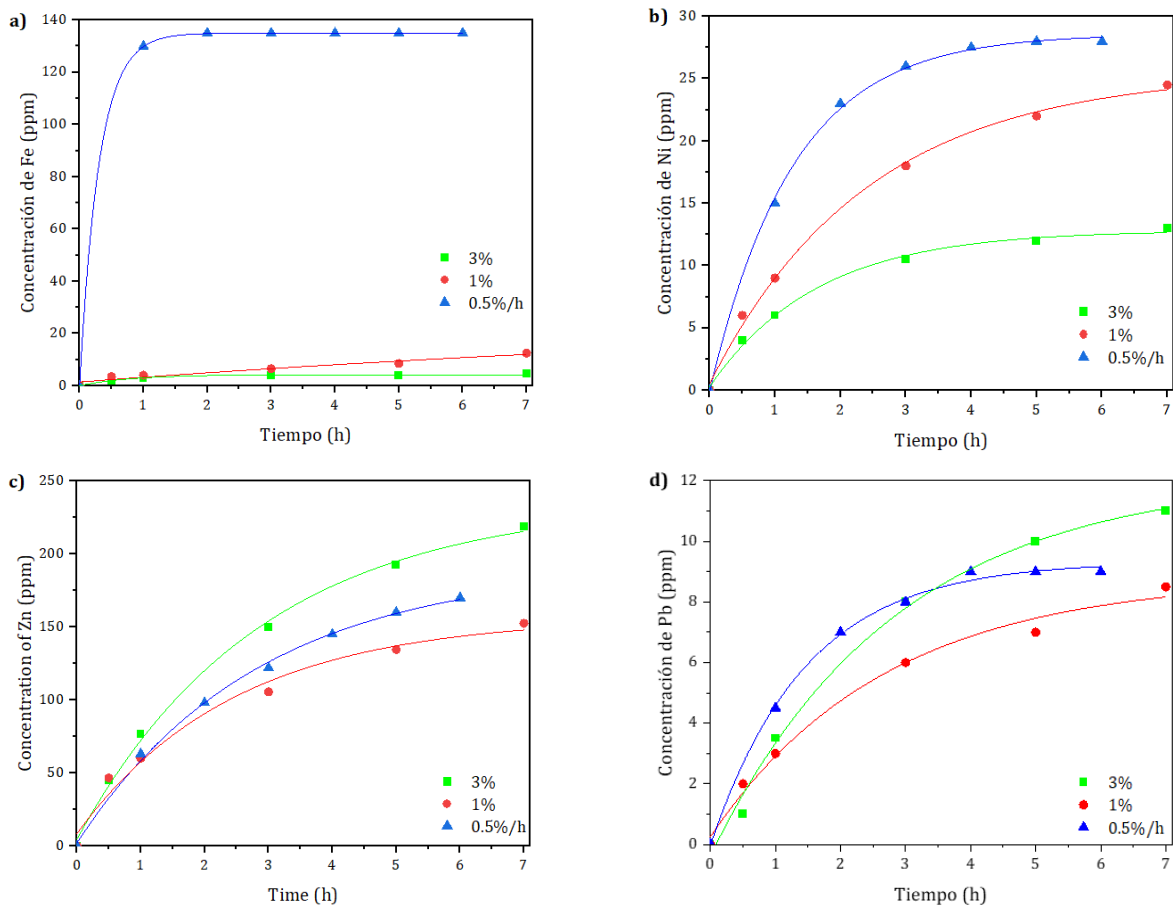


Fig. 4.13 Lixiviación de hierro, níquel, cinc y plomo de NC-WPCB +425 μm con una solución de ácido cítrico 0.1 M a diferentes dosificaciones de peróxido de hidrógeno. Todos los experimentos se realizaron a 20 $^{\circ}\text{C}$ y 300 rpm, con una razón de 2.5 g de sólido por cada 100 mL de solución lixiviante.

La Fig. 4.13 muestra que el proceso de lixiviación puede ser ajustado a funciones típicas del tipo de decaimiento exponencial para todos los experimentos, a excepción del plomo en la dosificación 0.5%/h de H₂O₂ que se ajusta a una función cúbica o tipo S. La disolución de hierro (a) se ve favorecida con la dosificación 0.5%/h de H₂O₂ alcanzando una concentración de 130 mg/L en solución en la primera hora, sin variaciones significativas posteriores, mientras que para 1 y 3% p/v de H₂O₂ alcanza 12.5 y 4.5 mg/L, respectivamente. La disolución de níquel (b) aumenta a medida que disminuye la cantidad de peróxido de hidrógeno en la solución lixiviante, por lo que el comportamiento es similar al del hierro, alcanzando concentraciones de 28, 24.5 y 13 mg/L para las dosificaciones 0.5%/h, 1 y 3% p/v de H₂O₂. Al contrario del hierro y níquel, la disolución de cinc (c) incrementa a medida que aumenta el H₂O₂ disponible para reaccionar, presentando un comportamiento similar al del cobre (Fig. 4.12),

alcanzando concentraciones de 170, 152 y 218 mg/L para las dosificaciones 0.5%/h, 1 p/v y 3% p/v de H₂O₂. La disolución de plomo (d) se ve favorecida mediante la dosificación 0.5%/h hasta las 4 horas de disolución donde alcanza 9 mg/L, luego es sobrepasada por la condición de 3% p/v H₂O₂, alcanzando una concentración a las 7 horas de 11 mg/L y a 1% p/v H₂O₂ se registra una concentración final de 8.5 mg/L.

De acuerdo con estos resultados, cuanto menor es la dosificación de peróxido de hidrógeno, menor es la cantidad de impurezas en el PLS y no se generan precipitados, por lo que el rango de operación entre 1-3% se considera adecuado, reduciendo el riesgo de degradación de moléculas orgánicas, citrato o extractante LIX84-IC, debido a la reactividad del H₂O₂. Además de lo anterior, se evaluó una dosificación intermedia y el efecto de disminuir la razón sólido:líquido (Fig. 4.14 y 4.15) con el objetivo de aumentar la extracción de cobre minimizando las impurezas.

4.2.5 Efecto de la concentración de sólidos

En estos experimentos, se continúa considerando únicamente la fracción +425 µm -2 mm, cuya composición se muestra en la Tabla 4.5. Sin embargo, se decide evaluar una disminución de la razón sólido:líquido a 1 g de NC-WPCB cada 100 mL de solución lixivante y fijar la temperatura en 25°C, apuntando a una temperatura ambiente.

Tabla 4.5 Composición metálica fracción +425 µm -2 mm.

WPCB	Clase de tamaño	Cu (wt.%)	Fe (wt.%)	Ni (wt.%)	Zn (wt.%)	Pb (wt.%)	Ag (wt.%)	Au (ppm)
NC-WPCB	+425 µm -2 mm	39.75	3.05	0.40	1.11	0.06	0.13	30

En la Fig. 4.14 se observa la lixiviación de cobre en función del tiempo, la cual tiene un comportamiento lineal hasta las 4 horas, con una tasa de disolución de 0.54 g/L/h asociado a un aumento de pH de 1.95 a 2.5 y un aumento de Eh de 685 mV a 695 mV en los primeros 27 minutos y luego una caída hasta 680 mV. Luego, la tasa de disolución disminuye a 0.32 g/L/h entre la hora 4 y 5, mientras que el potencial decae levemente a 678 mV y el pH aumenta a 2.54. Finalmente, se tiene una tasa de disolución constante entre la hora 5 y 8, de 0.19 g/L/h, asociado a un aumento de pH de

2.54 a 2.67 y a una caída de potencial de 680 a 675 mV. Por lo tanto, es una lixiviación controlada, con un decaimiento en la cinética de disolución que se puede subdividir en tres tramos lineales, con consumo de protones que provoca un aumento del pH y leve decaimiento del potencial, sin formación de precipitados.

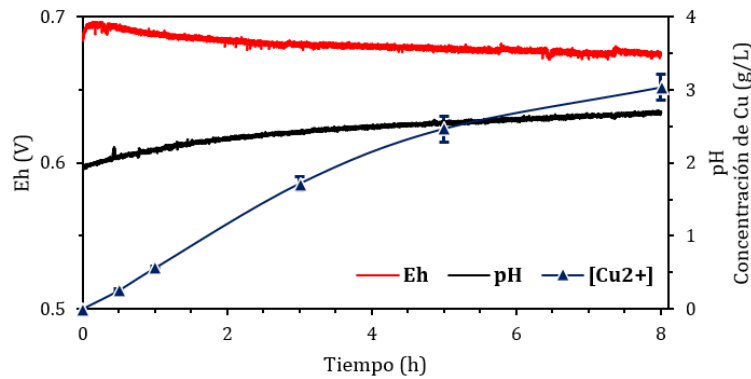


Fig. 4.14 Lixiviación de cobre.

En la Fig. 4.15 (a) se observa la lixiviación de hierro en función del tiempo, la cual tiene dos zonas lineales claramente delimitadas. Entre el tiempo 0 y 30 min ocurre una cinética de disolución de comportamiento lineal a una tasa de disolución de 5.5 ppm/L/h, donde el pH varió de 1.95 a 2.08 y el Eh de 685 a 693 mV. Luego, entre el minuto 30 hasta las 8 horas, se tiene una tasa de disolución de 0.68 ppm/L/h, mientras que el pH incrementó de 2.08 a 2.67 y el potencial disminuyó de 693 a 675 mV.

Las Fig. 4.15 (b) y (d) muestran un comportamiento similar al descrito anteriormente para cobre, con tres zonas lineales delimitadas. La primera entre el tiempo 0 y la hora 1, la segunda entre la hora 1 a 5 y, finalmente, entre la hora 5 y 8. Entre el tiempo 0 y hora 1 se tienen tasas de disolución de 4.5 y 2.0 ppm/L/h para el níquel y plomo, respectivamente. Luego, de 1 a 5 horas se tienen tasas de disolución de 1.56 y 0.75 ppm/L/h para el níquel y plomo, respectivamente. Finalmente, entre la hora 5 y 8, se tienen tasas de disolución de 0.5 y 0.25 ppm/L/h para el níquel y plomo, respectivamente.

La Fig. 4.15 (c) muestra cuatro zonas. La primera entre el tiempo 0 y la hora 1, con una tasa de disolución de 29.5 ppm/L/h. La segunda, entre las horas 1 y 3, con una tasa de disolución de 14.5 ppm/L/h. La tercera entre las horas 3 y 5, con una tasa de disolución

de 8.38 ppm/L/h. Finalmente, entre las horas 5 y 8, con una tasa de disolución de 5.58 ppm/L/h.

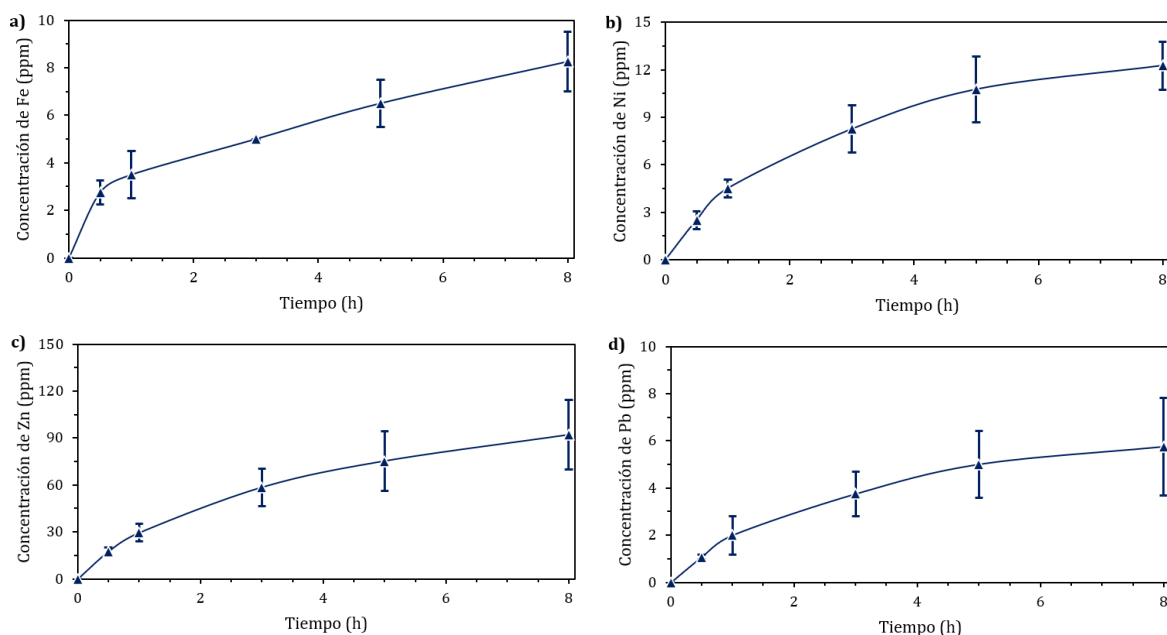


Fig. 4.15 Lixiviación de hierro (a), níquel (b), cinc (c) y plomo (d).

Entonces, de acuerdo con los resultados, la dosificación de 1.5% de H_2O_2 también parece ser una dosificación adecuada para la lixiviación de NC-WPCB, ya que se obtiene un PLS estable con 3.11 g/L de cobre (75.1% de extracción) y bajas concentraciones de impurezas de hierro, plomo, níquel y cinc (11, 5, 12 y 100 mg/L, respectivamente). Además, la extracción de cobre aumenta, lo que se asocia a la disminución de la razón sólido:líquido, sin embargo, en contra parte se obtiene una solución menos concentrada. La diferencia de extracción para alcanzar valores cercanos al 100% no es significativa si se escala a una lixiviación secuencial o se aumenta la concentración de ácido cítrico. Por lo tanto, este PLS se selecciona para alimentar una unidad SX y la posterior EW para la fabricación de cátodos de cobre de grado A.

Para trabajos futuros se debe considerar optimizar aún más la dosificación de peróxido de hidrógeno, ya que su descomposición se acelera en presencia de iones metálicos (catalizadores) o incrementos de temperatura, maximizando el riesgo de una posible

degradación de moléculas orgánicas, citrato o extractante SX. Es importante mencionar esto, ya que en literatura se acostumbra a reportar investigaciones donde agregan los reactivos en un alto porcentaje de exceso, lo cual no es viable económicamente ni factible técnicamente a largo plazo. Por otro lado, en el caso de aumentar la concentración de ácido cítrico excesivamente, no solo aumentará la extracción de cobre, sino que también la de otros metales base como el hierro, níquel, cinc y plomo.

4.3. Extracción por solventes

4.3.1 Extracción

Los resultados de la etapa de extracción se muestran en la Tabla 4.6, la cual indica la concentración de los elementos en el refino. Al utilizar 10% v/v de LIX84-IC, la extracción de cobre en razón 1:5 (O:A) alcanza un 43.7%, en razón 1:2 se alcanza una extracción de 95.8%, mientras que desde la razón 1:1 a 5:1 se supera el 99% de extracción para todos los casos. Para 15% v/v de LIX84-IC, la extracción de cobre en razón 1:5 (O:A) alcanza un 63.3% y para todas las otras razones O:A se supera el 99%.

En ambos casos, el Zn y el Ni permanecen en la fase acuosa. Sin embargo, una cantidad insignificante de 1 ppm de Fe y de 1 a 3 ppm de Pb abandona la fase acuosa, lo que puede deberse al atrapamiento físico. Por lo tanto, operando con una relación 1:1 O:A al 15% de LIX84-IC es posible asegurar una extracción del orden del 99% con una cantidad insignificante de impurezas.

Tabla 4.6 Concentración de cobre, hierro, plomo, níquel y cinc en el refino.

LIX84-IC	O:A	Cu E.E. %	[Cu] g/L	[Fe] ppm	[Pb] ppm	[Ni] ppm	[Zn] ppm
10% v/v	1:1	99.6	0.012	10	4	12	100
	2:1	99.7	0.010	10	4	12	100
	1:2	95.8	0.130	10	4	12	100
	5:1	99.8	0.006	10	4	12	100
	1:5	43.7	1.750	10	4	12	100
15% v/v	1:1	99.7	0.009	10	2	12	100
	2:1	99.8	0.006	10	2	12	100
	1:2	99.4	0.017	10	3	12	100
	5:1	99.8	0.005	10	2	12	100
	1:5	63.3	1.140	10	4	12	100

Sumado a lo anterior, en la Fig. 4.16 se grafican las isotermas de extracción, de las cuales se desprende que la capacidad de carga de cobre en la fase orgánica aumenta considerablemente al añadir 5% v/v de extractante. Además, en concordancia con las eficiencias de extracción obtenidas, es posible definir un proceso extracción de una sola etapa en un amplio rango de razones O:A, tanto para 15% como para 10% de LIX84-IC. Debido a la mayor eficiencia de extracción se define 15% v/v LIX84-IC como la proporción de extractante y diluyente a utilizar.

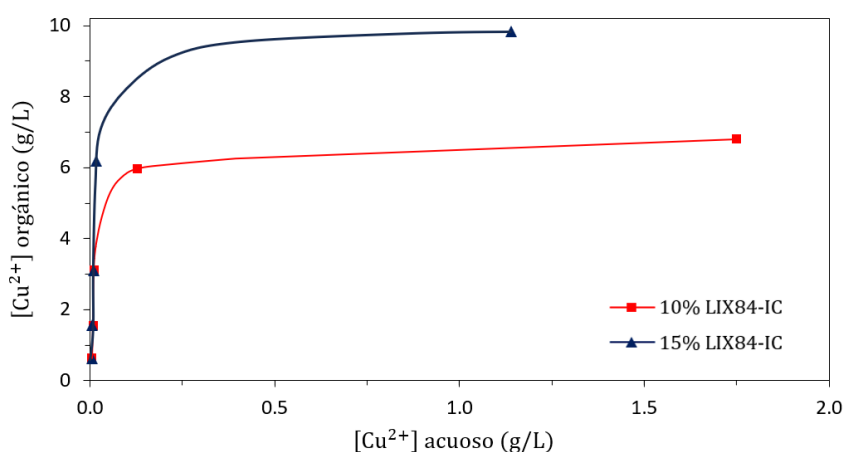


Fig. 4.16 Isotermas de extracción para 10% v/v LIX84-IC y 15% v/v LIX84-IC.

Ahora, tomando como ejemplo el PLS alimentado a esta etapa y considerando una extracción de 99% para LIX84-IC se grafica la Fig. 4.17. La extracción de 99% permite

despreciar la construcción de una nueva curva de extracción, ya que se posicionaría muy próxima a la original. La Fig. 4.17 demuestra claramente que se requiere únicamente una etapa de extracción, lo que se fundamenta en la concentración de cobre en el PLS y la alta eficiencia de extracción característica de los reactivos tipo oxima, ya que el LIX84-IC corresponde a 2-hidroxi-5-nonilacetofenona oxima:

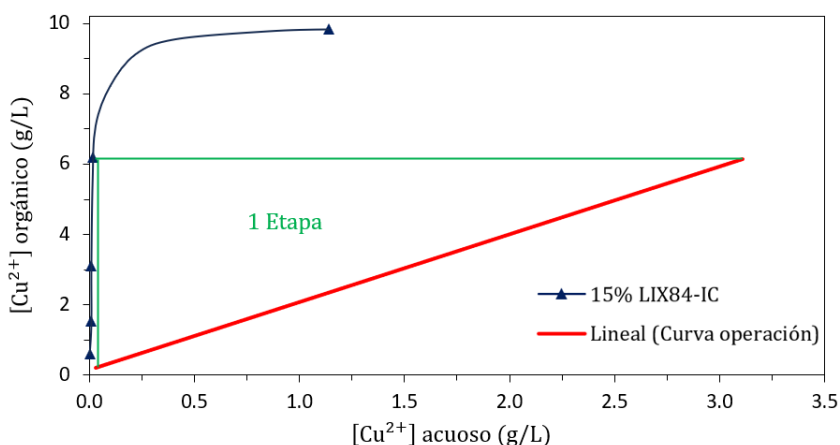


Fig. 4.17 Definición de etapas de extracción utilizando orgánico con 15% v/v LIX84-IC y PLS proveniente de lixiviación.

Entonces, se ha demostrado que es posible realizar una etapa de extracción en medio citrato utilizando reactante quelante del tipo oxima. Aunque si se quiere escalar el proceso a una planta hidrometalúrgica chilena, se requiere cambiar la matriz a sulfato para que sea compatible con la electro-obtención.

4.3.2 Re-Extracción

Respecto a re-extracción, en primer lugar, se descarta profundizar el estudio de ácido cítrico como electrolito pobre, pues la máxima eficiencia de re-extracción fue de 25.3% a 2.0 M y se torna difícil generar soluciones más concentradas debido a la limitada solubilidad del ácido cítrico. Los resultados se muestran en la Tabla 4.7:

Tabla 4.7 Estudio de re-extracción de cobre utilizando ácido cítrico en razón O:A 1:1.

$[H_3Cit]$ (M)	0.1	0.2	0.3	0.4	0.5	2.0
$[Cu]$ (g/L)	0.012	0.018	0.03	0.047	0.065	0.60
Eficiencia (%)	0.51	0.76	1.26	1.98	2.74	25.26

Por otro lado, los resultados utilizando ácido sulfúrico se reportan en la Tabla 4.8, la cual representa la concentración de los elementos en el electrolito cargado de cobre.

Tabla 4.8 Concentración de cobre, hierro, plomo, níquel y cinc en el electrolito de avance.

LIX84-IC	O/A	Cu E.R. %	[Cu] g/L	[Fe] ppm	[Pb] ppm	[Ni] ppm	[Zn] ppm
10% v/v	1:1	97.9	2.330	1	<1	<1	<1
	2:1	97.0	4.619	1	<1	<1	<1
	1:2	98.4	1.171	1	<1	<1	<1
	5:1	94.1	11.200	2	<1	<1	<1
	1:5	98.7	0.470	1	<1	<1	<1
15% v/v	1:1	96.3	2.553	1	<1	<1	<1
	2:1	94.2	4.994	1	<1	<1	<1
	1:2	96.9	1.284	1	<1	<1	<1
	5:1	90.0	11.788	3	<1	<1	<1
	1:5	97.3	0.516	1	<1	<1	<1

Para el caso en que se contacta el orgánico cargado (10% v/v de LIX84-IC) proveniente de extracción con el electrolito 190 g/L H₂SO₄, las eficiencias de re-extracción superaron el 94%. Mientras que para 15% v/v las eficiencias son ligeramente inferiores, indicando que cuanto mayor es la eficiencia de extracción, menor es la eficiencia de re-extracción. En ambos casos, Ni, Zn y Pb no se transfirieron de la fase orgánica a la fase acuosa, mientras que se transfirió una cantidad insignificante de Fe (1-2 ppm).

Además, en la Fig. 4.18 se grafican las isotermas de re-extracción, donde la descarga de cobre desde la fase orgánica a la acuosa se ve favorecida a medida que disminuye la concentración de LIX84-IC en la fase orgánica. La mayor pendiente A:O implica que teóricamente se requieren menos etapas de re-extracción para 10% v/v de LIX84-IC. En la práctica y por las concentraciones trabajadas, basta con una sola etapa para cualquiera de las dos concentraciones.

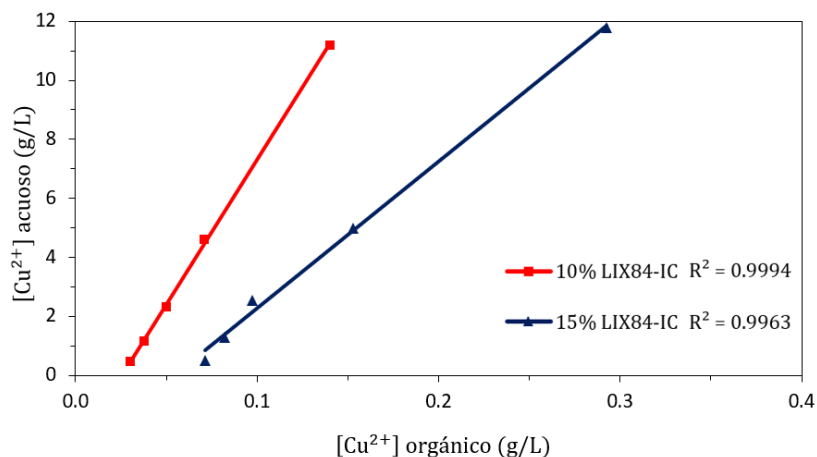


Fig. 4.18 Isotermas de extracción para 10% v/v LIX84-IC y 15% v/v LIX84-IC

4.3.3 Envejecimiento de PLS

El PLS final se encontraba dispuesto en un matraz de aforo y al transcurrir 45 días su estabilidad se vio comprometida. Al retirar la solución, se observó que en las paredes del matraz hay una leve capa de sólido, dando cuenta de precipitación. El pH aumentó de 2.67 a 4.80 y la concentración de iones cúpricos se redujo de 3.11 a 2.92 g/L, mientras que la de hierro de 11 ppm a 9 ppm. Luego, se realiza extracción por solventes para evaluar la posible formación de terceras fases.

La separación de fases de la extracción final a simple vista no presenta problemas en la Fig. 4.19 a), sin embargo, si se mira la interfase con una vista inferior, se muestra que no hay una separación total, ya que se forma una tercera fase (Fig. 4.19 b)), lo cual se asocia a sólidos presentes en PLS. Por otro lado, el color de la solución indica una extracción eficaz al pasar de verde azulado a una tonalidad levemente amarilla, debido a la presencia de otros elementos en solución, como hierro y cinc.

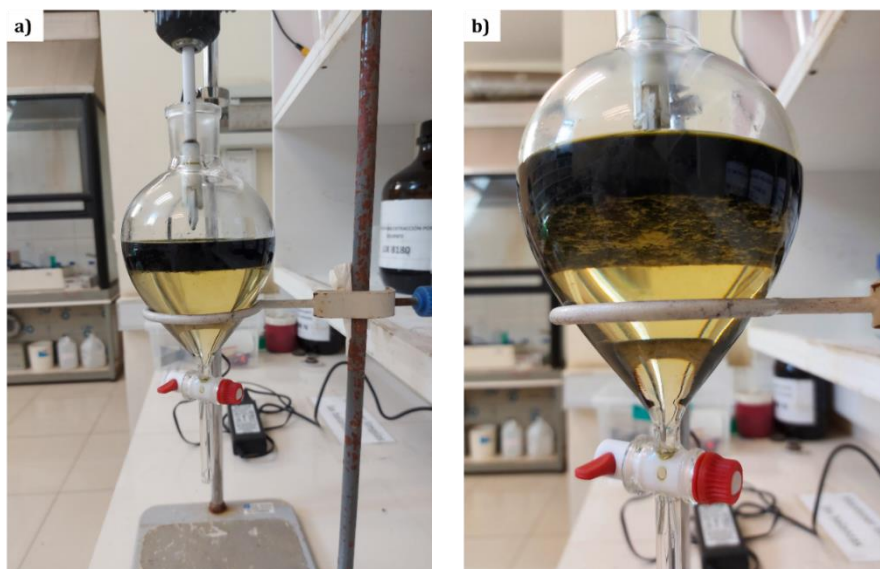


Fig. 4.19 Separación de fases en extracción con envejecimiento del PLS.

La separación en re-extracción se puede ver en la Fig. 4.20, donde tanto para la imagen frontal como inferior se observa una separación de fases adecuada sin presencia de terceras fases, lo cual demuestra que el problema de separación de fases recae en la interacción entre el PLS y el orgánico, pero estos sólidos no son arrastrados a la etapa siguiente. Esta condición de envejecimiento del PLS es un indicio de que se debe optimizar aún más la dosificación de reactivos, pues es concordante con la hipótesis planteada anteriormente: *el peróxido en exceso degrada las moléculas de citrato, descomponiéndolo en oxalato y formando oxalato de cobre sólido.*

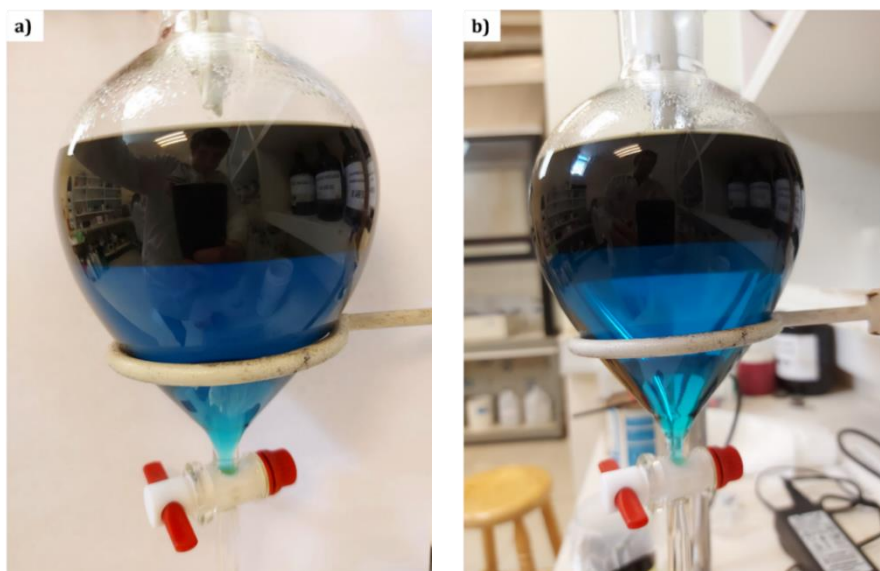


Fig. 4.20 Separación de fases en re-extracción con envejecimiento del PLS.

4.3.4 Extracción y Re-extracción

Basándonos en los experimentos anteriores, se define una etapa de extracción con una fase orgánica al 15% v/v de LIX84-IC, a una razón 1:2 (O:A) para concentrar y purificar asegurando una alta eficiencia de extracción en medio citrato. Posteriormente una etapa de 1:1 (O:A) de re-extracción, con el objetivo de no perder muchos puntos de eficiencia en esta etapa y realizar un cambio de matriz a sulfato. Los resultados se muestran en la Tabla 4.9 y Tabla 4.10, respectivamente:

Tabla 4.9 Concentración de cobre, hierro, plomo, níquel y cinc en el refino para operación 1:2 (O:A) con OD 15% v/v LIX84-IC y PLS.

	[Cu] g/L	[Fe] ppm	[Pb] ppm	[Ni] ppm	[Zn] ppm
Extracción 1	0.010	9	4	12	100
Extracción 2	0.007	9	4	12	100

Por lo tanto, en promedio, se tiene una extracción de 99.71% (99.66% y 99.76%, respectivamente) para el cobre, mientras que apenas 1 ppm de plomo abandona la fase acuosa.

Tabla 4.10 Concentración de cobre, hierro, plomo, níquel y cinc en el electrolito rico para operación 1:1 (O:A) con OC 15% v/v LIX84-IC y electrolito pobre.

	[Cu] g/L	[Fe] g/L	[Pb] ppm	[Ni] ppm	[Zn] ppm
Re-extracción	43.65	2.25	<1	<1	<1

Entonces, acorde a los resultados, se alcanza un 97.0% de eficiencia de re-extracción, lo que resulta concordante con los valores reportados anteriormente. Por lo tanto, se obtiene como producto un electrolito rico con 43.65 g/L de cobre con contenidos menores a 1 ppm (límite de EAA) de hierro, plomo, níquel y cinc provenientes de SX, lo que cumple el objetivo de concentrar y purificar la solución, realizando un cambio de matriz citrato a sulfato, coherente con la etapa final de la ruta hidrometalúrgica.

Para comprobar la reproducibilidad de los datos, se realizan dos extracciones más, suficientes para realizar una re-extracción adicional y también permite generar otra electro-obtención. Los resultados se reportan en la Tabla 4.11 y Tabla 4.12.

Tabla 4.11 Concentración de cobre, hierro, plomo, níquel y cinc en el refino para operación 1:2 (O:A) con OD 15% v/v LIX84-IC y PLS (duplicado).

	[Cu] g/L	[Fe] ppm	[Pb] ppm	[Ni] ppm	[Zn] ppm
Extracción 1	0.008	9	3	12	100
Extracción 2	0.008	9	3	12	100

Por lo tanto, en promedio, se tiene una extracción de 99.73% (sin desviación) para el cobre y los resultados para los otros elementos son equivalentes, es decir, una cantidad marginal de plomo abandona la fase acuosa, mientras que el hierro, níquel y cinc permanecen en ella.

Tabla 4.12 Concentración de cobre, hierro, plomo, níquel y cinc en el electrolito rico para operación 1:1 (O:A) con OC 15% v/v LIX84-IC y electrolito pobre (duplicado).

	[Cu] g/L	[Fe] g/L	[Pb] ppm	[Ni] ppm	[Zn] ppm
Re-extracción	43.25	2.25	<1	<1	<1

Acorde a los resultados del duplicado, se alcanza un 90.14% de eficiencia de re-extracción, lo que corresponde a una variación de 6.88% respecto a la re-extracción anterior. Por lo tanto, se obtiene como producto un electrolito rico con 43.25 g/L de cobre, lo que cumple el objetivo de concentrar y purificar la solución, realizando un cambio de matriz citrato a sulfato, coherente con la etapa final de la ruta hidrometalúrgica.

Es importante destacar que la concentración de hierro reportada corresponde a los 2.0 g/L de hierro (III) y los 0.25 g/L de hierro (II) añadidos al electrolito pobre para simular un electrolito industrial.

Para futuros experimentos, si se desea aumentar la eficiencia de re-extracción, se puede utilizar una mezcla de aldoxima y cetoxima por los argumentos expuestos a lo largo de la investigación.

4.4. Electro-obtención

La cinética de electrodeposición es medida indirectamente a través de la disminución de cobre en el electrolito rico a través del tiempo (Fig. 4.21), donde para ambas electro-obtenciones se muestra un decaimiento lineal de la concentración, lo que es concordante con la ecuación de Faraday (Ecuación 2.31).

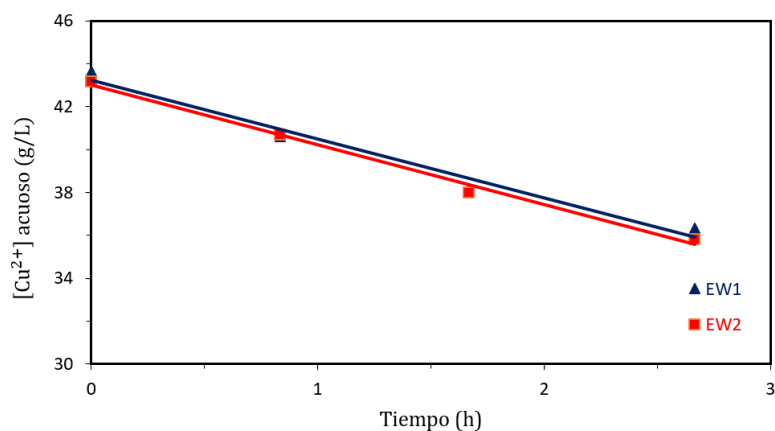


Fig. 4.21 Cinética de electrodeposición de cobre.

La suma de los cátodos generados reporta masas de 1.6085 y 1.6176 g, por lo tanto, la eficiencia de corriente alcanzada en el experimento fue de 94.2% y 94.75% para EW1 y EW2, respectivamente. Lo anterior, posiblemente debido a reacciones de reducción que captan electrones, particularmente por la presencia de 2.0 g/L de hierro (III) agregado al sistema para simular condiciones industriales.

Además, el seguimiento del potencial de celda en función del tiempo mostrado en la Fig. 4.22 permite calcular el consumo de energía realizando integración por métodos numéricos, aunque debido a la gran cantidad de datos el resultado es el mismo que el promedio de todos los datos. Se estimó en 1912 kWh/ton y 1914 kWh/ton para EW1 y EW2, respectivamente. Estos valores son superiores a los típicos reportados en literatura (1800 kWh/ton) debido a que estamos simulando la concentración límite de hierro (III) en el electrolito y se considera el instante inicial donde ocurre el fenómeno de polarización, lo que genera un aporte estimado de 25 kWh/ton.

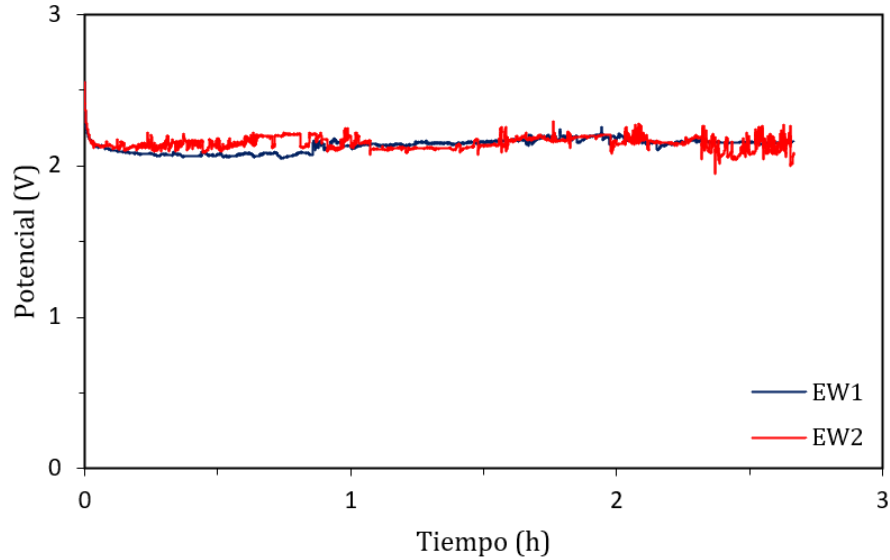


Fig. 4.22 Potencial de celda en función del tiempo.

Los cátodos se analizaron físicamente, encontrándose en excelentes condiciones, con una superficie lisa de rugosidad promedio de 1.58 ± 0.156 y $1.655 \pm 0.214 \mu\text{m}$, respectivamente, sin contaminantes a la vista para ambos casos. Además, se realizó análisis químico por EAA acorde a ASTM B115-10, cuyos resultados se muestran a continuación en la Tabla 4.13:

Tabla 4.13 Análisis químico de cátodos por EAA.

Cu wt.%	Fe wt.%	Pb wt.%	Ni wt.%	Zn wt.%	Sb wt.%	Ag wt.%	As wt.%	Bi wt.%
99.93	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001
99.94	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001	<0.001

Como es posible apreciar, no se presentan contaminantes penalizados o arrastrados de etapas anteriores, lo que es concordante con los resultados de SX, por lo tanto, se concluye que los cátodos generados son superiores a de 99.9% de pureza. Mientras que la diferencia entre la pureza otorgada por el segundo decimal (0.09%) y la medición de los cátodos (0.03% y 0.04% respectivamente) se atribuye al método de absorción atómica, pues hay un error asociado a la cantidad de diluciones.

CAPÍTULO 5. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

Se desarrolló un nuevo enfoque de proceso aplicado a la ruta hidrometalúrgica tradicional para generar cobre catódico de grado A: lixiviación en medio citrato-peróxido de hidrógeno (75.1% de extracción), extracción en medio citrato-peróxido (99.7% de eficiencia promedio), re-extracción (93.6% de eficiencia promedio) y electro-obtención en medio sulfato (94.5% de eficiencia de corriente promedio), obteniendo un cátodo con pureza superior a 99.9%.

Posterior a la reducción de tamaño, con el objetivo de reducir el contenido de hierro en el material a lixiviar, las MP-WPCB se sometieron a separación magnética y las NT-WPCB a separación por clases de tamaño. Se alcanzó una eficiencia de separación del 76.8% y el 53.7% para el hierro, con una pérdida de cobre del 11.9% y el 4.5%, respectivamente, asociado a presencia de cobre en estado aleado que se reporta en las fracciones magnéticas debido a la adherencia de partículas de hierro a la superficie de estas aleaciones en la reducción de tamaño. Las aleaciones se logran identificar como cupro-níquel-cinc y latón.

La lixiviación se produjo por un proceso ácido-oxidativo asistido por peróxido de hidrógeno, donde se incrementa el pH de la solución generando la precipitación de un sólido con contenido de cobre a pH alrededor de 4 y a una dosificación de 6% H_2O_2 , el cual fue identificado como cristales de oxalato de cobre con algún grado de hidratación mediante DRX, además, mediante MEB se vislumbró que posee un hábito tipo roseta con un tamaño ligeramente superior a 2 μm . De acuerdo con información disponible en literatura, el aumento de pH puede estar asociado a la degradación de resina epoxi por presencia de ácido cítrico, conllevando en la liberación de aminas a la solución. Además, puede ocurrir la formación de hidroxilo por la oxidación de cationes en presencia de peróxido de hidrógeno.

El proceso de lixiviación posee un control mixto (difusional y químico), donde según el modelo del núcleo sin reaccionar y la ecuación de Arrhenius, se obtiene una energía de activación de 45.69 kJ/mol.

Se obtuvieron resultados prometedores de lixiviación. Al utilizar una dosificación de 1% de H₂O₂, 0.1 mol/L de ácido cítrico, razón sólido:líquido de 2.5 g:100 mL y agitación de 300 rpm a 20 °C, se generó un PLS con 4.06 g/L de cobre y baja concentración de impurezas de hierro, plomo, níquel y cinc en niveles de 12.5, 9, 24.5 y 152.5 mg/L, respectivamente. Además, a 1.5% de H₂O₂, 0.1 mol/L de ácido cítrico, razón sólido:líquido de 1 g:100 mL y agitación de 300 rpm a 25 °C, se logró generar un PLS estable con 3.11 g/L de cobre (75.1% de extracción) y bajas concentraciones de impurezas de hierro, plomo, níquel y cinc (11, 5, 12 y 100 mg/L, respectivamente).

La extracción en medio citrato reportó eficiencias de extracción superiores a 95% a partir de la razón O:A 1:2 utilizando extractante tipo oxima al 10% v/v de LIX84-IC, mientras que a 15% v/v se obtienen extracciones superiores a 99% a partir de la misma razón.

La re-extracción en medio citrato no es aplicable, debido a la baja concentración de protones en comparación con el medio sulfato, a causa de la limitación de la solubilidad del ácido cítrico en comparación con el ácido sulfúrico.

La re-extracción en medio sulfato reportó eficiencias de re-extracción superiores a 97% a partir de la razón O:A 2:1 utilizando el orgánico cargado proveniente de la extracción donde se utiliza 10 % v/v de LIX84-IC. Mientras que a partir del orgánico cargado al 15% v/v se obtienen re-extracciones superiores a 94% a partir de la razón O:A 2:1. En ambos casos no se transfieren impurezas desde la fase orgánica a la acuosa.

Mediante electro-obtención se obtienen cátodos de cobre sin contaminantes a la vista, con rugosidades de 1.58 ± 0.156 y 1.655 ± 0.214 μm , mientras que el análisis químico por EAA arroja 99.93% y 99.94% de cobre y sin elementos contaminantes acorde a la norma ASTM B115-10, por lo que se puede concluir que son cátodos grado A y que la diferencia de pureza se debe a la limitación de la medición. Además, los cátodos se

producen a 94.2% y 94.75% de eficiencia de corriente, con consumos específicos de energía de 1912 kWh/ton y 1914 kWh/ton.

Los autores consideran que el sistema de lixiviación WPCB- Na_3Cit - H_2O_2 - $(\text{NH}_4)_3\text{PO}_4$ propuesto por Brenda Segura Bailón y Gretchen T. Lapidus es superior, aunque se recomienda realizar una etapa intermedia de extracción por solventes para lograr un cátodo de 99.99% de pureza en ese sistema.

REFERENCIAS

- Adhapure, N. N., Dhakephalkar, P. K., Dhakephalkar, A. P., Tembhurkar, V. R., Rajgure, A. V., & Deshmukh, A. M. (2014). Use of large pieces of printed circuit boards for bioleaching to avoid “precipitate contamination problem” and to simplify overall metal recovery. *MethodsX*, 1, 181–186. <https://doi.org/10.1016/j.mex.2014.08.011>
- Apelblat, A. (2014). *Citric Acid*. Springer International Publishing. <https://doi.org/10.1007/978-3-319-11233-6>
- Arshadi, M., Yaghmaei, S., & Mousavi, S. M. (2018). Content evaluation of different waste PCBs to enhance basic metals recycling. *Resources, Conservation and Recycling*, 139(May), 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.08.013>
- Bilesan, M. R., Makarova, I., Wickman, B., & Repo, E. (2021). Efficient separation of precious metals from computer waste printed circuit boards by hydrocyclone and dilution-gravity methods. *Journal of Cleaner Production*, 286. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.125505>
- Birloaga, I., De Michelis, I., Buzatu, M., & Veglio, F. (2012). Review analysis with some experimental results in the characterization of waste printed circuit board (WPCBs) by physical process for metals classification and precious metals recovery. *Metalurgia International*, 17, 23–28.
- Birloaga, I., & Vegliò, F. (2018). Hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards. *Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling*, 95–113. <https://doi.org/10.1016/B978-0-08-102057-9.00004-4>
- Brown, T. L., LeMay, H. E. Jr., Bursten, B. E., & Burdge, J. R. (2004). *Química La Ciencia Central* (Novena). Pearson Prentice Hall.
- Burat, F., & Özer, M. (2018). Physical separation route for printed circuit boards. *Physicochemical Problems of Mineral Processing*, 54(2), 554–566. <https://doi.org/10.5277/ppmp1858>
- Burgess, D. R. (2004). *NIST SRD 46. Critically Selected Stability Constants of Metal Complexes: Database Version 8.0 For Windows* (8.0). National Institute of Standards and Technology. <https://doi.org/https://doi.org/10.18434/M32154>

- Canal Marques, A., Cabrera, J. M., & De Fraga Malfatti, C. (2013). Printed circuit boards: A review on the perspective of sustainability. *Journal of Environmental Management*, 131, 298–306. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2013.10.003>
- Cayumil, R., Ikram-UI-Haq, M., Khanna, R., Saini, R., Mukherjee, P. S., Mishra, B. K., & Sahajwalla, V. (2018). High temperature investigations on optimising the recovery of copper from waste printed circuit boards. *Waste Management*, 73, 556–565. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.01.001>
- Cayumil, R., Khanna, R., Ikram-UI-Haq, M., Rajarao, R., Hill, A., & Sahajwalla, V. (2014). Generation of copper rich metallic phases from waste printed circuit boards. *Waste Management*, 34(10), 1783–1792. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2014.05.004>
- Cayumil, R., Khanna, R., Rajarao, R., Mukherjee, P. S., & Sahajwalla, V. (2016). Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste. *Waste Management*, 57, 121–130. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.12.004>
- Chen, Y., Li, J., Chen, L., Chen, S., & Diao, W. (2012). Brominated Flame Retardants (BFRs) in Waste Electrical and Electronic Equipment (WEEE) Plastics and Printed Circuit Boards (PCBs). *Procedia Environmental Sciences*, 16, 552–559. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2012.10.076>
- CNN. (2021). *Minería urbana chilena busca reciclar metales como fierro, cobre y aluminio*. CNN Chile:Minería 360. https://www.cnnchile.com/m360/mineria-urbana-chilena-reciclar-metales_20211030/
- Coombs, C. F. Jr. (2008). Printed Circuits Handbook. In *Circuit World* (VI). Mc Graw Hill. <https://doi.org/10.1036/0071467343>
- Copper Recycle. (2019). *PCB Recycling Plant*. <https://copper-recycle.com/recycling-plants/PCB-Recycling-Plant.html>
- Cui, J., & Forssberg, E. (2003). Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 99(3), 243–263. [https://doi.org/10.1016/S0304-3894\(03\)00061-X](https://doi.org/10.1016/S0304-3894(03)00061-X)
- Cui, J., & Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 228–256. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.02.001>

- Desmarais, M., Pirade, F., Zhang, J., & Rene, E. R. (2020). Biohydrometallurgical processes for the recovery of precious and base metals from waste electrical and electronic equipments: Current trends and perspectives. *Bioresource Technology Reports*, 11(August), 100526. <https://doi.org/10.1016/j.biteb.2020.100526>
- Duan, H., Hou, K., Li, J., & Zhu, X. (2011). Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns. *Journal of Environmental Management*, 92(3), 392–399. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2010.10.057>
- Eul, W., Moeller, A., & Steiner, N. (2001). Hydrogen Peroxide. In *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology* (Vol. 13, pp. 1–7). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/https://doi.org/10.1002/0471238961.0825041808051919.a01.pub2>
- Fundación Chile. (2020). *Fomentando un enfoque circular: Residuos Electrónicos*. <https://fch.cl/iniciativa/residuos-electronicos/>
- Gaskell, D. R. (2004). Introduction to the Thermodynamics of Materials. In *The Engineering Handbook, Second Edition* (Fourth). Taylor & Francis.
- Guo, C., Wang, H., Liang, W., Fu, J., & Yi, X. (2011). Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB). *Waste Management*, 31(9–10), 2161–2166. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.05.011>
- Guo, F. (2007). Composite lead-free electronic solders. *Lead-Free Electronic Solders: A Special Issue of the Journal of Materials Science: Materials in Electronics, September*, 129–145. https://doi.org/10.1007/978-0-387-48433-4_8
- Guo, J., Guo, J., & Xu, Z. (2009). Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 168(2–3), 567–590. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2009.02.104>
- Hadi, P., Xu, M., Lin, C. S. K., Hui, C. W., & McKay, G. (2015). Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization. *Journal of Hazardous Materials*, 283, 234–243. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.09.032>
- Hagelucken, C. (2006). Improving metal returns and eco-efficiency in electronics recycling - A holistic approach for interface optimisation between pre-processing

- and integrated metals smelting and refining. *IEEE International Symposium on Electronics and the Environment*, 218–223.
- Hagelucken, C. (2007). Metals recovery from e-scrap in a global environment. Technical capabilities, challenges & experience gained. *6th Session OEWG Basel Convention*.
- Hamerski, F., Krummenauer, A., Bernardes, A. M., & Veit, H. M. (2019). Improved settings of a corona-electrostatic separator for copper concentration from waste printed circuit boards. *Journal of Environmental Chemical Engineering*, 7(1), 102896. <https://doi.org/10.1016/j.jece.2019.102896>
- He, J. F., Duan, C. L., He, Y. Q., & Zhang, H. J. (2015). Recovery of valuable metal concentrate from waste printed circuit boards by a physical beneficiation technology. *International Journal of Environmental Science and Technology*, 12(8), 2603–2612. <https://doi.org/10.1007/s13762-014-0664-2>
- Herat, S. (2008). Environmental impacts and use of brominated flame retardants in electrical and electronic equipment. *Environmentalist*, 28(4), 348–357. <https://doi.org/10.1007/s10669-007-9144-2>
- Hino, T., Agawa, R., Moriya, Y., Nishida, M., Tsugita, Y., & Araki, T. (2009). Techniques to separate metal from waste printed circuit boards from discarded personal computers. *Journal of Material Cycles and Waste Management*, 11, 42–54. <https://doi.org/10.1007/s10163-008-0218-0>
- Hsu, E., Barmak, K., West, A. C., & Park, A. H. A. (2019). Advancements in the treatment and processing of electronic waste with sustainability: A review of metal extraction and recovery technologies. *Green Chemistry*, 21(5), 919–936. <https://doi.org/10.1039/c8gc03688h>
- Huang, K., Guo, J., & Xu, Z. (2009). Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. *Journal of Hazardous Materials*, 164, 399–408. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2008.08.051>
- Huang, Z., Zhu, J., Wu, X., Qiu, R., Xu, Z., & Ruan, J. (2021). Eddy current separation can be used in separation of non-ferrous particles from crushed waste printed circuit boards. *Journal of Cleaner Production*, 312(June), 127755. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2021.127755>
- Ibáñez, J. P. (2021). *Apunte cátedra Hidrometalurgia*.

- Jadhav, U., & Hocheng, H. (2015). Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces. *Scientific Reports*, 5(101), 1–10. <https://doi.org/10.1038/srep14574>
- Jing-ying, L., Xiu-li, X., & Wen-quan, L. (2012). Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones. *Waste Management*, 32, 1209–1212. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2012.01.026>
- Jones, C. W. (1999). *Applications of hydrogen peroxide and derivatives*. Royal Society of Chemistry.
- Kaya, M. (2016). Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes. *Waste Management*, 57, 64–90. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.004>
- Kaya, M. (2019). Sorting and Separation of WPCBs. In *Electronic Waste and Printed Circuit Board Recycling Technologies* (I, pp. 143–174). Springer. https://doi.org/10.1007/978-3-030-26593-9_2
- Khanna, R., Cayumil, R., Mukherjee, P. S., & Sahajwalla, V. (2014). A Novel Recycling Approach for Transforming Waste Printed Circuit Boards into a Material Resource. *Procedia Environmental Sciences*, 21, 42–54. <https://doi.org/10.1016/j.proenv.2014.09.006>
- Kiddee, P., Pradhan, J. K., Mandal, S., Biswas, J. K., & Sarkar, B. (2019). An overview of treatment technologies of E-waste. In *Handbook of Electronic Waste Management: International Best Practices and Case Studies*. INC. <https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817030-4.00022-X>
- Lahtela, V., & Kärki, T. (2018). Mechanical sorting processing of waste material before composite manufacturing - A review. *Journal of Engineering Science and Technology Review*, 11(6), 35–46. <https://doi.org/10.25103/jestr.116.06>
- Lei, R., Liu, W., Wu, X., Ni, T., & Jia, T. (2020). A review of levels and profiles of polychlorinated dibenzo-p-dioxins and dibenzofurans in different environmental media from China. *Chemosphere*, 239, 124685. <https://doi.org/10.1016/j.chemosphere.2019.124685>
- Levenspiel, O. (1999). Chemical reaction engineering. In *Industrial and Engineering Chemistry Research* (Third). John Wiley & Sons, Inc. <https://doi.org/10.1021/ie990488g>

- Li, H., Eksteen, J., & Oraby, E. (2018). Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives – A review. *Resources, Conservation and Recycling*, 139, 122–139. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2018.08.007>
- Li, J., Shrivastava, P., Gao, Z., & Zhang, H. C. (2004). Printed circuit board recycling: A state-of-the-art survey. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, 27(1), 33–42. <https://doi.org/10.1109/TEPM.2004.830501>
- Li, J., Zhou, Q., & Xu, Z. (2014). Real-time monitoring system for improving corona electrostatic separation in the process of recovering waste printed circuit boards. *Waste Management and Research*, 32(12), 1227–1234. <https://doi.org/10.1177/0734242X14554647>
- Li, Y., & Wong, C. P. (2006). Recent advances of conductive adhesives as a lead-free alternative in electronic packaging: Materials, processing, reliability and applications. *Materials Science and Engineering R: Reports*, 51(1–3), 1–35. <https://doi.org/10.1016/j.mser.2006.01.001>
- Luda, M. P. (2011). Recycling of Printed Circuit Boards. *Integrated Waste Management - Volume II*, 2. <https://doi.org/10.5772/17220>
- Lugo, D. (2019). Oro, Plata y-Cobre: Los metales preciosos que se recuperarán de 4000 kilos de circuitos electrónicos enviados por Chilenter a Japón. <https://chilenter.com/category/exportaciones/>
- Ministerio del Interior y Seguridad Pública. (2021, March 16). Ministerio del Medio Ambiente: Establece metas de recolección y valorización y otras obligaciones asociadas de envases y embalajes. 42906.
- Ministerio del Medio Ambiente. (2016, June 1). Ley 20920: Establece marco para la Gestión de Residuos, la Responsabilidad Extendida del Productor y Fomento al Reciclaje. *Diario Oficial*.
- Park, S., Kim, S., Han, Y., & Park, J. (2015). Apparatus for electronic component disassembly from printed circuit board assembly in e-wastes. *International Journal of Mineral Processing*, 144, 11–15. <https://doi.org/10.1016/j.minpro.2015.09.013>
- Paunovic, M., & Schlesinger, M. (2006). Fundamentals of Electrochemical Deposition: Second Edition. In *Fundamentals of Electrochemical Deposition:*

Second Edition (Second). John Wiley & Sons, Inc.
<https://doi.org/10.1002/0470009403>

Petherbridge, K., Evans, P., & Harrison, D. (2005). The origins and evolution of the PCB: A review. *Circuit World*, 31, 41–45.
<https://doi.org/10.1108/03056120510553211>

Platt, C. (2012). *Encyclopedia of Electronic Components Volume 1*.
[https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1353-4858\(12\)70110-1](https://doi.org/https://doi.org/10.1016/S1353-4858(12)70110-1)

Ramanayaka, S., Keerthanan, S., & Vithanage, M. (2019). Urban mining of E-waste: Treasure hunting for precious nanometals. In *Handbook of Electronic Waste Management: International Best Practices and Case Studies*. INC.
<https://doi.org/10.1016/B978-0-12-817030-4.00023-1>

Recycla Chile. (2018). *Lo que hacemos*. <http://www.recycla.cl/>

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>

Ruan, J., & Xu, Z. (2011). Environmental friendly automated line for recovering the cabinet of waste refrigerator. *Waste Management*, 31(11), 2319–2326.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2011.06.004>

Sahajwalla, V., Cayumil, R., Khanna, R., Ikram-UI-Haq, M., Rajarao, R., Mukherjee, P. S., & Hill, A. (2015). Recycling Polymer-Rich Waste Printed Circuit Boards at High Temperatures: Recovery of Value-Added Carbon Resources. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 1(1), 75–84. <https://doi.org/10.1007/s40831-014-0002-4>

Saini, R., Khanna, R., Dutta, R. K., Cayumil, R., Ikram-UI-Haq, M., Agarwala, V., Ellamparathy, G., Jayasankar, K., Mukherjee, P. S., & Sahajwalla, V. (2017). A novel approach for reducing toxic emissions during high temperature processing of electronic waste. *Waste Management*, 64, 182–189.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2017.02.023>

Sarvar, M., Salarirad, M. M., & Shabani, M. A. (2015). Characterization and mechanical separation of metals from computer Printed Circuit Boards (PCBs) based on mineral processing methods. *Waste Management*, 45, 246–257.
<https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.06.020>

- Savino, A., Solórzano, G., Quispe, C., & Correal, M. (2018). *Perspectiva de la Gestión de Residuos en América Latina y el Caribe* (S. Atilio, Ed.; I). ONU Medio Ambiente.
- Shuey, S. A., & Taylor, P. (2004). A review of pyrometallurgical treatment of electronic scrap. *2004 SME Annual Meeting Preprints*, 415–418.
- Stokkermill Seltek SRL. (2019). *Recycling machinery and plants*. <https://www.stokkermill.com/en/recycling-machines>
- Sun, J., Wang, W., Liu, Z., & Ma, C. (2011). Recycling of waste printed circuit boards by microwave-induced pyrolysis and featured mechanical processing. *Industrial and Engineering Chemistry Research*, 50(20), 11763–11769. <https://doi.org/10.1021/ie2013407>
- Suny Group. (2012). *E waste recycling plant*. <https://www.sunygroup.cn/products/E-waste-Recycling-Equipment/>
- Szałatkiewicz, J. (2014). Metals content in printed circuit board waste. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23(6), 2365–2369.
- Tamilmani, S., Huang, W., Raghavan, S., & Small, R. (2002). Potential-pH Diagrams of Interest to Chemical Mechanical Planarization of Copper. *Journal of The Electrochemical Society*, 149(12), G638. <https://doi.org/10.1149/1.1516224>
- Tan, Q., Liu, L., Yu, M., & Li, J. (2020). An innovative method of recycling metals in printed circuit board (PCB) using solutions from PCB production. *Journal of Hazardous Materials*, 390(August 2019), 121892. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2019.121892>
- Tanısalı, E., Özer, M., & Burat, F. (2020). Precious Metals Recovery from Waste Printed Circuit Boards by Gravity Separation and Leaching. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy Review*, 00(00), 24–37. <https://doi.org/10.1080/08827508.2020.1795849>
- Targhan, H., Evans, P., & Bahrami, K. (2021). A review of the role of hydrogen peroxide in organic transformations. *Journal of Industrial and Engineering Chemistry*, 104, 295–332. <https://doi.org/10.1016/j.jiec.2021.08.024>
- Thakur, P., & Kumar, S. (2020). Metallurgical processes unveil the unexplored “sleeping mines” e- waste: a review. *Environmental Science and Pollution Research*, 27, 32359–32370. <https://doi.org/10.1007/s11356-020-09405-9>

- Torres, R., & Lapidus, G. T. (2016a). Closed circuit recovery of copper, lead and iron from electronic waste with citrate solutions. *Waste Management*, *60*, 561–568. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.12.001>
- Torres, R., & Lapidus, G. T. (2016b). Copper leaching from electronic waste for the improvement of gold recycling. *Waste Management*, *57*, 131–139. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.010>
- UNIDO, MMA, FCH, GEF, & CCS. (2019). *¿Qué es la ley 20.920? Responsabilidad Extendida del Productor (REP) y Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos*. https://fch.cl/wp-content/uploads/2020/07/manual-rep-y-raee_digital.pdf
- Veit, H. M., Diehl, T. R., Salami, A. P., Rodrigues, J. S., Bernardes, A. M., & Tenório, J. A. S. (2005). Utilization of magnetic and electrostatic separation in the recycling of printed circuit boards scrap. *Waste Management*, *25*, 67–74. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2004.09.009>
- Ventura, E., Futuro, A., Pinho, S. C., Almeida, M. F., & Dias, J. M. (2018). Physical and thermal processing of Waste Printed Circuit Boards aiming for the recovery of gold and copper. *Journal of Environmental Management*, *223*(June), 297–305. <https://doi.org/10.1016/j.jenvman.2018.06.019>
- Wang, H., Zhang, S., Li, B., Pan, D., Wu, Y., & Zuo, T. (2017). Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgical processing: A review. *Resources, Conservation and Recycling*, *126*, 209–218. <https://doi.org/10.1016/j.resconrec.2017.08.001>
- Wang, J., Guo, J., & Xu, Z. (2016). An environmentally friendly technology of disassembling electronic components from waste printed circuit boards. *Waste Management*, *53*, 218–224. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.03.036>
- Wang, M., Tan, Q., Chiang, J. F., & Li, J. (2017). Recovery of rare and precious metals from urban mines—A review. *Frontiers of Environmental Science and Engineering*, *11*(5). <https://doi.org/10.1007/s11783-017-0963-1>
- Wang, Z., Hall, P., Miles, N. J., Wu, T., Lambert, P., & Gu, F. (2015). The application of pneumatic jigging in the recovery of metallic fraction from shredded printed wiring boards. *Waste Management and Research*, *33*(9), 785–793. <https://doi.org/10.1177/0734242X15589782>

- Xiu, F. R., Qi, Y., & Zhang, F. S. (2015). Leaching of Au, Ag, and Pd from waste printed circuit boards of mobile phone by iodide lixiviant after supercritical water pre-treatment. *Waste Management*, 41, 134–141. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2015.02.020>
- Xue, M., Li, J., & Xu, Z. (2013). Management strategies on the industrialization road of state-of- the-art technologies for e-waste recycling: The case study of electrostatic separation - A review. *Waste Management and Research*, 31(2), 130–140. <https://doi.org/10.1177/0734242X12465464>
- Yang, Y., Chen, S., Li, S., Chen, M., Chen, H., & Liu, B. (2014). Bioleaching waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and its kinetics aspect. *Journal of Biotechnology*, 173, 24–30. <https://doi.org/10.1016/j.jbiotec.2014.01.008>
- Yianatos, J., & Vinnett, L. (2015). *Flotación de Minerales: Fundamentos, Tecnología y Aplicación* (First). Editorial USM.
- Yoo, J. M., Jeong, J., Yoo, K., Lee, J. chun, & Kim, W. (2009). Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill. *Waste Management*, 29(3), 1132–1137. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2008.06.035>
- Zhang, G., Wang, H., He, Y., Yang, X., Peng, Z., Zhang, T., & Wang, S. (2017). Triboelectric separation technology for removing inorganics from non-metallic fraction of waste printed circuit boards: Influence of size fraction and process optimization. *Waste Management*, 60, 42–49. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.010>
- Zhang, S., & Forssberg, E. (1997). Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap. *Resources, Conservation and Recycling*, 21, 247–269. [https://doi.org/10.1016/S0921-3449\(97\)00039-6](https://doi.org/10.1016/S0921-3449(97)00039-6)
- Zhang, Z., & Zhang, F. S. (2014). Selective recovery of palladium from waste printed circuit boards by a novel non-acid process. *Journal of Hazardous Materials*, 279, 46–51. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2014.06.045>
- Zhao, Y., Wen, X., Li, B., & Tao, D. (2004). Recovery of copper from waste printed circuit boards. *SME Annual Meeting*, 21, 99–102.

- Zhou, G., Luo, Z., & Zhai, X. (2007). Experimental study on metal recycling from waste PCB. *Proceedings of the International Conference on Sustainable Solid Waste Management, September*, 155–162.
- Zhou, Y., Wu, W., & Qiu, K. (2010). Recovery of materials from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis and vacuum centrifugal separation. *Waste Management*, 30(11), 2299–2304. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2010.06.012>
- Zhu, X. nan, Ni, Y., Wang, D. zhang, Zhang, T., Qu, S. juan, Qiao, F. ming, Ren, Y. guang, Nie, C. chen, Lyu, X. jun, Qiu, J., & Li, L. (2020). Effect of dissociation size on flotation behavior of waste printed circuit boards. *Journal of Cleaner Production*, 265, 121840. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.121840>
- Zhu, X. nan, Nie, C. chen, Ni, Y., Zhang, T., Li, B., Wang, D. zhang, Qu, S. juan, Qiao, F. ming, Lyu, X. jun, Qiu, J., Li, L., Ren, Y. guang, & Wu, P. (2021). Advanced utilization of copper in waste printed circuit boards: Synthesis of nano-copper assisted by physical enrichment. *Journal of Hazardous Materials*, 401(May 2020), 123294. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.123294>
- Zhu, X. nan, Nie, C. chen, Wang, S. sha, Xie, Y., Zhang, H., Lyu, X. jun, Qiu, J., & Li, L. (2020). Cleaner approach to the recycling of metals in waste printed circuit boards by magnetic and gravity separation. *Journal of Cleaner Production*, 248, 119235. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.119235>
- Zhu, X. nan, Nie, C. chen, Zhang, H., Lyu, X. jun, Qiu, J., & Li, L. (2019). Recovery of metals in waste printed circuit boards by flotation technology with soap collector prepared by waste oil through saponification. *Waste Management*, 89, 21–26. <https://doi.org/10.1016/j.wasman.2019.03.061>
- Zhu, X. nan, Nie, C. chen, Zhang, H., Lyu, X. jun, Tao, Y. jun, Qiu, J., Li, L., & Zhang, G. wen. (2019). Recovery of high-grade copper from waste printed circuit boards by mechanical-grinding assisted flotation. *Journal of Cleaner Production*, 232, 1251–1256. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2019.06.063>
- Zhu, X. nan, Zhang, H., Nie, C. chen, Liu, X. yu, Lyu, X. jun, Tao, Y. jun, Qiu, J., Li, L., & Zhang, G. wen. (2020). Recycling metals from -0.5 mm waste printed circuit boards by flotation technology assisted by ionic renewable collector. *Journal of Cleaner Production*, 258, 120628. <https://doi.org/10.1016/j.jclepro.2020.120628>

Zhu, X. nan, Zhang, Y. kang, Zhang, Y. Q., Yan, Z. qing, Nie, C. chen, Lyu, X. jun, Tao, Y. jun, Qiu, J., & Li, L. (2020). Flotation dynamics of metal and non-metal components in waste printed circuit boards. *Journal of Hazardous Materials*, 392(February 2020), 122322. <https://doi.org/10.1016/j.jhazmat.2020.122322>