



UNIVERSIDAD NACIONAL DE COLOMBIA

EXTRACCIÓN DE COBRE A PARTIR DE TARJETAS DE CIRCUITO IMPRESO DE RESIDUOS ELECTRÓNICOS

Dairo Ernesto Chaverra Arias

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín
2014

EXTRACCIÓN DE COBRE A PARTIR DE TARJETAS DE CIRCUITO IMPRESO DE RESIDUOS ELECTRÓNICOS

Dairo Ernesto Chaverra Arias

Tesis o trabajo de investigación presentada(o) como requisito parcial para optar al título
de:

Magister en Ingeniería de Materiales y Procesos

Director:

Ph.D., Oscar Jaime Restrepo Baena

Línea de Investigación: Metalurgia extractiva
Grupo de Investigación: Instituto de minerales CIMEX

Universidad Nacional de Colombia
Facultad de Minas, Departamento de Materiales y Minerales
Medellín
2014

A mis padres quienes hicieron posible mi formación académica y a quienes debo mucho.

A Laura, por su constante motivación.

“Un gran descubrimiento resuelve un gran problema, pero hay una pizca de descubrimiento en la solución de cualquier problema. Tu problema puede ser modesto, pero si es un reto a tu curiosidad y trae a juego tus facultades inventivas, y si lo resuelves por tus propios medios, puedes experimentar la tensión y disfrutar del triunfo del descubrimiento”.

Pólya György (1887 – 1985)

Agradecimientos

Doy gracias al instituto de minerales CIMEX de la Facultad de Minas en la Universidad Nacional de Colombia por permitirme un espacio en el cual trabajar. Un agradecimiento especial a Rosa, Fernando y Luis Ángel, por su valiosa colaboración. Gracias al profesor Oscar Jaime por su orientación y apoyo en mi proceso de formación académica.

Gracias a mis padres Abrahan y Mercedes, a Mariluz y a Ever por su apoyo económico.

Gracias a todos aquellos que de alguna manera u otra influyeron en el desarrollo de mi trabajo.

Resumen

El rápido desarrollo en la industria electrónica ha permitido un aumento en la generación de residuos electrónicos, los cuales no se pueden disponer de una manera tradicional debido al contenido de elementos peligrosos y contaminantes. Esto ha dado origen a un problema social y ambiental en cuanto a manejo y disposición final. Además estos residuos se han convertido en una fuente de metales, lo cual plantea desafíos en cuanto a recuperación y desarrollo de métodos de extracción eficientes y ambientalmente responsables.

En este estudio se propone un proceso de extracción de cobre a partir de residuos de tarjetas de circuitos impresos. El método consiste en una reducción de tamaño, concentración por separación magnética y electrostática, lixiviación de cobre en solución de ácido sulfúrico con peróxido de hidrógeno y oxígeno, y electrodeposición de cobre así como precipitación de oxiclورو de cobre.

Se obtuvo un concentrado con hasta 63% de cobre y una máxima recuperación del 85%. Se logró una extracción de cobre superior al 95% en 100 ml de solución 2.3 M de ácido sulfúrico con 18 ml de peróxido de hidrógeno, durante 60 minutos de proceso. Se obtuvo además cobre metálico con una pureza superior al 99% y oxiclورو de cobre como un subproducto con valor agregado.

Este proceso representa una alternativa viable para la recuperación de cobre a partir de residuos electrónicos, aportando a los problemas de manejo y disposición final, al cierre del ciclo de los metales y al desarrollo sostenible global.

Palabras clave: Residuos electrónicos, tarjetas de circuitos impresos, reciclaje de cobre, oxiclورو de cobre, manejo de residuos sólidos, desarrollo sostenible.

Abstract

The quick development in the electronics industry has allowed an increase in e-waste generation; which cannot be disposed of a traditional way due mainly to the content of hazardous and polluting elements. This has given rise to a social and environmental problem in terms of handling and end disposal. Further these wastes have become a source of heavy metals, posing challenges for recovering them and development of efficient and environmentally responsible extraction methods.

An extraction process to copper extraction from printed circuit boards has been proposed. The method consisted on a size reduction, concentration by magnetic and electrostatic separation, leaching of copper in sulfuric acid solution with hydrogen peroxide and oxygen, and electrowinning of copper and copper oxychloride precipitation.

Concentrates with up to 63% copper and 85% maximum recovery were obtained. Copper extraction over 95% in 100 ml of 2.3 M sulfuric acid solution with 18 ml of hydrogen peroxide during 60 min of process was achieved. Metallic copper with purity over 99% and copper oxychloride as a value-added product also were obtained.

This process represents a viable alternative for the recovery of copper from e-waste, contributing to management and end disposal problems, closure of the metals cycle and global sustainable development.

Keywords: Electronic waste, printed circuit boards, copper recycling, copper oxychloride, solid waste management, sustainable development.

Contenido

	Pág.
Resumen.....	IX
Lista de figuras.....	XIII
Lista de tablas	XV
Introducción	1
1. ESTADO DEL ARTE	5
1.1 Procesos físicos de preparación y concentración	6
1.2 Procesos de alta temperatura	8
1.3 Procesos biohidrometalúrgicos	10
1.4 Procesos hidrometalúrgicos y purificación	10
1.5 Obtención final	13
1.6 Conclusiones	15
2. MATERIALES Y MÉTODOS.....	17
2.1 Preparación.....	18
2.2 Reducción de tamaño y clasificación.....	19
2.3 Separación magnética y electrostática.....	19
2.4 Lixiviación de cobre.....	21
2.5 Diseño de experimentos	22
2.6 Precipitación.....	25
2.7 Electroobtención.....	26
3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN	29
3.1 Reducción de tamaño	29
3.2 Separación magnética y electrostática.....	30
3.3 Lixiviación de cobre.....	33
3.4 Precipitación.....	33
3.5 Electroobtención de cobre.....	36
3.6 Análisis estadístico del proceso de lixiviación.....	37
3.6.1 Verificación de supuestos	41
3.6.2 Diseño central compuesto.....	43
3.6.3 Superficie de respuesta	48
3.6.4 Verificación de supuestos.....	49
3.6.5 Cambio de temperatura en el proceso.....	50
3.6.6 Verificación de supuestos.....	54
3.7 Lixiviación de cobre con O ₂ como agente oxidante.....	56

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES	59
4.1 Conclusiones	59
4.2 Recomendaciones.....	60
Bibliografía	61

Lista de figuras

	Pág.
Figura 1-1: Secuencia de las principales etapas involucradas en el reciclaje de metales.	6
Figura 1-2: Partículas metálicas (a) y no metálicas (b) sobre el tambor rotatorio.....	7
Figura 1-3: Parámetros de operación (a) del separador electrostático corona de laboratorio (b).....	8
Figura 1-4: Diagrama de flujo para el beneficio de polvos de TCI molidas.....	9
Figura 1-5: Proceso de reciclaje de metales preciosos a partir de TCI.....	12
Figura 1-6: Reactor combinado.	13
Figura 1-7: Reactor con suministro de Cl_2	13
Figura 1-8: Obtención de oxiclورو de cobre a partir de una solución de cloruro de cobre (II).	14
Figura 2-1: Diagrama de flujo para el proceso de extracción propuesto.	17
Figura 2-2: Material con el cual se realizó el desarrollo experimental.	18
Figura 2-3: Pulverizador utilizado en la reducción de tamaño.	19
Figura 2-4: Separador magnético utilizado en el proceso de concentración.	20
Figura 2-5. Separador electrostático utilizado en el proceso de concentración.....	21
Figura 2-6: Solubilidad del cloruro de cobre (II) en soluciones de ácido clorhídrico a diferentes temperaturas.....	26
Figura 2-7: Montaje experimental para la electrodeposición de cobre a partir de la solución.....	27
Figura 3-1: Material después del corte manual con cizalla.....	29
Figura 3-2: Curva granulométrica.....	30
Figura 3-3: Material clasificado fracción T2.	31
Figura 3-4: Material clasificado fracción T3.	31
Figura 3-5: Resultados de la concentración magnética y electrostática.	31
Figura 3-6: Fracción de materiales magnéticos.	32
Figura 3-7: Fracción de materiales no conductores.	32
Figura 3-8: Fracción de materiales conductores (concentrado metálico).	32
Figura 3-9: Precipitación del CuO por aumento de pH y calentamiento.	34
Figura 3-10: Filtración del oxiclورو de cobre precipitado.....	34
Figura 3-11: Diagrama de flujo para la obtención del oxiclورو de cobre a partir del lixiviado de cobre.	35
Figura 3-12: Difractograma obtenido en el análisis de difracción de rayos X.	35
Figura 3-13: Micrografías obtenidas en el análisis SEM.....	36
Figura 3-14: Análisis químico en el SEM.....	36

Figura 3-15: Depósito de cobre obtenido en la electrodeposición.	37
Figura 3-16: Gráfica normal de efectos estandarizados.	38
Figura 3-17: Gráfica de efectos principales para Extracción (%).	41
Figura 3-18: Gráfica de probabilidad de residuos (Normal).	42
Figura 3-19: Gráfico de residuos vs el orden de observación para la variable respuesta Extracción (%).	42
Figura 3-20: Gráfica de residuos vs concentración de ácido sulfúrico.	43
Figura 3-21: Gráfica de residuos vs volumen de peróxido de hidrógeno.	43
Figura 3-22: Gráfica de residuos vs cantidad de sólidos.	43
Figura 3-23: Gráfica de residuos vs velocidad de agitación.	43
Figura 3-24: Gráfica de residuos vs la extracción predicha (ajustada).	44
Figura 3-25: Superficie de respuesta para la variable de respuesta en función de la concentración de ácido sulfúrico y el volumen de peróxido de hidrógeno (unidades codificadas).	48
Figura 3-26: Gráfica de contorno para la variable de respuesta en función de la concentración de ácido sulfúrico y el volumen de peróxido de hidrógeno (unidades codificadas).	48
Figura 3-27: Gráfico de residuos vs el orden de observación para la variable respuesta Extracción (%).	49
Figura 3-28: Gráfica de probabilidad de residuos (Normal).	49
Figura 3-29: Histograma para los residuos.	50
Figura 3-30: Gráfica de residuos vs la extracción predicha (ajustada).	50
Figura 3-31: Gráfica de residuos vs concentración de ácido sulfúrico.	51
Figura 3-32: Gráfica de residuos vs volumen de peróxido de hidrógeno.	51
Figura 3-33: Gráfica normal de efectos estandarizados (la respuesta es Temperatura (°C), Alfa = 0.05).	52
Figura 3-34: Gráfica de efectos principales para Temperatura (°C) (unidades codificadas).	53
Figura 3-35: Temperatura de la solución en función del tiempo para cada prueba experimental.	53
Figura 3-36: Gráfica de probabilidad de residuos (Normal).	54
Figura 3-37: Gráfico de residuos vs el orden de observación para la variable respuesta Temperatura.	54
Figura 3-38: Gráfica de residuos vs la temperatura predicha (ajustada).	54
Figura 3-39: Curva de lixiviación para los dos procesos realizados.	56
Figura 3-40: Temperatura de la solución para el proceso de lixiviación con adición de peróxido en etapas.	56
Figura 3-41: Prueba de lixiviación de cobre con O ₂	57

Lista de tablas

	Pág.
Tabla 1-1: Composición de las tarjetas de circuito impreso.	5
Tabla 2-1: Requerimientos teóricos de reactivos para la extracción del cobre en las muestras.	23
Tabla 2-2: Factores y niveles del diseño experimental.	24
Tabla 2-3: Matriz del diseño experimental.	24
Tabla 3-1: Resultados del proceso de clasificación por tamaños.	29
Tabla 3-2: Resultados del diseño experimental.	37
Tabla 3-3: Efectos y coeficientes estimados para Extracción (%) (Unidades codificadas).	39
Tabla 3-4: Análisis de varianza para Extracción (%) (Unidades codificadas).	39
Tabla 3-5: Mejor ANOVA Extracción (%) (Unidades codificadas).	40
Tabla 3-6: Matriz del diseño central compuesto.	44
Tabla 3-7: Resultados experimentales para el diseño central compuesto.	45
Tabla 3-8: Efectos y coeficientes estimados para Extracción (%) (Unidades codificadas).	45
Tabla 3-9: Análisis de varianza para Extracción (%) (Unidades codificadas).	46
Tabla 3-10: Mejor ANOVA para el diseño central compuesto sin considerar el factor C (unidades codificadas).	47
Tabla 3-11: Coeficientes de regresión estimados de Extracción (%) (Unidades codificadas).	47
Tabla 3-12: Matriz del diseño experimental y resultados para estudiar el cambio de temperatura.	51
Tabla 3-13: ANOVA para el diseño experimental considerado.	52
Tabla 3-14: Cantidades de peróxido agregadas a determinado tiempo.	55

Introducción

Los aparatos eléctricos y electrónicos (en adelante, AEE), especialmente los relacionados con las telecomunicaciones e informática y juegos electrónicos, han presentado un rápido desarrollo en las últimas décadas y, de igual manera y proporcionalmente, ha aumentado la cantidad de AEE que se desechan en el mundo. Para el 2008 se habían producido un billón de computadores personales y se esperaba que este número se duplicara para el 2013 (Cyranek and Silva, 2010). El flujo de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (en adelante, RAEE) está en crecimiento, debido a que el mercado está lejos de saturarse y el tiempo de uso de los AEE se reduce cada vez, como consecuencia de la innovación tecnológica (Cui and Forssberg, 2003). Por ejemplo para las Unidades Centrales de Procesamiento (CPU, por su sigla en inglés) el tiempo de uso pasó de seis años en 1997 a dos años en 2005 (Silva, 2009). En Colombia la vida útil de un teléfono móvil está por debajo de los dos años (Ott, 2008). Esta tendencia conlleva a la generación de grandes cantidades de RAEE, siendo éstos los componentes de desechos de más rápido crecimiento. Al año se generan entre 20 y 50 millones de toneladas de RAEE mundialmente, con un incremento anual de 3% - 5% (Tuncuk et al., 2012).

A pesar de los beneficios innegables de las tecnologías de la información y la comunicación, es necesario tener en cuenta la contaminación que pueden causar al medio ambiente luego de cumplir su ciclo de vida útil (Cyranek and Silva, 2010). Es así como el acelerado proceso de crecimiento de la industria de tecnologías de información ha dado origen a un nuevo problema social y ambiental: el manejo y control de los volúmenes crecientes de aparatos y componentes electrónicos obsoletos, en especial los que provienen de la telecomunicación y los sistemas de informática. En Colombia se estima que para el 2013 se generaron unas 140000 t de residuos de computadores y unas 18000 t de residuos de teléfonos celulares (Ott, 2008).

El enorme volumen de RAEE generado hoy, constituye un problema ambiental emergente y un desafío en términos de espacio de almacenamiento/disposición y manejo de residuos sólidos (Das et al., 2009). En primer lugar por el contenido de elementos peligrosos tales como Pb, Sb, Hg, Cd, Ni, éteres difenil polibrominados, bifenilos policlorados (Robinson, 2009), y en segundo lugar, porque no es posible disponer de ellos de la manera tradicional. Se les considera incluso como “el mayor problema de residuos tóxicos del siglo XXI” (Luyima et al., 2011).

Frente a una disposición final inadecuada (relleno sanitario, incineración, procesos de reciclaje informales o artesanales), estos productos obsoletos se convierten en residuos potencialmente peligrosos y de alto impacto al medio ambiente y la salud humana (Ott, 2008). En particular, en un relleno sanitario, los RAEE sufren procesos de lixiviación que generan soluciones contaminantes del suelo y el agua. Por otro lado, mediante el proceso de incineración se generan dioxinas brominadas, furanos, hidrocarburos aromáticos policíclicos, hidrocarburos aromáticos polihalogenados, cloruro de hidrógeno, y metales pesados que son fuente de distintos riesgos ocupacionales por inhalación. Además de potencial riesgo ambiental por emisión a la atmósfera (Robinson, 2009; Sthiannopkao and Wong, 2012) y pérdida de metales valiosos (Cui and Zhang, 2008; Huang et al., 2009).

Como consecuencia, dada la imposibilidad de aplicar métodos tradicionales, es necesario establecer nuevas técnicas de manejo. Estas nuevas propuestas van dirigidas a una gestión sostenible de residuos sólidos que contribuya al desarrollo sostenible global y a la conservación de los recursos naturales limitados y no renovables. Teniendo en cuenta que estos residuos contienen elementos metálicos de valor económico tales como Cu, Pb, Sn, Ni, Fe, Al, Cd, Be, Ag, Au, metales del grupo del platino, etc. (Das et al., 2009).

Las tarjetas de circuito impreso (en adelante, TCI) son la base de la industria electrónica, siendo una parte esencial de casi todos los AEE (Yang et al., 2011). Las TCI son un medio para sostener mecánicamente y conectar eléctricamente componentes electrónicos como chips semiconductores, capacitores, etc., a través de rutas o pistas de material conductor grabadas desde hojas de cobre laminadas sobre un sustrato no conductor. Los metales más comunes son Cu, Pb, Zn, Fe, Cd, Be, Cr, Au, Pt, Pd, y Ag y los plásticos son principalmente resinas epoxi que contiene retardantes de llama halogenados tóxicos (Luyima et al., 2011). Las TCI representan entre el 3.1% y el 6.0% del total de los RAEE (Das et al., 2009; Silva, 2009), y son un material de interés creciente, no sólo por su contenido de metales, sino también por las complicaciones presentadas durante la recuperación de metales debido a su composición compleja y falta de métodos establecidos.

Las TCI de teléfonos celulares tienen una composición promedio de 63% metales, 24% cerámicos y 13% polímeros con un contenido aproximado de cobre del 34%. Para el caso de computadores tienen 45% de metales, 27% polímeros y 28% cerámicos (Yamane et al., 2011). Para estas últimas los metales más representativos tanto en cantidad como en valor económico son 21.3% Cu, 5.94% Sn, 3.2% Pb y 2.24% Fe (Havlik et al., 2010), 0.025% Au, 0.1% Ag, 0.01% Pd (Park and Fray, 2009).

En los últimos años el reciclaje se ha convertido en una alternativa de solución a la gestión de los RAEE, considerado incluso como la mejor opción (Park and Fray, 2009). Los

objetivos principales del reciclaje de los RAEE consisten en tratar las fracciones peligrosas de manera ambientalmente segura, maximizar la recuperación del material valioso, crear modelos de negocio ecoeficientes y sostenibles, y tener en cuenta los impactos sociales y el contexto local (Schluep et al., 2009). De esta manera el reciclaje de residuos de TCI es un tema importante, no sólo desde el aspecto de tratamiento de residuos, sino también con respecto a la recuperación de metales valiosos (Ping et al., 2009).

El proceso de reciclaje de las TCI permite recuperar materias primas, principalmente metales, lo cual aporta a la preservación de los recursos naturales limitados y no renovables y la reducción del consumo de energía en la extracción de éstos. Por ejemplo las TCI de computadores contienen hasta un 20% en peso de Cu y 250 g/t Au, que son significativamente altos comparados con menas de cobre (~0.5 – 1% Cu) y de oro (~1 – 10 g/t Au) (Tuncuk et al., 2012). Este tipo de minería urbana, además de tener un impacto positivo sobre el medio ambiente y la economía, implica menor costo, ahorro de energía y de recursos naturales que la extracción directa (Cyraneck and Silva, 2010).

Es así como el manejo de residuos electrónicos representa un desafío en cuanto al desarrollo de tecnologías de reciclaje sostenibles que sean capaces de hacer frente al volumen y complejidad de este tipo de residuos, con métodos de bajo costo y ecológicamente sensibles (Saidan et al., 2012).

El reciclaje de cobre y aleaciones de cobre de chatarra de objetos usados comprende entre el 10% y el 15% de la producción de cobre pre manufacturado. También una parte considerable de residuos manufacturados se recicla. La producción de cobre a partir de residuos requiere considerablemente menos energía que la minería y procesamiento de la mena de cobre, y ayuda a asegurar la disponibilidad del mismo para generaciones futuras (Schlesinger et al., 2011).

Ya se ha realizado un trabajo de caracterización de las TCI y de los distintos elementos que las componen en la Universidad Nacional de Colombia con una propuesta para la extracción de metales preciosos (Oliveros Gómez, 2011). A partir de estos estudios se determinó un proceso de extracción de cobre y se planteó una continuación en busca de optimizar los procesos que permitan una buena recuperación y de una manera responsable con el medio ambiente.

En este trabajo se desarrolló e implementó un proceso para la recuperación de cobre y/o subproductos del mismo a partir de residuos electrónicos. Se realizó utilizando procesos físicos y mecánicos propios del procesamiento de minerales, junto con técnicas químicas utilizadas en la metalurgia extractiva. El proceso se planteó como una alternativa viable para la recuperación de cobre a partir de los RAEE aportando de esta manera a la solución

del problema de disposición final de los residuos electrónicos, además de la preservación de recursos escasos y limitados.

1. ESTADO DEL ARTE

Dada la variada composición metálica de las tarjetas de circuito impreso (Tabla 1-1), se han propuesto diferentes métodos para la recuperación de los distintos metales presentes en ellas, principalmente preciosos como oro y plata. Éstos involucran una combinación de técnicas propias del procesamiento de minerales. Se han estudiado métodos físicos y mecánicos como reducción de tamaño, concentración gravimétrica, separación electrostática y magnética. También métodos que involucran altas temperaturas como fundición o pirólisis.

Tabla 1-1: Composición de las tarjetas de circuito impreso.

Materiales	% ^a	% ^b	% ^c	% ^d	% ^e	% ^f	% ^g
Metales (Máx. 40 %)							
Cu	20	26.8	10	15.6	22	17.85	23.47
Al	2	4.7	7	-	-	4.78	1.33
Pb	2	-	1.2	1.35	1.55	4.19	0.99
Zn	1	1.5	1.6	0.16	-	2.17	1.51
Ni	2	0.47	0.85	0.28	0.32	1.63	2.35
Fe	8	5.3	-	1.4	3.6	2.0	1.22
Sn	4	1.0	-	3.24	2.6	5.28	1.54
Sb	0.4	0.06	-	-	-	-	-
Au/ppm	1000	80	280	420	350	350	570
Pt/ppm	-	-	-	-	-	4.6	30
Ag/ppm	2000	3300	110	1240	-	1300	3301
Pd/ppm	50	-	-	10	-	250	294
Cerámicos (Máx. 30 %)							
SiO ₂	15	15	-	41.86	30	-	-
Al ₂ O ₃	6	-	-	6.97	-	-	-
Óxidos alcalinos y alcalinotérreos	6	-	-	CaO 9.95, MgO 0.48	-	-	-
Titanatos, micas, etc.	3	-	-	-	-	-	-
Plásticos (Máx. 30 %)							
Polietileno	9.9	-	-	-	16	-	-
Polipropileno	4.8	-	-	-	-	-	-
Poliéster	4.8	-	-	-	-	-	-
Epóxicos	4.8	-	-	-	-	-	-
Cloruro de polivinilo	2.4	-	-	-	-	-	-
Politetra-fluoroetano	2.4	-	-	-	-	-	-
Nylon	0.9	-	-	-	-	-	-

Fuente: Adaptado de Ogguniyi y Vermaak (2009). Donde a, b, c, d, e, f y g hacen referencia a la bibliografía consultada por los autores. Los porcentajes dados son en peso.

Los procesos más comunes actualmente involucran técnicas hidrometalúrgicas, en los cuales se realiza lixiviación ácida o básica de metales, extracción por solventes y procesos de intercambio iónico en algunos casos. Actualmente ha ganado interés el estudio de la extracción de metales mediante procesos biohidrometalúrgicos.

En términos generales el reciclaje de metales se desarrolla en tres etapas: recolección, pretratamiento y tratamiento final, donde la eficiencia del proceso es igual al producto de la eficiencia de cada etapa (Figura 1-1).

Figura 1-1: Secuencia de las principales etapas involucradas en el reciclaje de metales.



Fuente: Adaptado de Reck y Graedel (2012).

Las eficiencias en la recolección están relacionadas con factores sociales y gubernamentales, pero las eficiencias en separación y clasificación están relacionadas con las tecnologías de reciclaje. Por razones económicas y de escala, sólo se aplican las tecnologías más básicas, lo cual hace que la eficiencia global sea baja (Reck and Graedel, 2012).

Para las etapas de preprocesamiento y obtención final del producto se han propuesto diferentes métodos físicos y químicos.

1.1 Procesos físicos de preparación y concentración

Los procesos mecánicos se utilizan usualmente como una etapa de pretratamiento previa a la aplicación de técnicas metalúrgicas. Estos consisten en el desmantelamiento, retiro de elementos peligrosos, reducción de tamaño y concentración de la fracción metálica. Se realiza con el fin de liberar los metales unidos o encapsulados con resina y cerámicos. Con este proceso se garantiza la exposición de los metales para que puedan ser alcanzados por los reactivos utilizados en las reacciones de lixiviación, además de mejorar la velocidad del proceso. Para la concentración se han estudiado métodos físicos como separación magnética y electrostática, flotación, separación neumática, entre otros (Das et al., 2009; Duan et al., 2009; Guo et al., 2011; Li et al., 2007; Ogunniyi and Vermaak, 2009; Veit et al., 2006, 2005; Wu et al., 2008; Yoo et al., 2009).

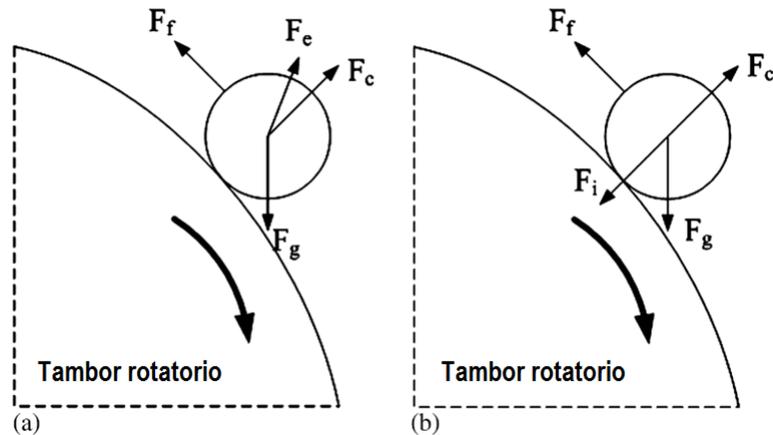
Los metales son fáciles de deformar y duros de fracturar bajo cargas, por lo cual pueden concentrarse principalmente en la fracción de tamaño gruesa; mientras la resistencia de los no metales es más baja y son fáciles de fracturar, y de esta manera se concentran

mayormente en la fracción más fina. Guo et al. (2011) utilizaron separación neumática y concentración por separación electrostática obteniendo una fracción de tamaños entre 0.15 mm y 1.25 mm, enriquecida en contenido metálico. Se puede realizar el proceso en un ciclo cerrado involucrando además una separación magnética para mejorar la concentración metálica. Se obtiene un material con una concentración de cobre cercana al 70%.

La amplia diferencia en densidad y conductividad eléctrica de los materiales metálicos y no metálicos presentes en las TCI, proporciona una excelente condición para la aplicación del método de separación electrostática al reciclaje de TCI. Mientras que un tamaño de partículas entre 0.6 mm y 1.2 mm es adecuado para la separación de la fracción metálica y la no metálica para aplicaciones industriales. La separación electrostática es una forma ambientalmente responsable para la recuperación de metales a partir de las TCI (Li et al., 2007).

En la separación electrostática de corona se genera un campo electrostático de alta intensidad por un electrodo corona y un electrodo adicional, como se muestra en la Figura 1-3 (a). Las partículas no metálicas entran en este campo y se someten a inducción electrostática y “bombardeo de iones” (carga corona), respectivamente. Las partículas metálicas se descargan rápidamente al electrodo a tierra, mientras las no metálicas cargadas permanecen “fijas” al tambor rotatorio por la fuerza eléctrica imagen, y se mueven con él, cayendo finalmente al recipiente luego de ser descargadas por la escobilla. Las fuerzas de campo eléctrico actúan de forma diferente sobre las partículas metálicas y no metálicas, como se muestra en la Figura 1-2.

Figura 1-2: Partículas metálicas (a) y no metálicas (b) sobre el tambor rotatorio.



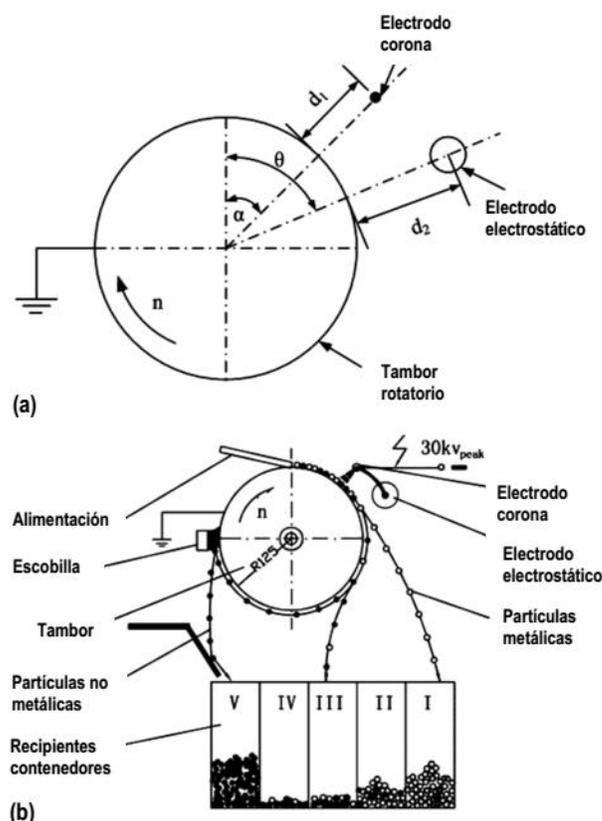
Fuente: Adaptado de Li et al. (2007). F_f es la fuerza de fricción, F_e es la fuerza electrostática, F_c es la fuerza centrífuga, F_g es la fuerza debido a la gravedad, F_i es la fuerza eléctrica imagen.

En la Figura 1-4 se muestra el diagrama de flujo propuesto por Das et al. (2009) para el beneficio de polvos de TCI por vía seca y húmeda, logrando obtener un concentrado metálico del 64%. De igual manera se propone la separación magnética y electrostática, la cual demuestra ser eficiente para obtener fracciones con concentraciones relativamente altas de metales a partir de residuos de TCI (Veit et al., 2005). Se logran concentrados con un 50% Cu, 24% Sn y 8% Pb.

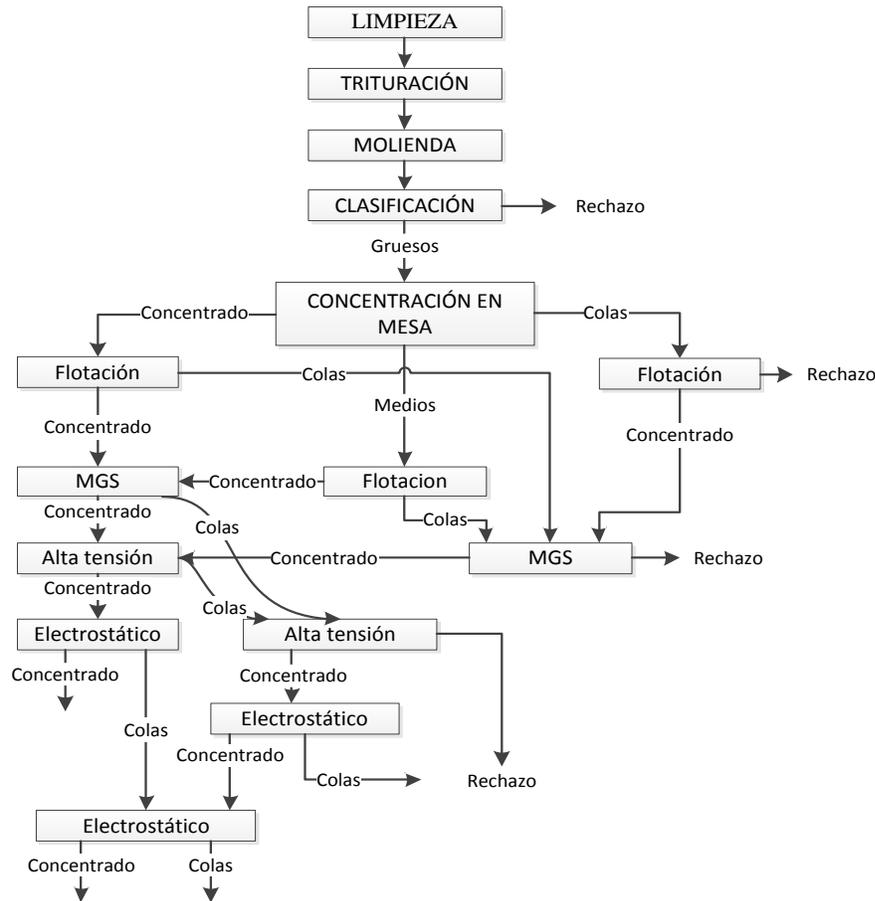
1.2 Procesos de alta temperatura

El método pirometalúrgico que consiste de incineración y fundición permite la recuperación efectiva de cobre y cierta cantidad de metales preciosos. Sin embargo, el proceso tiene los inconvenientes de producir algunos contaminantes y una escoria con un contenido múltiple de metales de la cual se hace complicado la recuperación final (Long Le et al., 2011).

Figura 1-3: Parámetros de operación (a) del separador electrostático corona de laboratorio (b).



Fuente: Adaptado de Li et al. (2007).

Figura 1-4: Diagrama de flujo para el beneficio de polvos de TCI molidas.

Fuente: Adaptado de Das et al. (2009).

Lo más común es fundir los residuos de TCI para eliminar los plásticos y obtener un fundido de los diferentes metales. Havlik et al. (2010) estudiaron la pirólisis y quemado como tratamientos previos a un proceso de lixiviación ácida. Con temperaturas superiores a 900 °C y durante 15 min de proceso se obtiene una remoción de plásticos del 35%. Durante este proceso el cobre se oxida lo que facilita la disolución posterior en ambientes ácidos no oxidantes. Se logra una recuperación de cobre en una solución 1 M HCl hasta del 98% (Havlik et al., 2011).

Rath et al. (2012) propusieron un tratamiento de residuos electrónicos mediante un proceso de plasma térmico con una subsiguiente lixiviación ácida. Se logró una pérdida de peso del 60% durante 20 min de proceso con un consumo energético de 2 kWh/kg de residuo. Los gases producidos consisten en: CO, 80-100 mg/m³, NO_x, 200-300 mg/m³, SO₂, 150-200 mg/m³, dioxinas y furanos, <0.1 ng/TEQ m³, HCl y otros componentes ácidos, 60-120 mg/m³. Se encontró además que todos los metales que tengan un punto de fusión similar o

superior al del cobre pueden recuperarse fácilmente después de un tratamiento con plasma térmico (Mitrasinovic et al., 2011).

Para evitar la formación de algunas sustancias peligrosas se han desarrollado estudios de tratamientos de residuos electrónicos mediante pirólisis con captura de gases (Jie et al., 2008; Long et al., 2010; Zhou et al., 2010). La pirólisis es uno de los mejores métodos para tratar mezclas los residuos y recuperar el material y el contenido de energía (Zuo and Zhang, 2011). En estos procesos se puede aprovechar los aceites de la pirólisis como combustibles o materias primas y los gases se pueden recoger y quemar para que el proceso de pirólisis sea autosostenible, evitando que haya emisiones contaminantes (Zhou and Qiu, 2010).

1.3 Procesos biohidrometalúrgicos

Existen investigaciones recientes sobre la extracción de metales a partir de TCI por medio de procesos de biolixiviación, especialmente para oro y cobre (Chi et al., 2011; Lewis et al., 2011; Wang et al., 2009; Xiang et al., 2010; Zhu et al., 2011). Chi et al. (2011) recuperan oro y cobre a partir de TCI de residuos de teléfonos móviles por medio de cianuro generado en el medio YP (extracto de levadura y polipeptona con glicina) por *Chromobacterium violaceum*; con una extracción del 24.6% para Cu y 11.3% para Au durante 8 días, con oxígeno disuelto en el medio para la respiración bacteriana durante la fase de crecimiento. Se obtienen recuperaciones de cobre cercanas al 100% usando *Acidithiobacillus ferrooxidans* y una concentración de Fe^{3+} de 6.66 g/L durante 36 h (Yang et al., 2009).

Se logran recuperaciones del 93%, 89%, 91% y 86% para Cu, Ni, Zn y Pb respectivamente en un ambiente mixto de *Acidithiobacillus thiooxidans* y *Acidithiobacillus ferrooxidans* durante 240 h (Liang et al., 2010). Ilyas et al (2010) obtuvieron recuperaciones del 80%, 64%, 86% y 74% para el Zn, Al, Cu y Ni respectivamente, por lixiviación microbiana en columna usando un consorcio mezclado y adaptado de bacterias *acidofílica chemolithotrophic* y *heterotrophic acidofílica* (incluyendo *Sulfobacillus thermosulfidooxidans* y *Thermoplasma acidophilum*) durante 280 días con una pre lixiviación ácida de 27 días que estabiliza el pH y proporciona las condiciones óptimas para el ataque bacteriano sobre la superficie de los residuos.

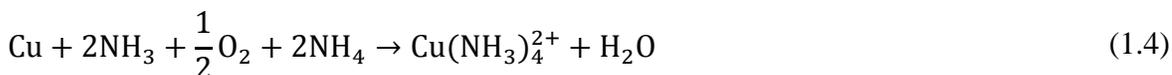
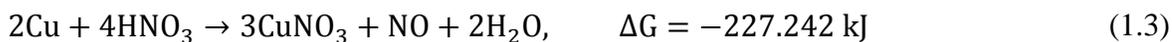
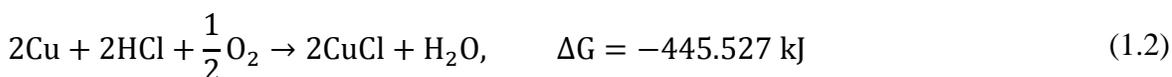
1.4 Procesos hidrometalúrgicos y purificación

Los procesos hidrometalúrgicos son, quizá, los más estudiados para su aplicación en el tratamiento de residuos de TCI. Son una opción prometedora debido a los bajos costos de capital relativos, impactos ambientales reducidos, potencial para recuperaciones altas de

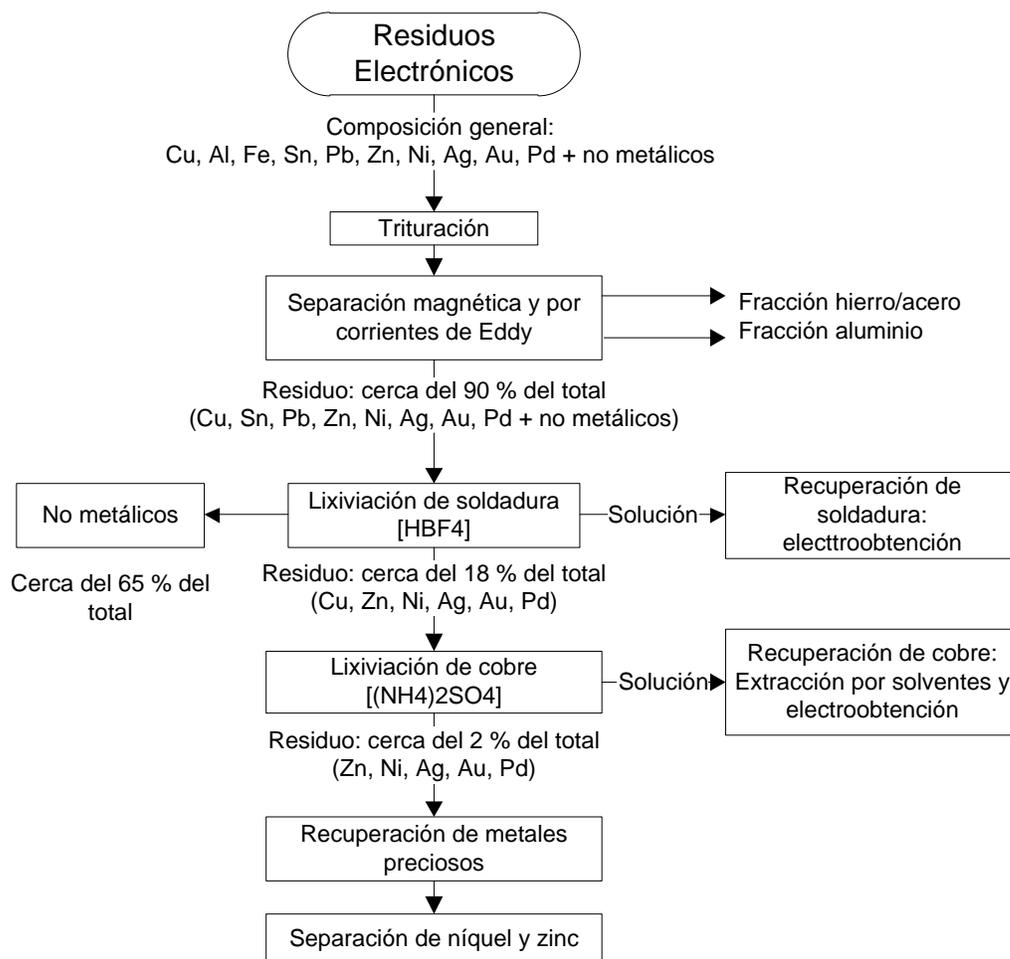
metales, y son métodos adecuados para su aplicación a pequeña escala (Tuncuk et al., 2012).

Como los metales presentes en los residuos de TCI se encuentran en forma elemental o en aleaciones, es necesario un proceso de lixiviación oxidante para la extracción efectiva de los metales de interés. Las principales propuestas consisten en lixivitaciones ácidas de metales base seguidas de la lixiviación de metales preciosos usando cianuro, tiosulfato, tiourea o haluros; donde el proceso de disolución en medio cloruro recibe el mayor interés y tiene el potencial para la extracción de metales base y preciosos en una única etapa de lixiviación (Tuncuk et al., 2012).

La lixiviación química de metales implica distintos procesos usando ácido o ligandos acomplejantes. Las técnicas de lixiviación de metales preciosos más comunes consisten en procesos usando cianuro, haluros, tiourea y tiosulfato (Pant et al., 2012). El cobre se puede lixiviar usando ácido sulfúrico, ácido hidroclicóric, ácido nítrico y también en solución de amonio (ver ecuaciones (1.1) - (1.4)).



Park y Fray (2009) desarrollaron un método para recuperar metales con alta pureza en varias etapas como se muestra en la Figura 1-5. Se realiza una lixiviación de plata, paladio y oro con agua regia a una razón fija de 1/20 (g/ml) entre metales y lixivante. Como la plata es relativamente estable en agua regia, se logra una extracción del 98% sin un tratamiento adicional. La cantidad precipitada de paladio es del 93%. En el caso del oro, se usó una extracción líquido-líquido con tolueno para una extracción selectiva. También, se recuperó un 97% del oro de entrada, como nanopartículas, usando dodecanotiol y borohidruro de sodio.

Figura 1-5: Proceso de reciclaje de metales preciosos a partir de TCI.

Fuente: Adaptado de Park and Fray (2009).

Para la extracción de cobre se han estudiado diferentes procesos en solución acuosa empleando ácido sulfúrico (Quinet et al., 2005) y peróxido de hidrógeno como oxidante (Behnamfard et al., 2013; Birloaga et al., 2013; Yang et al., 2011), cloro (Kim et al., 2011b; Ping et al., 2009), ácido nítrico y extracción por solventes (Long Le et al., 2011; Mecucci and Scott, 2002), soluciones de amonio-sulfato de amonio (Koyama et al., 2006; Oishi et al., 2007; Yang et al., 2012), métodos electroquímicos (Kim et al., 2011a; Veit et al., 2006) procesos de pretratamiento con agua supercrítica combinado con lixiviación ácida (Xiu et al., 2013), y pretratamiento de oxidación con agua supercrítica y posterior proceso electrocinético con HCl (Xiu and Zhang, 2009) donde se degradan los polímeros y se oxida el cobre a CuO y Cu_2O .

Kim et al. (2011a) estudian la lixiviación de cobre usando cloro electrogenerado en una solución de ácido hidroclicórico utilizando dos reactores diferentes: un reactor combinado (Figura 1-6) con la generación simultánea de Cl_2 y lixiviación metálica que puede circular

y reusar el ion cloruro sin suministro adicional, y un reactor (Figura 1-7) de lixiviación metálica conectado con el compartimento anódico de un generador de gas Cl_2 el cual alcanza el consumo óptimo de cloro. Se obtuvo lixiviaciones de Cu hasta del 71%.

Figura 1-6: Reactor combinado.

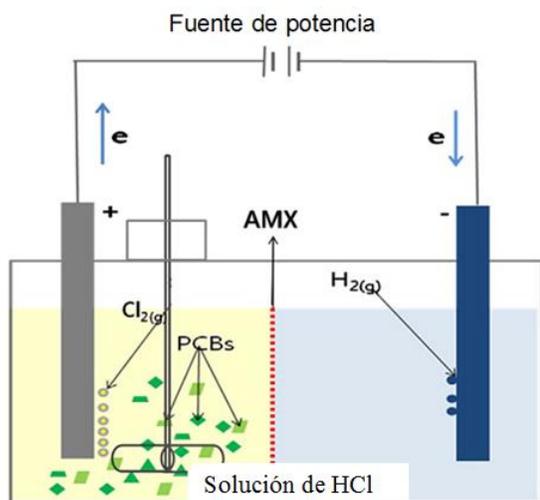
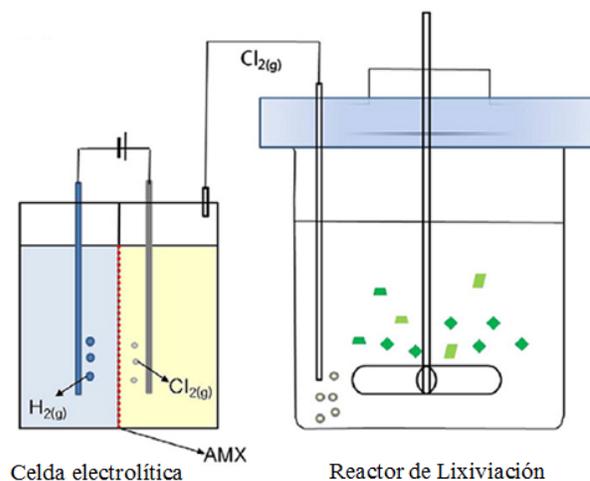


Figura 1-7: Reactor con suministro de Cl_2 .



Fuente: Adaptado de Kim et al. (2011a).

1.5 Obtención final

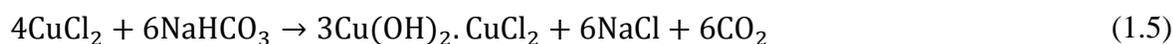
La importancia del cobre y sus aleaciones para la sociedad de hoy en día está bien marcada. Los compuestos de cobre, aunque representan una pequeña fracción de la producción total de cobre, tienen un papel importante y un rol variado en la industria y la agricultura. Uno de los fungicidas más antiguos conocidos era a base de cobre y se utilizó extensamente en la primera parte del siglo XX. Los últimos 20 años han dado lugar a un resurgimiento en el uso de fungicidas basados en cobre debido, en parte, a la falta de tolerancia por parte de los hongos al cobre y también debido a su relativa baja toxicidad para las plantas y animales (Richardson, 2012).

El oxiclورو de cobre (II), $\text{Cu}_2\text{Cl}(\text{OH})_3$, se escribe usualmente como $\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$. El nombre comercial es oxiclورو de cobre o cloruro de cobre básico; el nombre (IUPAC) aceptado internacionalmente es trihidróxido cloruro de dicobre. El oxiclورو de cobre se encuentra en la naturaleza como los minerales paratacamita, cristales hexagonales verdes, y atacamita, cristales rómbicos verdes, d_4^{25} 3.72 - 3.76. Es virtualmente insoluble en agua, disuelve fácilmente en ácidos minerales o ácido acético caliente, y es soluble en amonio y soluciones de cianuro álcali-metal. El oxiclورو de cobre verde se convierte en hidróxido

de cobre (II) azul en solución fría de hidróxido de sodio y en el óxido en solución caliente de hidróxido de sodio (Habashi, 1997).

Es un fungicida concentrado en forma de polvo mojable que actúa de forma preventiva y curativa contra diversas enfermedades causadas por hongos. Efectivo, especialmente contra roya, mildiu, antracnosis, alternaria, bacteriosis, monila y repilo. Se presenta en forma de gránulos dispersables de fácil dosificación (sin polvo) y rápida disolución (sin grumos), lo que permite una cobertura uniforme y duradera sobre la vegetación tratada.

Se puede obtener oxiclورو de cobre ($\text{CuCl}_2 \cdot 3\text{Cu}(\text{OH})_2$) a partir de una solución de cloruro de cobre (II) (sal ácido – CuCl_2) con solución de bicarbonato de sodio o con solución de carbonato de sodio, según las reacciones (1.5) y (1.6).



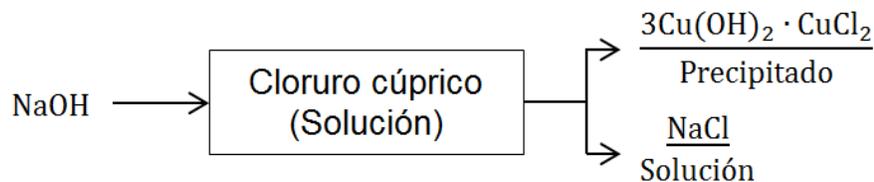
El oxiclورو de cobre se puede preparar también por la reacción de una solución de cloruro cúprico con hidróxido de sodio (Feitknecht and Maget, 1949 citado por Richardson, 2012), según la reacción (1.7). En la Figura 1-8 se esquematiza el proceso de obtención.



O por reacción de una solución de cloruro cúprico con óxido de cobre(II) hidratado recién precipitado, según las ecuaciones (1.8) y (1.9)



Figura 1-8: Obtención de oxiclورو de cobre a partir de una solución de cloruro de cobre (II).



Fuente: Elaboración propia.

1.6 Conclusiones

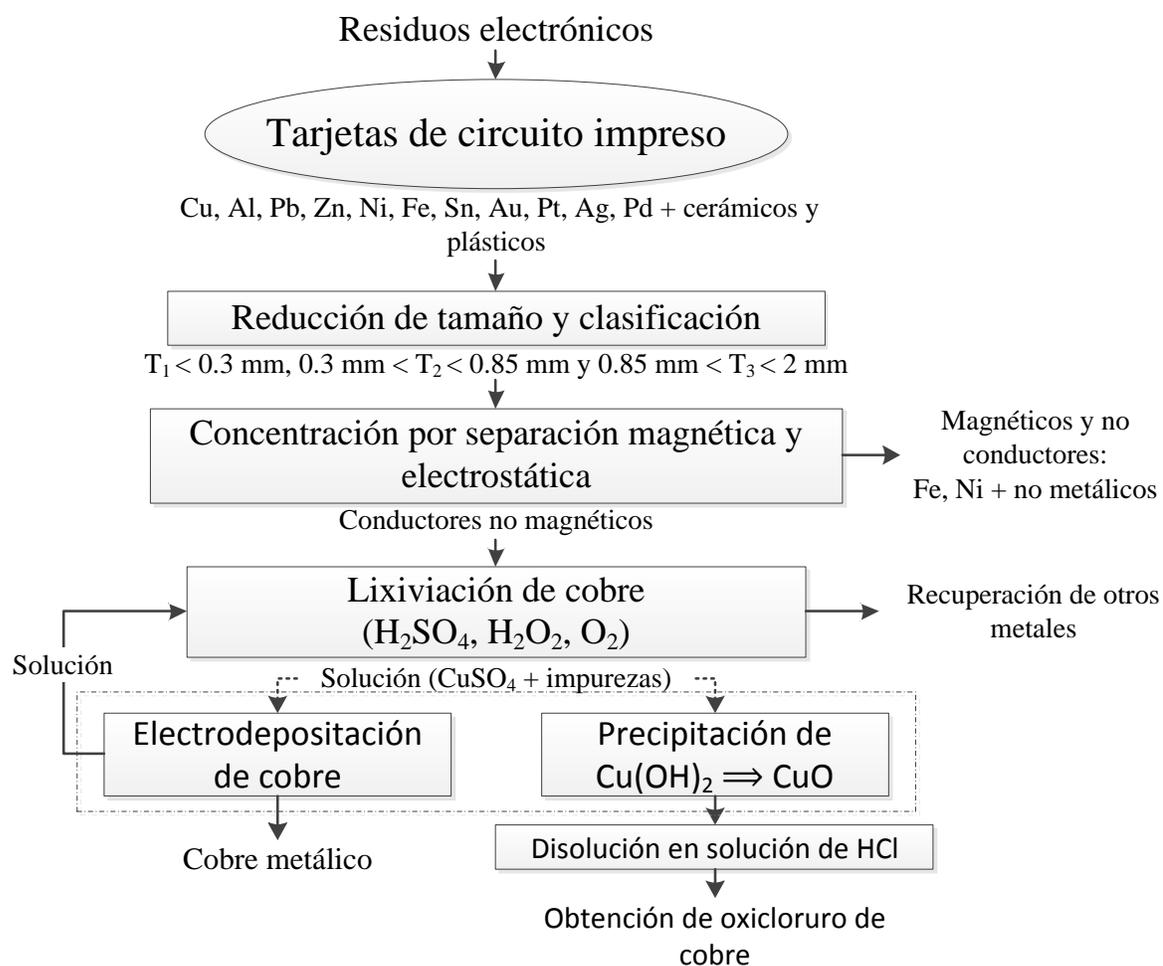
Mientras los procesos pirometalúrgicos manejan rápidamente materias primas de composición variable, los métodos hidrometalúrgicos tienen ventajas de adaptabilidad específica y alta selectividad (Habashi, 1997). Las desventajas de estos últimos son la baja velocidad de lixiviación relativa y los grandes volúmenes de solución por unidad de masa de cobre.

En conclusión se tiene que los procesos de alta temperatura son una posible alternativa cuando se tienen grandes cantidades de material. Como este no es el caso, entonces los procesos acuosos son más adecuados porque permiten trabajar con una relación sólido/líquido baja. De esta manera en este trabajo se desarrolla un método basado en procesos físicos en seco y químicos en medio acuoso.

2. MATERIALES Y MÉTODOS

Con base en la revisión de la literatura adelantada, se propuso desarrollar el proceso mostrado en el diagrama de flujo de la Figura 2-1. El proceso propuesto permitió una extracción de cobre a partir de los residuos electrónicos con una mínima emisión de especies contaminantes.

Figura 2-1: Diagrama de flujo para el proceso de extracción propuesto.



Fuente: Elaboración propia.

Para el desarrollo experimental de la metodología propuesta se procesaron 4300 g de material conformado por tarjetas de video, placas base, módem, módulos de memoria RAM y tarjetas controladoras de disco duro, Figura 2-2. Se tomaron partes de distintas

marcas comerciales como muestra representativa. Estas tarjetas contenían prácticamente los mismos tipos de dispositivos electrónicos (condensadores, resistencias, transistores, circuitos integrados, etc.) y diferían sólo en el contenido de uno u otro.

En cada etapa del proceso se tomaron tres muestras para análisis químico. Las muestras fueron disueltas en agua regia con un proceso posterior de filtración. El contenido de cobre en la solución se hizo por adsorción atómica con el equipo AA Spectrometer iCE 300 Series Thermo Scientific.

Figura 2-2: Material con el cual se realizó el desarrollo experimental.



Fuente: Elaboración propia

2.1 Preparación

Se retiraron manualmente las partes metálicas de mayor tamaño que no eran aptas para el equipo de reducción de tamaño seleccionado. Esta fracción metálica estaba conformada principalmente por aceros magnéticos. Se retiraron también sockets para microprocesadores, tarjetas controladoras (módem, video, etc.) y módulos de memoria RAM, los cuales son de pasta y fáciles de retirar; esto para contribuir a la separación de la fracción metálica. Por último se retiraron los condensadores electrolíticos de mayor tamaño, los cuales poseen electrolitos que pueden ser tóxicos y corrosivos.

Estos tres tipos de materiales retirados representaron el 28% de la muestra total.

2.2 Reducción de tamaño y clasificación

En primer lugar se realizó una reducción de tamaño manualmente haciendo uso de una cizalla para corte de láminas metálicas obteniéndose partículas de tamaño máximo de 2 cm. Posteriormente el material fue pasado una vez por un pulverizador Braun Direct Driven Pulverizer UD32 (Figura 2-3), el cual opera a 400 rpm; para lograr la reducción de tamaños deseada. En el pulverizador el material se sometió a una reducción de tamaño por abrasión debido al rozamiento entre las partículas mismas y con los discos del pulverizador. Se buscaba obtener un tamaño máximo de partícula de 2 mm para lograr una liberación del 99% del cobre según Zhang and Forsberg (1997).

El material se clasificó en tres tamaños de partícula: $T_1 < 0.3 \text{ mm}$, $0.3 \text{ mm} < T_2 < 0.85 \text{ mm}$ y $0.85 \text{ mm} < T_3 < 2 \text{ mm}$. La clasificación por tamaños se realizó mediante el uso de tamices de la serie ASTM-E-11 en un Ro-Tap. Cada fracción de tamaño se procesó separadamente con el fin de evaluar la dependencia del tamaño de partícula en los procesos físicos de concentración.

Figura 2-3: Pulverizador utilizado en la reducción de tamaño.



Fuente: Elaboración propia.

2.3 Separación magnética y electrostática

Con el fin de eliminar especies de poco interés y obtener un material apropiado para un buen proceso metalúrgico extractivo, se realizó un proceso de concentración mediante

separación magnética y electrostática. Mediante este proceso se eliminaron las especies ferrosas y las no metálicas.

Aprovechando las propiedades de susceptibilidad magnética de algunos metales se realizó la separación magnética para eliminar del material el contenido de hierro principalmente. El hierro es un elemento de poco valor económico en las TCI y es no deseado para el proceso de lixiviación de cobre y obtención final de productos metálicos, pues hace que dichos procesos sean costosos y el producto obtenido sea de baja calidad.

De igual manera se aprovechó la diferencia en propiedades eléctricas de los metales y los no metales para separarlos, y eliminar la fracción no metálica del material. Este proceso se llevó a cabo en el separador electrostático.

Cada fracción de tamaño se procesó en el separador magnético, obteniéndose una corriente de materiales magnéticos y una de no magnéticos. La corriente no magnética de cada fracción de tamaños se procesó posteriormente en el separador electrostático, donde se obtuvo una corriente de material no conductor y otra de material conductor. La corriente de material conductor corresponde al concentrado final, el cual estaba enriquecido en metales. Este concentrado se trató en la siguiente etapa del proceso para la obtención del producto deseado.

Para la prueba se utilizó el separador magnético Carpco Model MIH(13)111-5 Laboratory High-Intensity Induced-Roll Magnetic Separator (Figura 2-4) operado a una velocidad de rodillo entre 120 rpm y 125 rpm y control de vibraciones en 50 unidades. Con una intensidad de corriente de 1.0 A según manual del equipo.

Figura 2-4: Separador magnético utilizado en el proceso de concentración.



Fuente: Elaboración propia.

En la clasificación electrostática se utilizó el equipo Laboratory Electrostatic High-Tension Separator de Carpco (Figura 2-5) con una intensidad de 20 KV DC y velocidad de rotación del tambor de 50 rpm.

Figura 2-5. Separador electrostático utilizado en el proceso de concentración.



Fuente: Elaboración propia.

2.4 Lixiviación de cobre

Para desarrollar el proceso de lixiviación de cobre se tomó la fracción $0.3 \text{ mm} < C2 < 0.85 \text{ mm}$ del concentrado obtenido en la etapa anterior, la cual contenía un 63% de cobre. Se estudió primero la lixiviación en solución acuosa de ácido sulfúrico con peróxido de hidrógeno como agente oxidante, por medio de agitación magnética a temperatura ambiente y a presión atmosférica.

Para determinar condiciones óptimas de operación, se hizo una experimentación secuencial empezando con un diseño factorial 2^{4-1}_{IV} no replicado, donde se estudió el efecto de la concentración de ácido sulfúrico en la solución, el volumen de peróxido de hidrógeno (50%) agregado a la solución, la cantidad de sólidos y la velocidad de agitación. Este diseño de primer orden permitía e además caracterizar en forma preliminar el tipo de

superficie de respuesta y así detectar la presencia de curvatura (Gutiérrez Pulido and Vara Salazar, 2012).

Se estudió también la lixiviación de cobre en solución acuosa de ácido sulfúrico con oxígeno como agente oxidante, tomando la mejor concentración de ácido sulfúrico obtenida en el proceso anterior, al igual que la velocidad de agitación.

2.5 Diseño de experimentos

La metodología de superficie de respuesta (MSR) es un procedimiento secuencial con una colección de técnicas matemáticas y estadísticas útiles en el modelado y análisis de problemas en los que una respuesta de interés recibe la influencia de diversos factores (variables) independientes y donde el objetivo es optimizar la respuesta. Se consideran en este estudio cuatro factores relevantes en el proceso de disolución de cobre: concentración de ácido sulfúrico (x_1), volumen de peróxido de hidrógeno agregado a la solución (x_2), cantidad de sólidos (x_3) y velocidad de agitación (x_4).

Para determinar el efecto de los factores considerados sobre la lixiviación de cobre se realizó un diseño de experimentos factorial fraccionado 2_{IV}^{4-1} completamente aleatorizado, con 4 réplicas al centro (para estimar el error experimental puro). La variable de respuesta (Y) para el experimento es el porcentaje de extracción de cobre.

El objetivo era determinar un modelo matemático de primer o segundo orden del proceso para estimar la respuesta (Y) basado en los datos experimentales. Los modelos están dados por las ecuaciones (2.1) y (2.2).

$$Y = \beta_0 + \beta_1x_1 + \beta_2x_2 + \beta_3x_3 + \beta_4x_4 + \varepsilon \quad (2.1)$$

$$Y = \beta_0 + \sum_{i=1}^4 \beta_i x_i + \sum_{i=1}^4 \beta_{ii} x_i^2 + \sum_{i < j} \beta_{ij} x_i x_j + \varepsilon \quad (2.2)$$

Donde Y es la respuesta predicha, los β_i y β_{ij} son los parámetros del modelo, donde β_0 es la constante del modelo, β_1 , β_2 , β_3 y β_4 son los coeficiente de los términos lineales, β_{12} , β_{13} , ..., β_{34} son los coeficientes de los términos de interacción, β_{ii} son los coeficientes de los términos cuadráticos puros y ε es un error aleatorio con media cero y varianza σ^2 .

El proceso de lixiviación de cobre en solución de ácido sulfúrico (H_2SO_4) usando peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante se da según la reacción (2.3) (Yang et al., 2011).



$$\Delta H^0 = -339.79 \text{ kJ}, \quad \Delta G^0 = -324.73 \text{ kJ}, \quad K = 7.87 \times 10^{56}$$

Según la ecuación (2.3) se calculan los requerimientos teóricos del H_2SO_4 (1.84 g/ml) y H_2O_2 (50%) (1.54 g/ml) para lixiviar 1 g de cobre:

$$1\text{g Cu} * \frac{\text{mol}}{63.55 \text{ g}} * \frac{1\text{mol}}{1\text{mol}} * \frac{98 \text{ g}}{\text{mol}} * \frac{\text{mL}}{1.84 \text{ g}} = 0.84 \text{ ml H}_2\text{SO}_4$$

$$1\text{g Cu} * \frac{\text{mol}}{63.55 \text{ g}} * \frac{1\text{mol}}{1\text{mol}} * \frac{34 \text{ g}}{\text{mol}} * \frac{\text{mL}}{1.54 \text{ g}} * 2 = 0.69 \text{ ml H}_2\text{O}_2$$

Las pruebas se realizaron en 100 ml de solución, y se decidió estudiar inicialmente una cantidad de sólidos entre 4 g y 8 g, lo cual equivale a 40 kg/m³ y 80 kg/m³. Los requerimientos teóricos para extraer el cobre de estas muestras se resumen en la Tabla 2-1.

Tabla 2-1: Requerimientos teóricos de reactivos para la extracción del cobre en las muestras.

Muestra (g)	Cu (g)	Requerimientos teóricos		Concentración en 100 ml	
		H ₂ SO ₄ (ml)	H ₂ O ₂ (ml)	H ₂ SO ₄ (M)	H ₂ O ₂ (ml aprox.)
4	0.63 * 4 = 2.52	2.12	1.74	0.4	2
8	0.63 * 8 = 5.04	4.23	3.48	0.8	4

Para lixiviar el cobre contenido en la muestra más grande, 8 g, en una solución de 100 ml, se requiere 4.23 ml de H_2SO_4 , es decir una solución 0.8 M. Para la muestra de 4 g se requiere una solución 0.4 M. De esta manera se decidió trabajar con soluciones 1 M y 2 M, para realizar el proceso con un exceso máximo de ácido sulfúrico del 150% para la muestra más grande.

De igual manera, para lixiviar el cobre contenido en la muestra más grande, 8 g, en una solución de 100 ml, se requería aproximadamente 4 ml de H_2O_2 (50%). Se decidió trabajar con 5 ml y 15 ml, lo cual significa un exceso máximo de 275% para la muestra más grande.

Los factores y niveles estudiados en el proceso de lixiviación se resumen en la Tabla 2-2 y la matriz de diseño se muestra en la Tabla 2-3. Las pruebas experimentales fueron realizadas en una solución de 100 ml en un beaker de vidrio de 250 ml de capacidad sobre una plancha con agitación magnética RCT basic Ikamag® Safety control durante 60 min. Se desarrolló el proceso con velocidades de agitación entre 350 rpm y 450 rpm las cuales

garantizan que los sólidos permanezcan en suspensión. El diseño y análisis de experimentos se realizó con la ayuda del software Minitab® 16.

Tabla 2-2: Factores y niveles del diseño experimental.

Factores	Niveles		
	Bajo	Base	Alto
A: Concentración de ácido sulfúrico, M	1	1.5	2
B: Volumen de peróxido de hidrógeno, mL/100 ml	5	10	15
C: Sólidos, g/100 ml	4	6	8
D: Velocidad de agitación, rpm	350	400	450

Según los datos de factores y niveles de la Tabla 2-2 se calculan las variables codificadas como:

$$x_1 = \frac{A - 1.5}{0.5}, \quad x_2 = \frac{B - 10}{5}, \quad x_3 = \frac{C - 6}{2} \quad \text{y} \quad x_4 = \frac{D - 400}{50}$$

De esta manera las variables quedan codificadas en el intervalo [-1, 1].

Tabla 2-3: Matriz del diseño experimental.

# Prueba	Variables codificadas				Variables naturales			
	A	B	C	D	A	B	C	D
1	-1	-1	-1	-1	1	5	4	350
2	1	1	1	1	2	15	8	450
3	0	0	0	0	1.5	10	6	400
4	-1	1	-1	1	1	15	4	450
5	0	0	0	0	1.5	10	6	400
6	-1	-1	1	1	1	5	8	450
7	0	0	0	0	1.5	10	6	400
8	-1	1	1	-1	1	15	8	350
9	1	1	-1	-1	2	15	4	350
10	1	-1	1	-1	2	5	8	350
11	0	0	0	0	1.5	10	6	400
12	1	-1	-1	1	2	5	4	450

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

La extracción de cobre en cada prueba experimental se calculó teniendo en cuenta el contenido de cobre en la muestra sólida y la cantidad de cobre en la solución, según la ecuación (2.4).

$$\text{Extracción (\%)} = \frac{\text{Cobre extraído en solución}}{\text{Cobre en la muestra}} * 100 \% \quad (2.4)$$

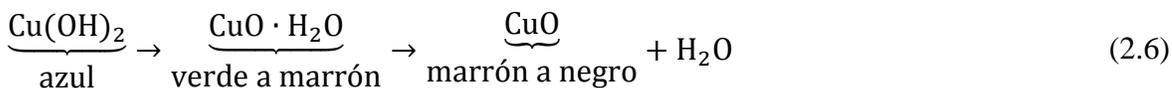
La cantidad de cobre en solución se midió mediante titulación complejométrica usando Titriplex® III 0.01 M. El proceso consistió en la separación sólido líquido utilizando papel filtro, la solución objetivo se aforó en un frasco volumétrico a 250 ml y se tomó 10 ml de esta solución y se diluyeron en 250 ml de agua desionizada. De esta última solución se tomó 5 ml para realizar la titulación.

2.6 Precipitación

Para obtener la solución de cloruro de cobre (II) (CuCl_2), primero se precipitó hidróxido de cobre (II) de la solución de sulfato de cobre por neutralización agregando a la solución hidróxido de sodio según la reacción (2.5).



El Cu(OH)_2 es virtualmente insoluble en agua (0.003 mg/l), y descompone en agua caliente al más estable óxido de cobre (II) y agua según la ecuación (2.6) (Habashi, 1997).

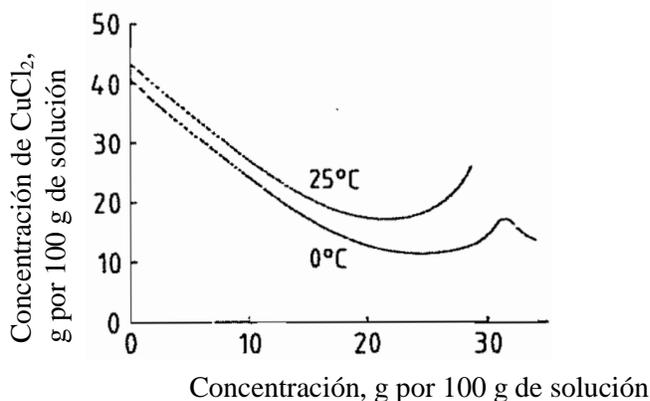


La solución con el precipitado de Cu(OH)_2 se calentó hasta alcanzar una temperatura máxima de 90 °C para obtener óxido de cobre (II) (CuO). El precipitado se filtró y se dejó secar a temperatura ambiente. Para obtener el cloruro de cobre (II), según la reacción (2.7), se disolvió el CuO en una solución 1 M de ácido clorhídrico, la cual podía contener más de 30 g de CuCl_2 por 100 g de solución a temperatura ambiente (~25 °C) (Figura 2-6).



La solución de CuCl_2 se neutralizó agregando hidróxido de sodio, para obtener el oxiclорuro de cobre como precipitado. Finalmente se realizó una filtración y un secado a temperatura ambiente para obtener el producto deseado.

Figura 2-6: Solubilidad del cloruro de cobre (II) en soluciones de ácido clorhídrico a diferentes temperaturas.



Fuente: Adaptado de (Habashi, 1997).

2.7 Electroobtención

La deposición electrolítica de cobre se llevó a cabo en una celda electrolítica con un voltaje aplicado entre 2 V y 2.4 V. La semirreacción catódica está dada por $\text{Cu}^{2+} + 2\text{e}^- \rightarrow \text{Cu}$ (cátodos) y la semirreacción anódica resulta en la generación de oxígeno e iones hidrógeno, $\text{H}_2\text{O} \rightarrow 2\text{H}^+ + 1/2 \text{O}_2 + 2\text{e}^-$ (formación de niebla). El ácido reformado se retorna a la lixiviación o circuito de extracción (Habashi, 1997).

Para el proceso de electroobtención se construyó una celda electrolítica en acrílico y con una capacidad de 270 cm³ (Figura 2-7). Se utilizó como cátodo una placa de acero 304 con un área de 18 cm² a ambos lados, para un área total de 36 cm². Para los dos ánodos se utilizó placas de plomo comercial. Para este proceso se tomó las soluciones más ricas en cobre obtenidas en las pruebas de lixiviación.

La prueba se realizó con una densidad de corriente fija de 250 A/m² suministrada por una fuente *BK PRECISION* High Current DC Regulated Power Supply Model 1796.

Figura 2-7: Montaje experimental para la electrodeposición de cobre a partir de la solución.



Fuente: Elaboración propia.

3. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

3.1 Reducción de tamaño

En la Figura 3-1 se muestra el material resultante del proceso de corte manual con cizalla. Este material se procesó en el pulverizador y el producto se clasificó por tamaños obteniéndose los resultados de la Tabla 3-1.

Figura 3-1: Material después del corte manual con cizalla.



Fuente: Elaboración propia.

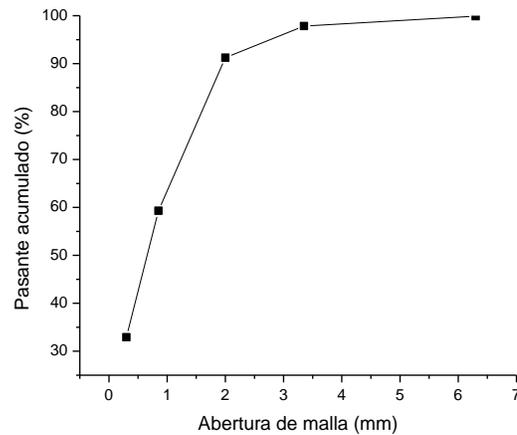
Tabla 3-1: Resultados del proceso de clasificación por tamaños.

Tamiz	Peso (g)	Retenido (%)	% Ac(+)	% Ac (-)
+3	3.4	0.1	0.1	99.9
+4	14.8	0.5	0.6	99.4
+6	48.2	1.6	2.2	97.8
+10	202	6.6	8.8	91.2
+12	338	11.0	19.8	80.2
+20	641	20.9	40.7	59.3
+30	480.8	15.7	56.4	43.6
+35	169.3	5.5	61.9	38.1
+50	158.4	5.2	67.1	32.9
-50	1009.4	32.9	100.0	0.0
Total	3065.3	100.0		

Fuente: Elaboración propia.

De la curva granulométrica (Figura 3-2) se concluye que el 90% del material es de tamaño menor a 2 mm, que es el tamaño máximo para una buena liberación del cobre. Esto muestra que el proceso de reducción de tamaño realizado en el pulverizador en una sola pasada del material permitió obtener el resultado deseado. El otro 10% de material puede pasarse nuevamente por el pulverizador hasta conseguir un tamaño de partícula menor a 2 mm. Se tiene además que las pérdidas en el proceso fueron menores al 1%, lo cual se debe principalmente a que el espacio dentro del pulverizador donde se realiza el proceso es cerrado. Esto garantiza que las emisiones de material particulado sean mínimas.

Figura 3-2: Curva granulométrica.



Fuente: Elaboración propia.

En la Figura 3-3 y Figura 3-4 se muestran las fracciones de material clasificado denominadas T₂ y T₃. A simple vista se observa poco contenido de metales y por el contrario gran cantidad de materiales poliméricos y cerámicos. Estos últimos se eliminan en la separación electrostática y pueden ser utilizados como materias primas para otros productos (Guo et al., 2009).

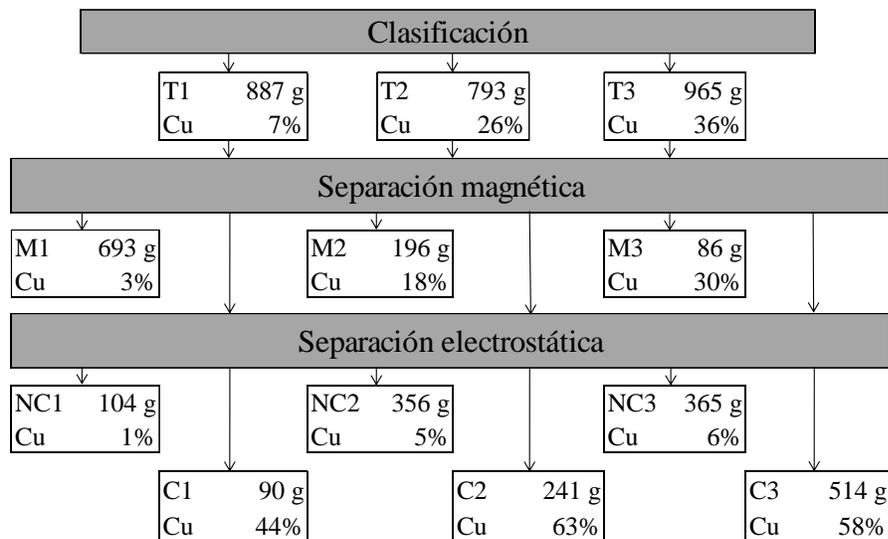
3.2 Separación magnética y electrostática

Los resultados obtenidos en el proceso de concentración mediante separación magnética y electrostática se resumen en la Figura 3-5. Se muestra además el contenido de cobre en cada una de las tres fracciones de tamaño de partícula. Se calcula una concentración inicial de cobre del 23.15% en la muestra considerada, es decir, la fracción menor a 2 mm.

$$\text{Cu (\%)} = \frac{0.07 * 887 + 0.26 * 793 + 0.36 * 965}{887 + 793 + 965} \times 100 = 23.15\%$$

Figura 3-3: Material clasificado fracción T2.**Figura 3-4:** Material clasificado fracción T3.

Fuente: Elaboración propia.

Figura 3-5: Resultados de la concentración magnética y electrostática.

Fuente: Elaboración propia. M: magnéticos, NC: no conductor, C: conductor. Los porcentajes están dados en peso.

Se puede ver que las fracciones de tamaño más grueso T₂ y T₃ tienen un mayor contenido de cobre. Esto era de esperar debido a que el cobre no logra ser reducido de tamaño fácilmente por el pulverizador dado que es un material maleable y poco frágil.

La fracción de tamaño más fino está enriquecida de partículas de polímeros y cerámicos, con sólo un 7% de cobre. Gran parte de esta fracción (78%) va a la corriente de magnéticos básicamente por arrastre y porque al ser tan livianas no alcanzan una velocidad suficiente para ser arrojadas a la corriente de no magnéticos.

En la Figura 3-6, Figura 3-7 y Figura 3-8 se muestran las diferentes corrientes obtenidas en el proceso de concentración. Es evidente el contenido de materiales magnéticos, la presencia de metales y la cantidad no conductora en las fracciones magnética, conductora y no conductora, respectivamente.

Como resultado del proceso de separación magnética y electrostática se obtienen dos concentrados de cobre de 63% para la fracción T₂ y 58% para T₃, lo cual muestra que no es necesario separar el material en estos dos tamaños. Se podría tomar en cambio, una fracción de gruesos de tamaño entre 0.3 mm y 2.0 mm y una fracción de finos < 0.3 mm, que aunque esta última tiene un 44% de cobre, sólo representa el 10% de la cantidad inicial del mismo tamaño.

Figura 3-6: Fracción de materiales magnéticos. **Figura 3-7:** Fracción de materiales no conductores.



Figura 3-8: Fracción de materiales conductores (concentrado metálico).



Fuente: Elaboración propia.

Las pérdidas de cobre en la fracción magnética son de 17% y 7% en las fracciones de tamaño M_2 y M_3 respectivamente. Éstas se deben a que algunos pines son de cobre con recubrimientos de níquel (Oliveros Gómez, 2011) y por tanto responden a campos magnéticos siendo entonces arrojados a la corriente de magnéticos.

La recuperación de cobre fue de 63%, 73% y 85% para las fracciones de tamaño T_1 , T_2 y T_3 respectivamente, lo cual evidencia que la concentración por separación magnética y electrostática es una buena alternativa para el proceso de recuperación del cobre de las TCI. Sin embargo es necesario mejorar las condiciones del proceso para obtener recuperaciones más altas.

3.3 Lixiviación de cobre

El análisis estadístico de los resultados experimentales en el proceso de lixiviación en solución de ácido sulfúrico agregando peróxido de hidrógeno se desarrolla más adelante en la sección 3.6. Se encontró que la mejor extracción de cobre lograda en la región experimental es del 95.2%, la cual se obtiene realizando el proceso durante 60 min en una solución 2.32 M de ácido sulfúrico y un volumen aproximado de 18 ml de peróxido de hidrógeno. El modelo de regresión obtenido que se ajusta al proceso desarrollado se muestra en la ecuación (3.1).

$$\text{Extracción (\%)} = -14.331 + 13.804[\text{H}_2\text{SO}_4] + 8.916V_{\text{H}_2\text{O}_2} - 0.244V_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 \quad (3.1)$$

3.4 Precipitación

La solución resultante del proceso de lixiviación está constituida principalmente por una sal de sulfato de cobre (CuSO_4) con un pH cercano a cero. Se sometió a un aumento de pH agregando hidróxido de sodio para obtener hidróxido de cobre y a un calentamiento para producir el óxido de cobre, Figura 3-9.

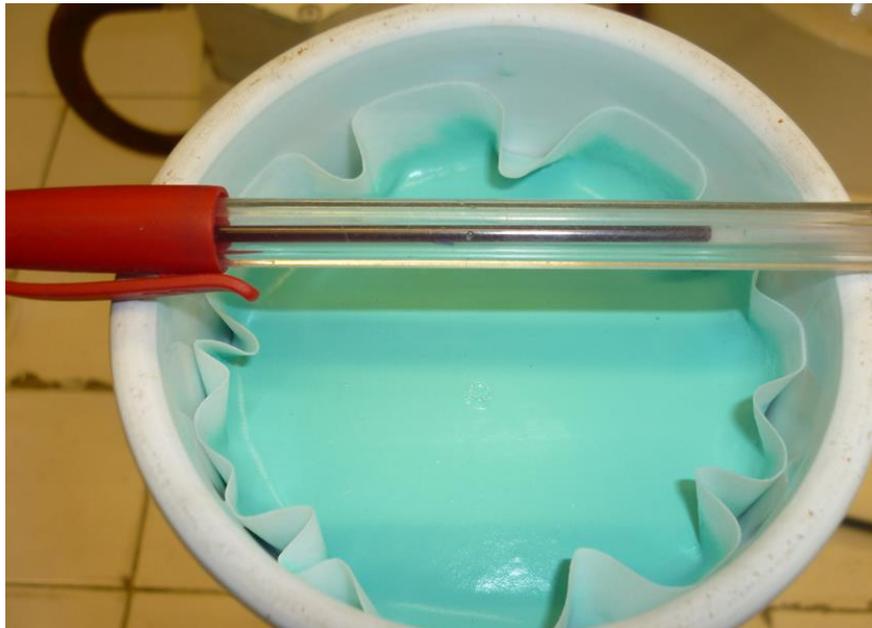
El precipitado, después de filtrado y secado se disolvió en una solución de ácido clorhídrico de donde finalmente se precipitó el oxiclورو de cobre, Figura 3-10. El diagrama de flujo del proceso desarrollado para la obtención del oxiclورو de cobre se muestra en la Figura 3-11.

Figura 3-9: Precipitación del CuO por aumento de pH y calentamiento.



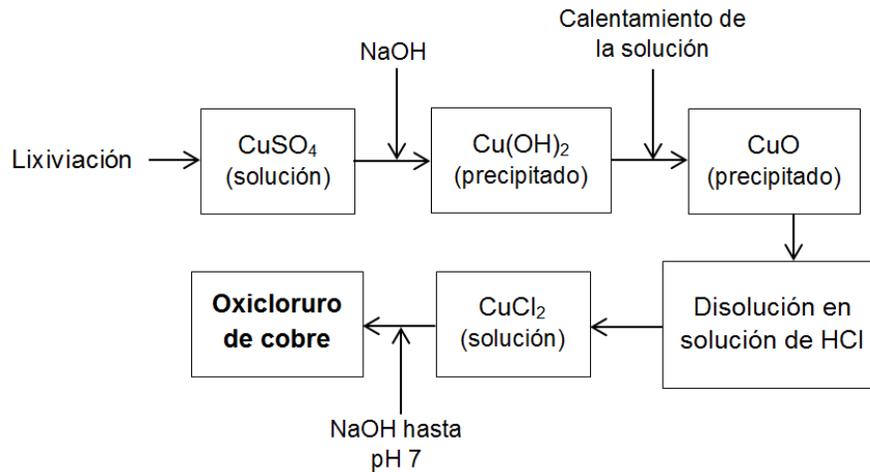
Fuente: Elaboración propia.

Figura 3-10: Filtración del oxicloruro de cobre precipitado.



Fuente: Elaboración propia.

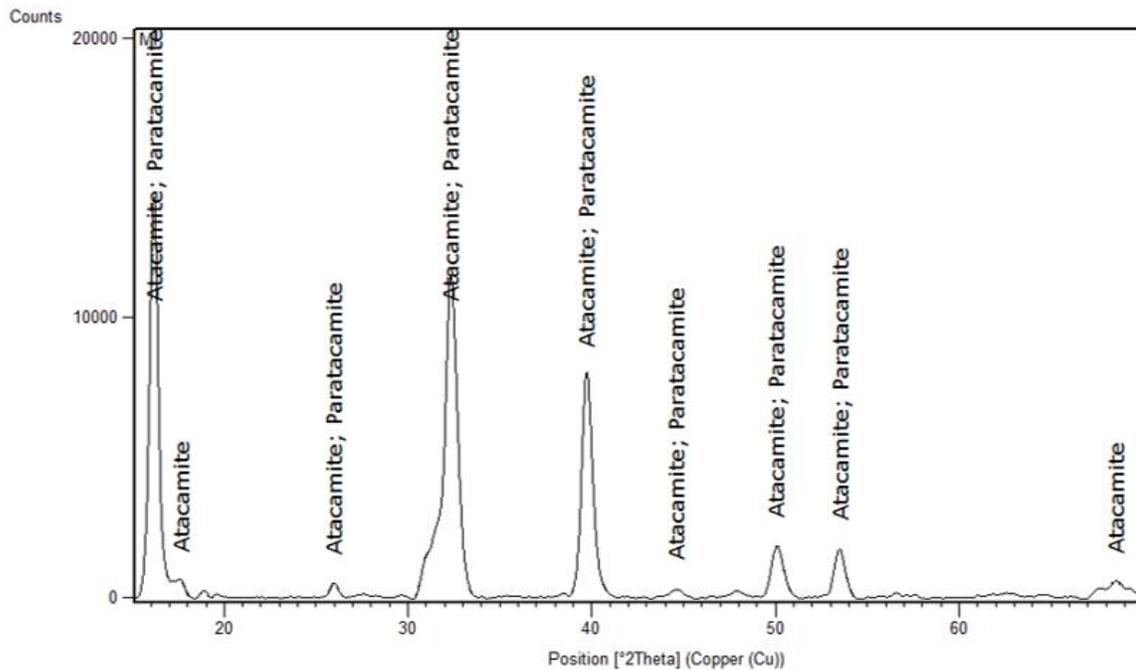
Figura 3-11: Diagrama de flujo para la obtención del oxiclورو de cobre a partir del lixiviado de cobre.



Fuente: Elaboración propia.

Se realizó un análisis de difracción de rayos X al precipitado. El difractograma, mostrado en la Figura 3-12, confirma que efectivamente se obtuvo el oxiclورو de cobre en el proceso descrito anteriormente, siendo la atacamita y la paratacamita las dos formas minerales comunes del oxiclورو de cobre.

Figura 3-12: Difractograma obtenido en el análisis de difracción de rayos X.



Un análisis típico de grado técnico del oxiclорuro de cobre (en %) es: cobre 56.0, cloro 14.0 – 15.0, sulfato 2.0 – 2.5, hidróxido 22.5 – 23.5 y agua 3.0 – 6.0 (Habashi, 1997).

El oxiclорuro de cobre fue analizado mediante FRX con el equipo Bruker S1 Turbo^{SD} Handheld XRF Spectrometer donde se encontró que contiene 12.9% de Cl, 59.5% de Cu y 2.7% de S principalmente.

Se sometió también a un análisis de microscopía electrónica de barrido. Los resultados se muestran en la Figura 3-13 y la Figura 3-14, donde se ve que los porcentajes de Cl y Cu son de 11.74% y 64.90%, parecidos a lo encontrado con el análisis FRX.

Figura 3-13: Micrografías obtenidas en el análisis SEM.

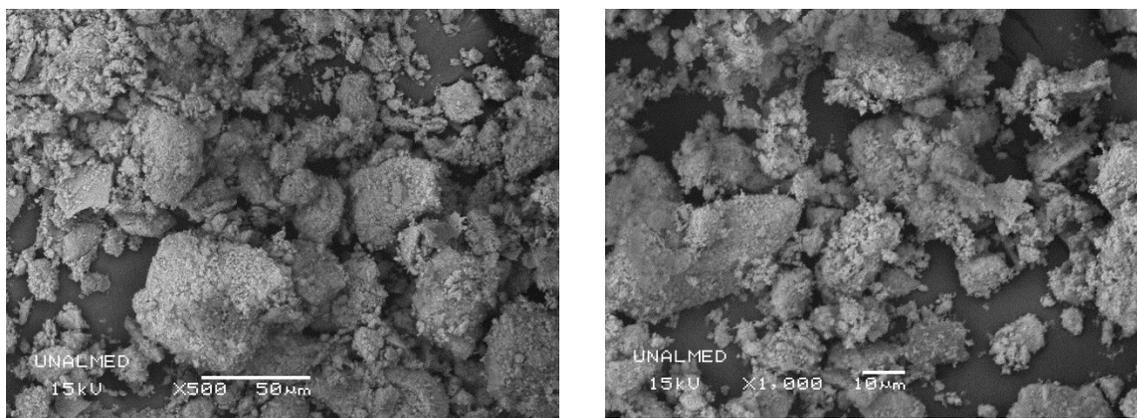
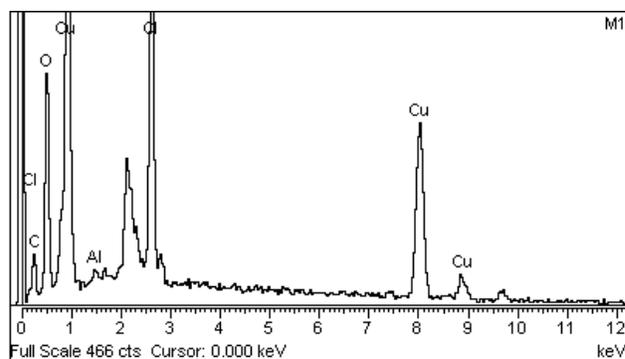


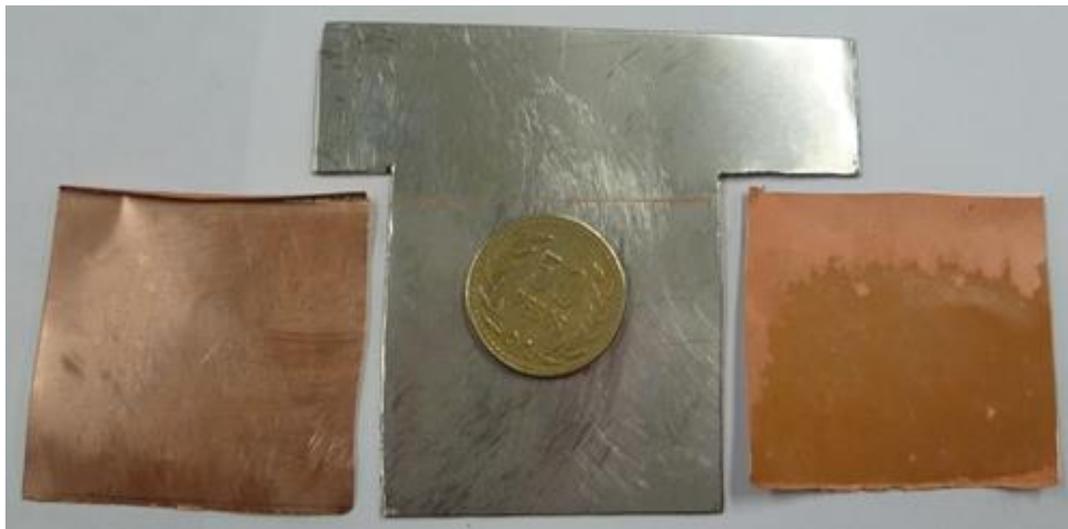
Figura 3-14: Análisis químico en el SEM.



Element	Weight%	Atomic%
C	8.39	23.47
O	14.51	30.48
Al	0.47	0.58
Cl	11.74	11.13
Cu	64.90	34.34
Totals	100.00	

3.5 Electroobtención de cobre

El depósito de cobre obtenido se muestra en la Figura 3-15. Los cátodos de cobre obtenidos fueron sometidos a análisis de FRX. Se encontró que tienen un contenido de cobre promedio del 99.3%, el cual es un porcentaje bastante bueno. Estos cátodos pueden ser electrorrefinados para obtener cobre de 99.99% de pureza.

Figura 3-15: Depósito de cobre obtenido en la electrodeposición.

Fuente: Elaboración propia.

3.6 Análisis estadístico del proceso de lixiviación

En la Tabla 3-2 se muestran los resultados de las pruebas experimentales desarrolladas según el diseño de experimentos.

Tabla 3-2: Resultados del diseño experimental.

# Prueba	Variables codificadas				Variables naturales				Extracción (%)
	A	B	C	D	A	B	C	D	
1	-1	-1	-1	-1	1	5	4	350	45.67
2	1	1	1	1	2	15	8	450	77.96
3	0	0	0	0	1.5	10	6	400	69.30
4	-1	1	-1	1	1	15	4	450	87.88
5	0	0	0	0	1.5	10	6	400	67.20
6	-1	-1	1	1	1	5	8	450	29.92
7	0	0	0	0	1.5	10	6	400	69.30
8	-1	1	1	-1	1	15	8	350	68.98
9	1	1	-1	-1	2	15	4	350	94.49
10	1	-1	1	-1	2	5	8	350	37.33
11	0	0	0	0	1.5	10	6	400	69.09
12	1	-1	-1	1	2	5	4	450	66.46

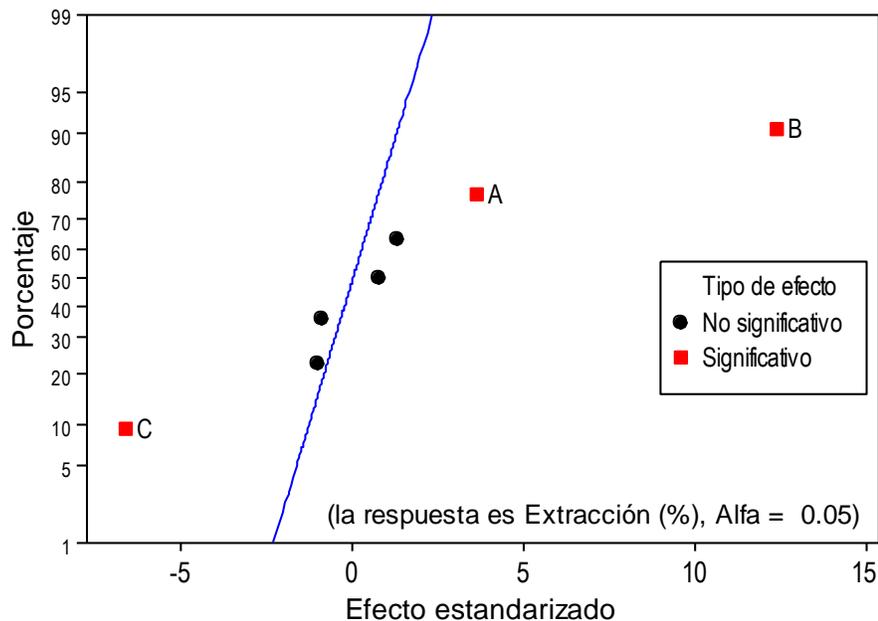
Fuente: Elaboración propia.

De la gráfica normal, Figura 3-16, se puede ver que sólo los factores A (concentración de ácido sulfúrico, B (volumen de peróxido de hidrógeno agregado) y C (cantidad de sólidos) tienen efecto significativo sobre la extracción de cobre en el proceso de lixiviación. Por tanto, en la región experimental estudiada, no hay efecto significativo de la velocidad de agitación sobre la extracción, y tampoco existe significancia en las diferentes interacciones de los factores considerados.

En la Tabla 3-3 se resumen los efectos y los coeficientes estimados para la variable de respuesta Extracción. Se puede ver que el volumen de peróxido de hidrógeno agregado (B) tiene el mayor efecto sobre la recuperación de cobre, además tiene un efecto positivo, es decir, que a mayor cantidad de peróxido agregado mayor es la cantidad de cobre disuelto. También se observa que la cantidad de sólidos (C) tiene un efecto negativo alto, lo cual es de esperarse, pues a menor cantidad de sólidos, menor es la cantidad de cobre disponible para ser lixiviada y por tanto la extracción será mejor, debido, además a que los reactivos están en exceso.

Se tiene también que el coeficiente de determinación ajustado (R_{adj}^2) es igual 94.97%, de lo cual se concluye que los factores considerados contribuyen de manera satisfactoria al estudio del proceso de lixiviación.

Figura 3-16: Gráfica normal de efectos estandarizados.



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

Tabla 3-3: Efectos y coeficientes estimados para Extracción (%) (Unidades codificadas).

Término	Efecto	Coeficiente	SE coeficiente	T	P
Constante		65.30	1.236	52.83	0.000
A	10.95	5.47	1.514	3.62	0.022
B	37.48	18.74	1.514	12.38	0.000
C	-20.08	-10.04	1.514	-6.63	0.003
D	3.94	1.97	1.514	1.30	0.263
A*B	-3.15	-1.57	1.514	-1.04	0.357
A*C	-2.76	-1.38	1.514	-0.09	0.414
A*D	2.36	1.18	1.514	0.78	0.479

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16. $S = 4.28195$, $R^2 = 98.17\%$, $R_{adj}^2 = 94.97\%$.

En la Tabla 3-4 se presenta el análisis de varianza (ANOVA) para el experimento. Considerando un $\alpha = 0.05$ se puede ver que efectivamente sólo los efectos principales de los factores A, B y C son significativos, pues tienen un Valor-P menor a 0.05.

Tabla 3-4: Análisis de varianza para Extracción (%) (Unidades codificadas).

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Efectos principales	4	3886.92	971.73	53	0.001
A	1	239.61	239.61	13.07	0.022
B	1	2809.9	2809.9	153.25	0.000
C	1	806.41	806.41	43.98	0.003
D	1	31	31	1.69	0.263
2° orden (interacciones)	3	46.2	15.4	0.84	0.539
A*B	1	19.84	19.84	1.08	0.357
A*C	1	15.19	15.19	0.83	0.414
A*D	1	11.16	11.16	0.61	0.479
Error residual	4	73.34	18.34		
Curvatura	1	70.22	70.22	67.53	0.004
Error puro	3	3.12	1.04		
Total	11	4006.46			

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

El mejor ANOVA (sólo factores A, B y C) se muestra en la Tabla 3-5. Se tiene que el coeficiente de determinación ajustado (R_{adj}^2) es igual 94.83%, muy parecido al calculado sin eliminar los factores principales e interacciones que no tienen efecto significativo sobre la extracción, por tanto las conclusiones siguen siendo válidas. Se obtiene entonces el modelo de primer orden en las variables codificadas de la ecuación (3.2).

$$\hat{Y} = 65.30 + 5.47x_1 + 18.74x_2 - 10.04x_3 \quad (3.2)$$

Se formula una prueba de hipótesis para la falta de ajuste del modelo de regresión, cuyas hipótesis son:

H_0 : El modelo se ajusta de manera adecuada a los datos.

H_a : El modelo no se ajusta en forma satisfactoria.

Si se considera un $\alpha = 0.05$ se tiene que Valor-P = 0.019 < 0.05 (Tabla 3-5), por lo tanto se rechaza la hipótesis nula y se concluye que el modelo de primer orden no se ajusta a los datos, es decir, existe curvatura en la región experimental evaluada. De esta manera se decide aumentar este diseño experimental para ajustar un modelo de segundo orden. El proceso se detalla más adelante.

En la Figura 3-17 se muestran las gráficas de efectos principales donde se puede ver como hay un aumento en la extracción de cobre del 58% al 69% con el incremento en la concentración de ácido sulfúrico de 1 M a 2 M. Se tiene un aumento de un 45% a un 84% en la extracción de cobre al pasar de un volumen de 5 ml de H_2O_2 a un volumen de 15 ml de H_2O_2 . Este incremento en la extracción se debe a que el oxígeno producido por la descomposición del peróxido de hidrógeno reacciona con el cobre metálico para formar óxido cúprico, el cual puede reaccionar luego con el ácido sulfúrico para formar sulfato cúprico. De esta manera actúan ambos positivamente en el proceso de disolución.

Tabla 3-5: Mejor ANOVA Extracción (%) (Unidades codificadas).

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Efectos principales	3	3855.92	1285.31	68.3	0.000
A	1	239.61	239.61	12.73	0.007
B	1	2809.9	2809.9	149.32	0.000
C	1	806.41	806.41	42.85	0.000
Error residual	8	150.54	18.82		
Curvatura	1	70.22	70.22	6.12	0.043
Falta de ajuste	4	77.2	19.3	18.56	0.019
Error puro	3	3.12	1.04		
Total	11	4006.46			

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16. $S = 4.33792$, $R^2 = 96.24\%$, $R_{adj}^2 = 94.83\%$.

También se puede observar como la extracción de cobre bajó de un 75% a un 53% al pasar de 4 g de sólido a 8 g de sólidos. También se puede observar que hay un cambio mínimo en la extracción de cobre al pasar de una velocidad de agitación de 350 rpm a 450 rpm.

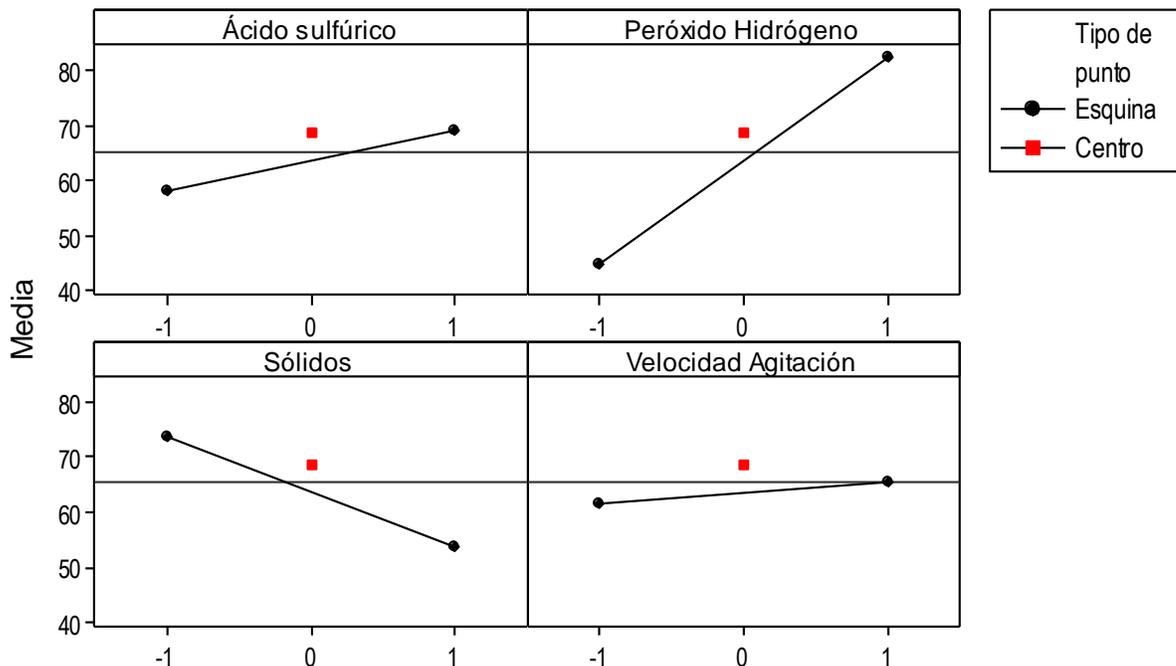
3.6.1 Verificación de supuestos

Para que las observaciones dadas a partir del análisis de varianza sean estadísticamente válidas se debe probar que los errores siguen una distribución normal e independiente con media cero y varianza constante, lo cual se puede hacer mediante el examen de los residuales (Montgomery, 2007).

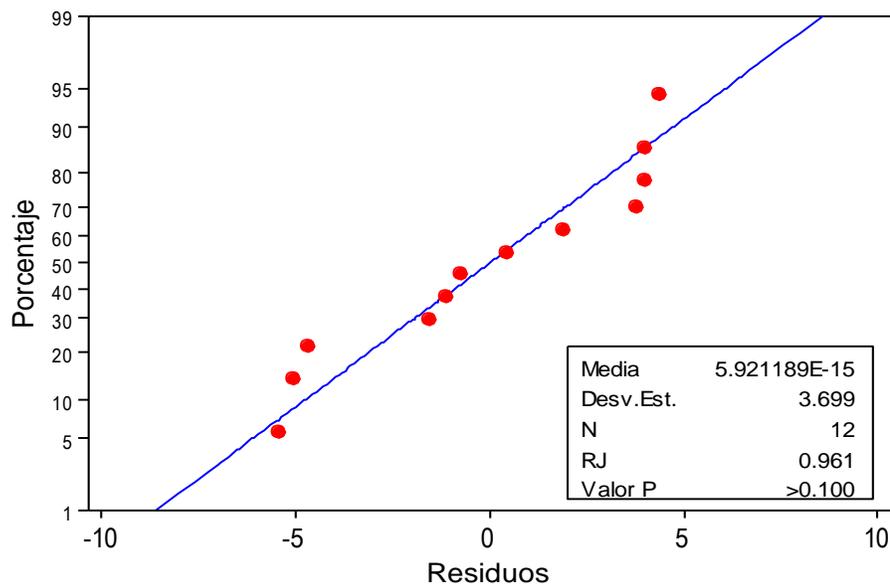
▪ Normalidad

En la Figura 3-18 se muestra los resultados de la prueba de Normalidad de Ryan-Joiner (similar a Shapiro-Wilk). Se determina que los datos se ajustan a una distribución normal (Valor-P > 0.1) con media cero.

Figura 3-17: Gráfica de efectos principales para Extracción (%).



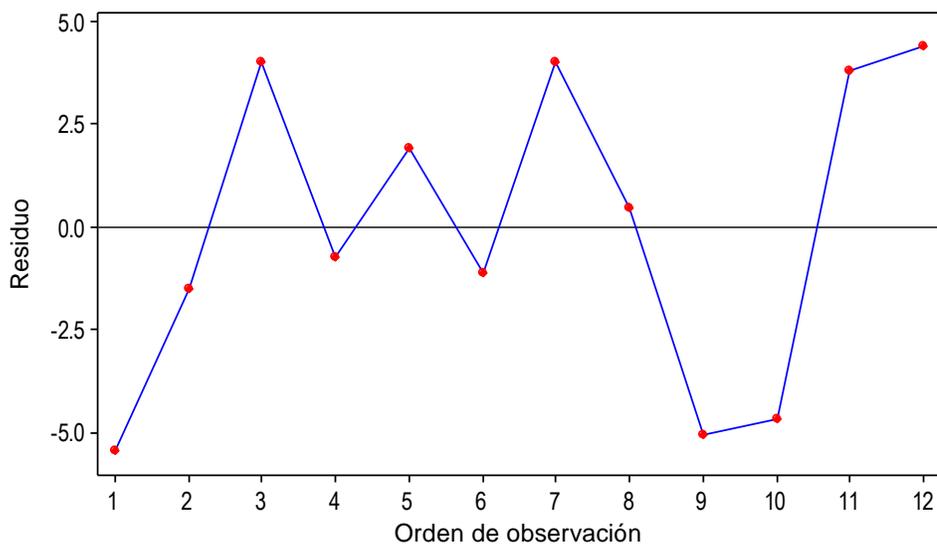
Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

Figura 3-18: Gráfica de probabilidad de residuos (Normal).

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

▪ Independencia

En la Figura 3-19 se presenta el gráfico de residuos contra el orden de observación. Como no hay un patrón definido en los datos, se interpreta que los errores observados son independientes, cumpliéndose así el supuesto de independencia.

Figura 3-19: Gráfico de residuos vs el orden de observación para la variable respuesta Extracción (%).

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

▪ Varianza constante

De las gráficas de residuos vs factores estudiados y valor ajustado de la variable respuesta, Figura 3-20, Figura 3-21, Figura 3-22, Figura 3-23 y Figura 3-24, se determina que la varianza es constante, pues no se observa que los datos sigan algún patrón definido en las gráficas.

Figura 3-20: Gráfica de residuos vs concentración de ácido sulfúrico.

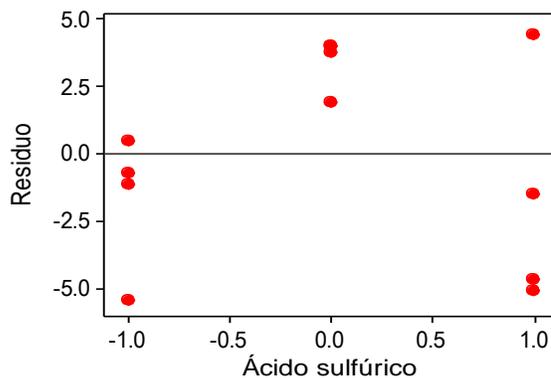


Figura 3-21: Gráfica de residuos vs volumen de peróxido de hidrógeno.

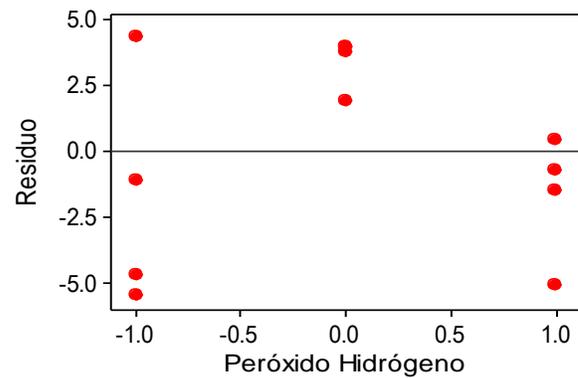


Figura 3-22: Gráfica de residuos vs cantidad de sólidos.

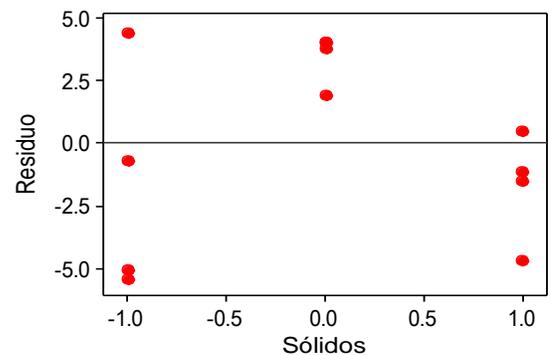
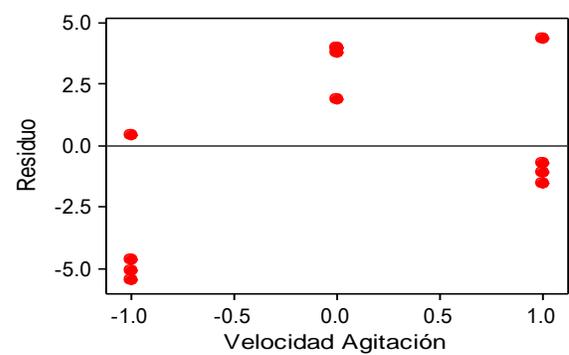


Figura 3-23: Gráfica de residuos vs velocidad de agitación.



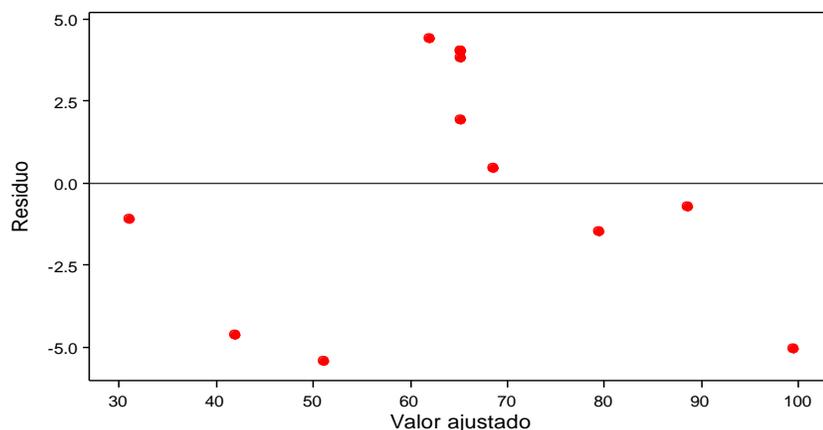
Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

3.6.2 Diseño central compuesto

Como la curvatura dio significativa se realizó un diseño de segundo orden, más específicamente un diseño central compuesto, para caracterizar mejor la superficie de respuesta y modelar la curvatura. Se determinó cuáles de los términos cuadráticos puros (x_1^2 , x_2^2 y x_3^2) influyen fuertemente sobre la variable de respuesta Extracción. Para este nuevo diseño experimental no se consideró la velocidad de agitación, puesto que su efecto en la lixiviación del cobre no fue significativo; ésta se mantuvo constante en 400 rpm. En la Tabla 3-6 se muestra la matriz del diseño experimental, donde se consideró evaluar el

efecto de bloque debido a que los tratamientos (pruebas) de los puntos axiales fueron realizados en otro momento.

Figura 3-24: Gráfica de residuos vs la extracción predicha (ajustada).



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

Tabla 3-6: Matriz del diseño central compuesto.

#	Prueba	Bloques	Variables codificadas			Variables naturales		
			A	B	C	A	B	C
1	1	1	-1	-1	-1	1	5	4
2	1	1	1	1	1	2	15	8
3	1	1	0	0	0	1.5	10	6
4	1	1	-1	1	-1	1	15	4
5	1	1	0	0	0	1.5	10	6
6	1	1	-1	-1	1	1	5	8
7	1	1	0	0	0	1.5	10	6
8	1	1	-1	1	1	1	15	8
9	1	1	1	1	-1	2	15	4
10	1	1	1	-1	1	2	5	8
11	1	1	0	0	0	1.5	10	6
12	1	1	1	-1	-1	2	5	4
13	2	2	0	0	-1.633	1.5	10	2.73
14	2	2	0	0	0	1.5	10	6
15	2	2	1.633	0	0	2.32	10	6
16	2	2	0	0	1.633	1.5	10	9.27
17	2	2	0	0	0	1.5	10	6
18	2	2	0	-1.633	0	1.5	1.835	6
19	2	2	-1.633	0	0	0.68	10	6
20	2	2	0	1.633	0	1.5	18.17	6

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

Los resultados experimentales para el nuevo diseño se muestran en la Tabla 3-7.

Tabla 3-7: Resultados experimentales para el diseño central compuesto.

# Prueba	A	B	C	Extracción (%)
1	-1	-1	-1	45.67
2	1	1	1	77.96
3	0	0	0	69.30
4	-1	1	-1	87.88
5	0	0	0	67.20
6	-1	-1	1	29.92
7	0	0	0	69.30
8	-1	1	1	68.98
9	1	1	-1	94.49
10	1	-1	1	37.33
11	0	0	0	69.09
12	1	-1	-1	66.46
13	0	0	-1.633	92.30
14	0	0	0	71.40
15	1.633	0	0	87.35
16	0	0	1.633	62.93
17	0	0	0	71.40
18	0	-1.633	0	20.58
19	-1.633	0	0	57.75
20	0	1.633	0	93.23

Fuente: Elaboración propia.

En la Tabla 3-8 se resumen los efectos y los coeficientes estimados para la variable de respuesta Extracción. Se puede ver como el volumen de peróxido de hidrógeno agregado (B) sigue teniendo el mayor efecto sobre la extracción de cobre. También se observa un efecto alto para la interacción B*B.

Tabla 3-8: Efectos y coeficientes estimados para Extracción (%) (Unidades codificadas).

Término	Coficiente	EE del coeficiente	T	P
Constante	70.3726	1.5143	46.474	0.000
A	6.9099	1.0134	6.819	0.000
B	20.1432	1.0134	19.878	0.000
C	-9.6207	1.0134	-9.494	0.000
A*A	-0.1352	1.0182	-0.133	0.897
B*B	-6.0017	1.0182	-5.894	0.000
C*C	1.7632	1.0182	1.732	0.117
A*B	-1.5749	1.3082	-1.204	0.259
A*C	-1.378	1.3082	-1.053	0.320
B*C	1.1812	1.3082	0.903	0.390

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16. $S = 3.70025$, $R^2 = 98.47\%$, $R_{adj}^2 = 96.78\%$.

Se tiene también que el coeficiente de determinación ajustado (R_{adj}^2) es igual 96.78%, de lo cual se concluye que los factores considerados contribuyen de manera satisfactoria al estudio del proceso de lixiviación.

Del análisis de varianza para los resultados experimentales, Tabla 3-9, se observa que los efectos principales de los factores A (concentración de ácido sulfúrico), B (volumen de peróxido de hidrógeno agregado) y C (cantidad de sólidos) son significativos sobre la variable respuesta Extracción, pues Valor-P = 0.000 < 0.05, para cada uno. Además la única interacción de orden 2 que tiene un efecto significativo sobre la variable de respuesta es B*B.

Tabla 3-9: Análisis de varianza para Extracción (%) (Unidades codificadas).

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Bloques	1	89.54	89.55	6.54	0.031
Regresión	9	7866.70	874.08	63.84	0.000
Lineal	3	7280.74	2426.91	177.25	0.000
A	1	636.63	636.63	46.50	0.000
B	1	5410.00	5410.00	395.12	0.000
C	1	1234.12	1234.12	90.13	0.000
Cuadrado	3	539.76	179.92	13.14	0.001
A*A	1	0.29	0.24	0.02	0.897
B*B	1	498.42	475.70	34.74	0.000
C*C	1	41.06	41.06	3.00	0.117
Interacción	3	46.20	15.40	1.12	0.390
A*B	1	19.84	19.84	1.45	0.259
A*C	1	15.19	15.19	1.11	0.320
B*C	1	11.16	11.16	0.82	0.390
Error residual	9	123.23	13.69		
Falta de ajuste	5	120.11	24.02	30.80	0.003
Error puro	4	3.12	0.78		
Total	19	8079.47			

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

Se consideró en el modelo de regresión que relaciona la variable de respuesta Extracción con los factores significativos, sólo los factores A y B y la interacción B*B, pues no es de importancia considerar el factor C (cantidad de sólidos) porque se sabe que a menor cantidad de sólidos, menor cantidad de cobre disponible para lixiviar y por ende mayor va a ser la extracción dado que el efecto de los factores concentración de ácido sulfúrico (A) y volumen de peróxido de hidrógeno adicionado (B) son positivos. El ANOVA se presenta en la Tabla 3-10.

Se puede ver del ANOVA, Tabla 3-10, que el efecto de bloques no es significativo, pues Valor-P = 0.350 > 0.05. Además la prueba de falta de ajuste no da significativa ya que Valor-P = 0.971 > 0.05. Por tanto el modelo (ecuación (3.3)) se ajusta a los datos.

Tabla 3-10: Mejor ANOVA para el diseño central compuesto sin considerar el factor C (unidades codificadas).

Fuente	GL	SC	MC	F	P
Bloques	1	89.54	89.55	0.93	0.350
Regresión	3	6544.43	2181.48	22.64	0.000
Lineal	2	6046.62	3023.31	31.37	0.000
A	1	636.63	636.63	6.61	0.021
B	1	5410.00	5410.00	56.14	0.000
Cuadrado	1	497.80	497.80	5.17	0.038
B*B	1	497.80	497.80	5.17	0.038
Error residual	15	1445.50	96.37		
Falta de ajuste	5	108.74	21.75	0.16	0.971
Error puro	10	1336.76	133.68		
Total	19	8079.47			

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

En la Tabla 3-11 se resumen los coeficientes para el modelo de regresión. Se tiene que $R_{adj}^2 = 77.44\%$, que es bajo, lo cual se debe a que se eliminó del modelo el efecto del factor cantidad de sólidos (C) el cual tiene un efecto significativo sobre la variable respuesta Extracción. De todas maneras R_{adj}^2 tiene un valor superior a 70%, el cual es el valor mínimo aceptado para que el modelo de regresión pueda ser considerado. Las ecuaciones (3.3) y (3.4) representan el modelo de segundo orden para la variable de respuesta Extracción en las variables codificadas y naturales respectivamente.

$$\hat{Y} = 71.098 + 6.910x_1 + 20.143x_2 - 6.110x_2^2 \quad (3.3)$$

$$\text{Extracción (\%)} = -14.331 + 13.804[\text{H}_2\text{SO}_4] + 8.916V_{\text{H}_2\text{O}_2} - 0.244V_{\text{H}_2\text{O}_2}^2 \quad (3.4)$$

Tabla 3-11: Coeficientes de regresión estimados de Extracción (%) (Unidades codificadas).

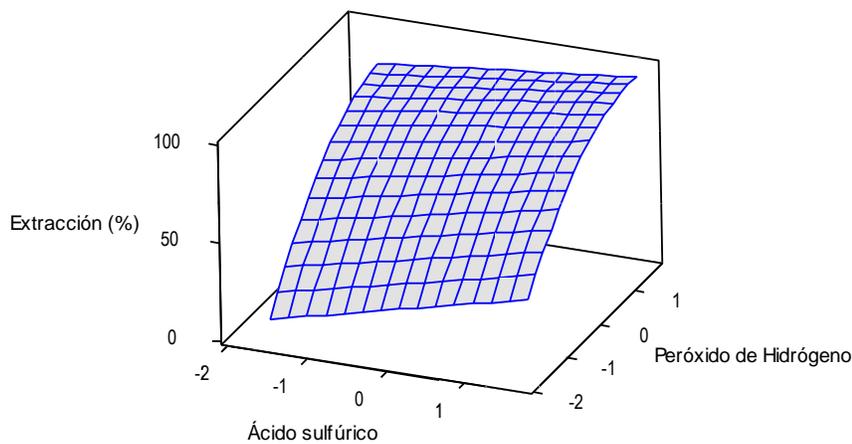
Término	Coeficiente	EE del coeficiente	T	P
Constante	71.098	2.828	25.145	0.000
A	6.910	2.682	2.576	0.020
B	20.143	2.682	7.509	0.000
B*B	-6.110	2.682	-2.278	0.037

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16. $S = 9.79492$, $R^2 = 81.00\%$, $R_{adj}^2 = 77.44\%$.

3.6.3 Superficie de respuesta

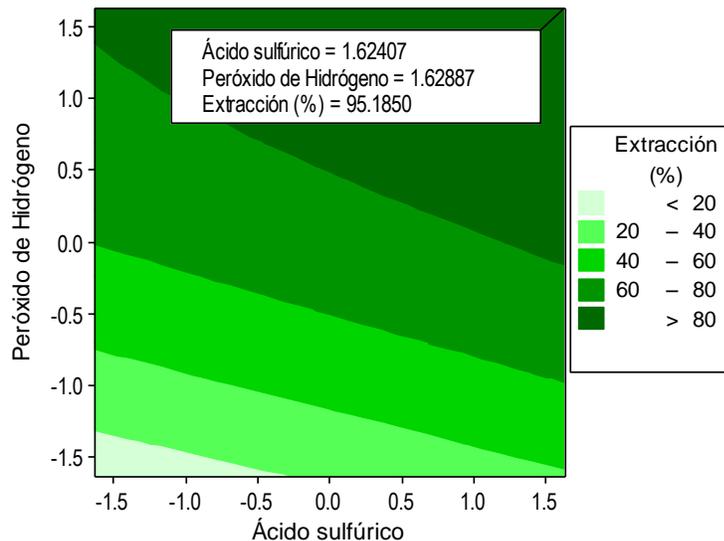
En la Figura 3-25 y Figura 3-26 se muestran las gráficas de superficie de respuesta y de contornos para la variable de respuesta Extracción como una función de las variables codificadas concentración de ácido sulfúrico y volumen de peróxido de hidrógeno. Se puede establecer que la mejor extracción de cobre lograda en la región experimental es del 95.2%, la cual se da en los valores codificados 1.6. Esto corresponde a una concentración 2.32 M de ácido sulfúrico y un volumen aproximado de 18 ml de peróxido de hidrógeno.

Figura 3-25: Superficie de respuesta para la variable de respuesta en función de la concentración de ácido sulfúrico y el volumen de peróxido de hidrógeno (unidades codificadas).



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

Figura 3-26: Gráfica de contorno para la variable de respuesta en función de la concentración de ácido sulfúrico y el volumen de peróxido de hidrógeno (unidades codificadas).



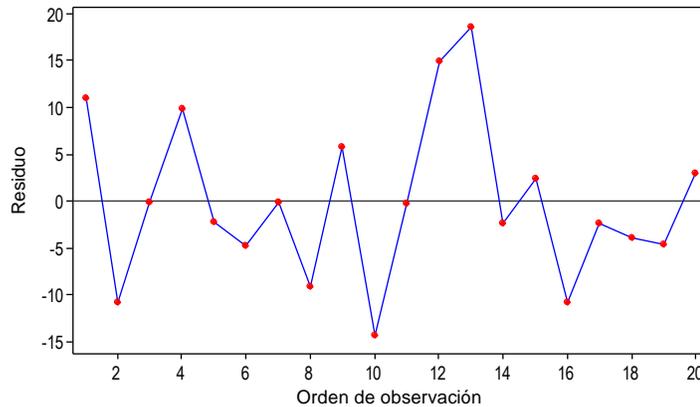
Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

3.6.4 Verificación de supuestos

▪ Independencia

Del gráfico de residuos vs el orden de observación, Figura 3-27, se puede decir que se cumple el supuesto de independencia, pues no hay una tendencia marcada en los datos.

Figura 3-27: Gráfico de residuos vs el orden de observación para la variable respuesta Extracción (%).

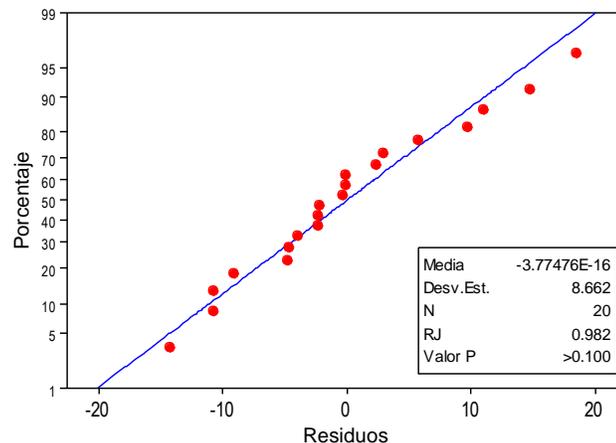


Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

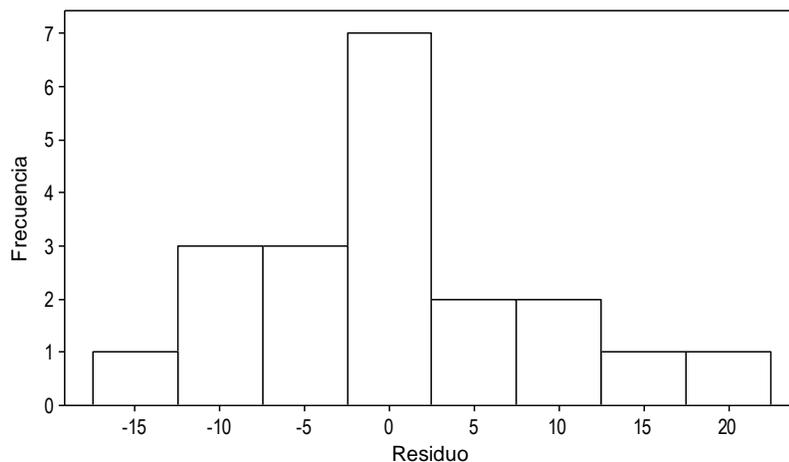
▪ Normalidad

En la Figura 3-28 se muestra los resultados de la prueba de Normalidad de Ryan-Joiner (similar a Shapiro-Wilk). Se observa que los datos se ajustan a una distribución normal (Valor-P > 0.1) con media cero, como se puede ver además en el histograma de la Figura 3-29.

Figura 3-28: Gráfica de probabilidad de residuos (Normal).



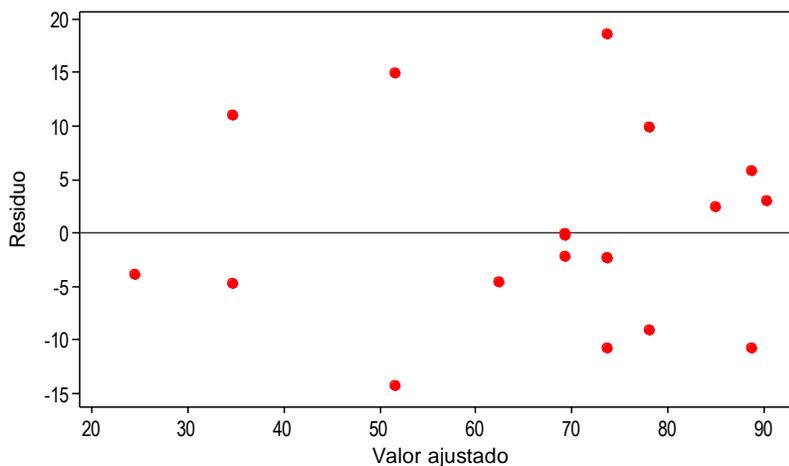
Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

Figura 3-29: Histograma para los residuos.

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

▪ Varianza constante

De las gráficas de residuos vs la variable de respuesta ajustada y factores considerados, Figura 3-30, Figura 3-31 y Figura 3-32, se determina que la varianza es constante, no hay patrones establecidos para los datos.

Figura 3-30: Gráfica de residuos vs la extracción predicha (ajustada).

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

3.6.5 Cambio de temperatura en el proceso

Se estudió el máximo cambio de temperatura en la solución debido al proceso de lixiviación de cobre. Para esto se midió la temperatura cada 5 min durante cada prueba

experimental del diseño 2_{IV}^{4-1} . Se consideró como variable de respuesta la máxima temperatura obtenida en cada prueba. Los resultados se muestran en la Tabla 3-12.

Figura 3-31: Gráfica de residuos vs concentración de ácido sulfúrico.

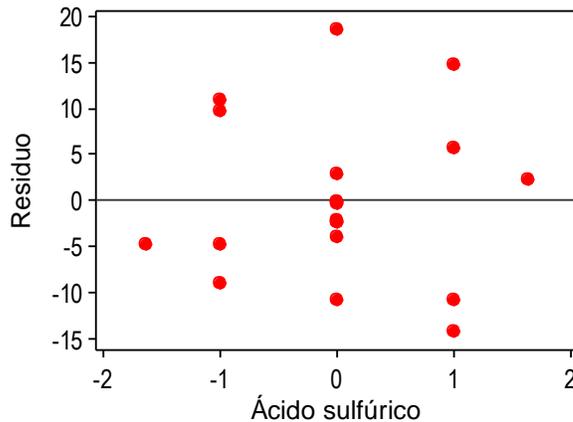
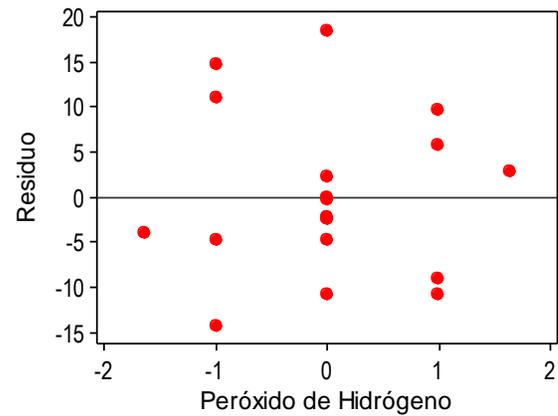


Figura 3-32: Gráfica de residuos vs volumen de peróxido de hidrógeno.



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

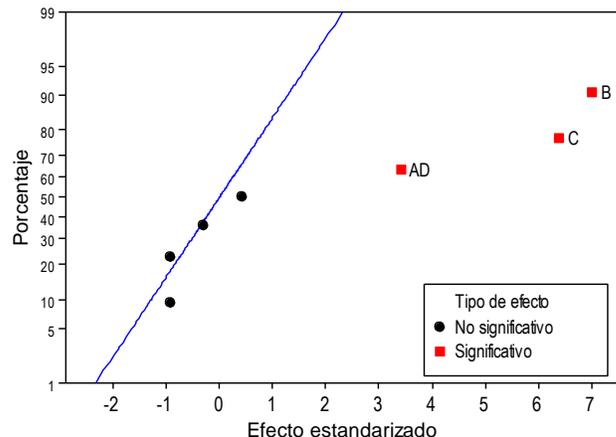
De la gráfica normal, Figura 3-33, se puede ver que sólo los factores B (volumen de peróxido de hidrógeno agregado) y C (cantidad de sólidos) tienen efecto significativo sobre la temperatura de la solución en el proceso de lixiviación. Además la interacción A*D tiene efecto significativo sobre la temperatura de la solución. Los resultados del ANOVA, Tabla 3-13, ratifican las observaciones anteriores.

Tabla 3-12: Matriz del diseño experimental y resultados para estudiar el cambio de temperatura.

# Prueba	A	B	C	D	Temperatura (°C)
1	-1	-1	-1	-1	32.0
2	1	1	1	1	58.0
3	0	0	0	0	45.5
4	-1	1	-1	1	38.0
5	0	0	0	0	39.0
6	-1	-1	1	1	38.0
7	0	0	0	0	46.0
8	-1	1	1	-1	61.5
9	1	1	-1	-1	42.0
10	1	-1	1	-1	39.5
11	0	0	0	0	44.0
12	1	-1	-1	1	33.5

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

Figura 3-33: Gráfica normal de efectos estandarizados (la respuesta es Temperatura (°C), Alfa = 0.05).



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

De las gráficas de efectos principales, Figura 3-34 se ve que al aumentar la concentración de peróxido de hidrógeno de 5 ml a 15 ml hay un incremento significativo en la temperatura de la solución. De igual manera ocurre cuando se aumenta la cantidad de sólidos de 4 g a 8 g. Lo anterior se debe a que la reacción de descomposición de peróxido de hidrógeno en agua y oxígeno, ecuación (3.5), y la reacción de disolución de cobre en solución de ácido sulfúrico, ecuación (3.6), son exotérmicas.

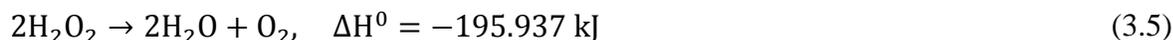
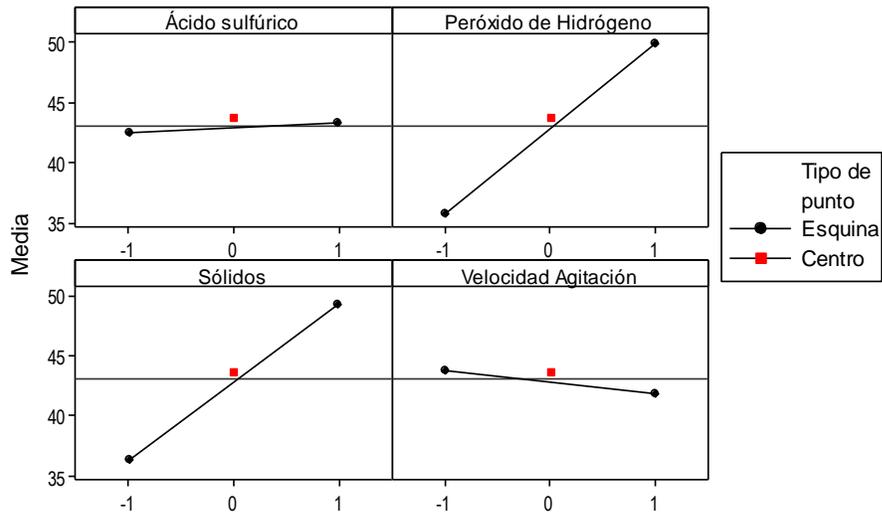


Tabla 3-13: ANOVA para el diseño experimental considerado.

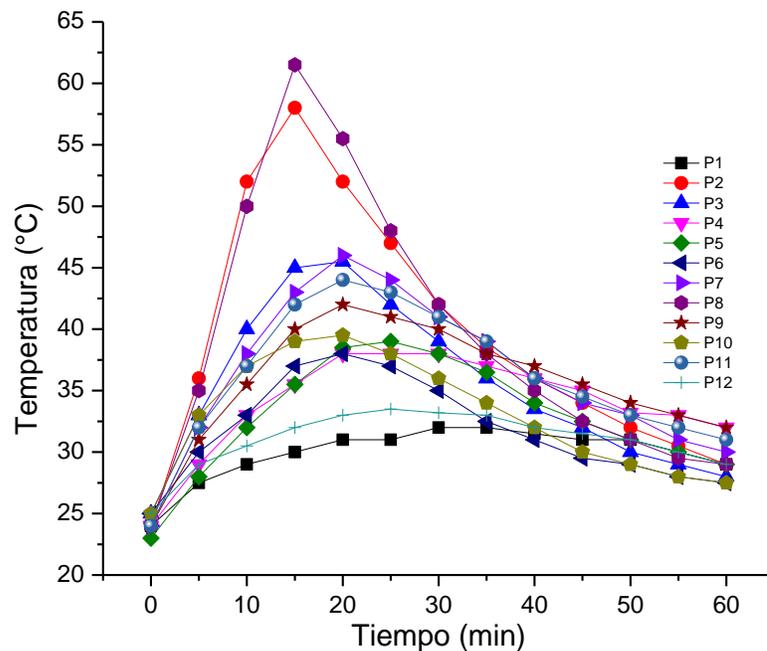
Fuente	GL	SC	MC	F	P
Efectos principales	4	739.125	184.781	27.54	0.001
A	1	1.531	1.531	0.23	0.650
B	1	399.031	399.031	59.47	0.000
C	1	331.531	331.531	49.41	0.000
D	1	7.031	7.031	1.05	0.345
2° orden (Interacciones)	1	94.531	94.531	14.09	0.009
A*D	1	94.531	94.531	14.09	0.009
Error residual	6	40.260	6.710		
Curvatura	1	1.760	1.760	0.23	0.653
Falta de ajuste	2	7.812	3.906	0.38	0.712
Error puro	3	30.688	10.229		
Total	11	873.917			

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16. $S = 2.59038$, $R^2 = 95.39\%$, $R_{adj}^2 = 91.55\%$.

Figura 3-34: Gráfica de efectos principales para Temperatura ($^{\circ}\text{C}$) (unidades codificadas).

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

En la Figura 3-35 se grafica la temperatura de la solución en cada prueba experimental vs el tiempo de proceso. Se puede ver como la mayor temperatura se presenta en las pruebas 2 y 8, las cuales corresponden a un volumen de peróxido de hidrógeno y una cantidad de sólidos en el nivel alto, lo cual era de esperarse, pues a mayor volumen de peróxido y a mayor cantidad de sólidos mayor calor de disolución, y mayor es la cantidad de cobre lixiviado.

Figura 3-35: Temperatura de la solución en función del tiempo para cada prueba experimental.

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software OriginPro® 8.

De igual manera se tiene que la menor temperatura en solución se logra en las pruebas 1 y 12, las cuales corresponden a un volumen de peróxido de hidrógeno y una cantidad de sólidos en el nivel bajo.

3.6.6 Verificación de supuestos

De las gráficas de la Figura 3-36, Figura 3-37 y Figura 3-38 se concluye que los supuestos de normalidad, media cero, independenciam y varianza constante se cumplen. Por tanto las interpretaciones hechas acerca del cambio de temperatura en la solución de lixiviación son válidas.

Figura 3-36: Gráfica de probabilidad de residuos (Normal).

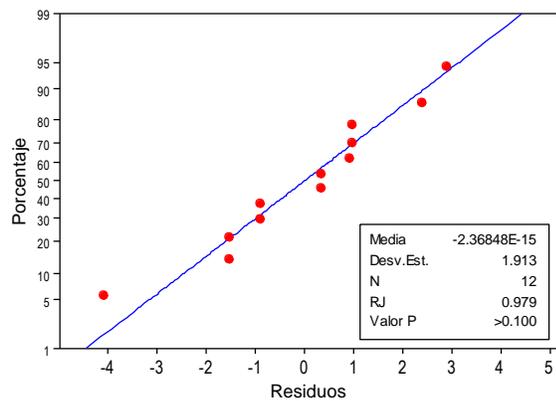
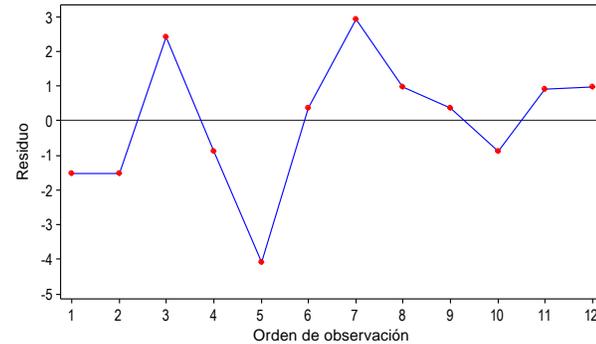
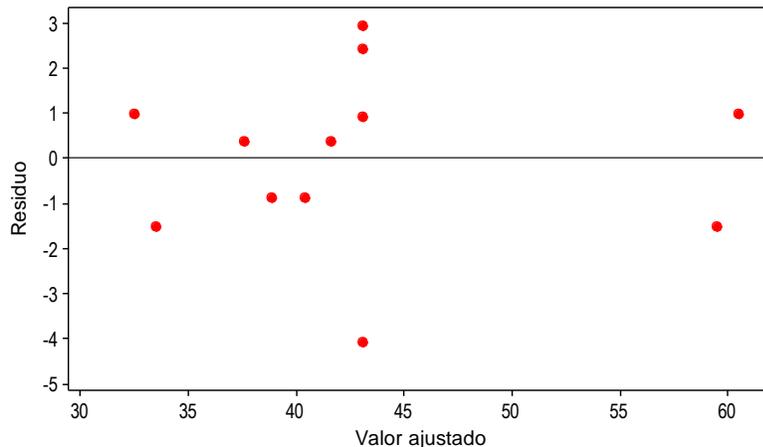


Figura 3-37: Gráfico de residuos vs el orden de observación para la variable respuesta Temperatura.



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

Figura 3-38: Gráfica de residuos vs la temperatura predicha (ajustada).



Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software Minitab® 16.

Se realizó una prueba de lixiviación con la mejor concentración de ácido sulfúrico obtenida del análisis experimental: solución 2.32 M. Se tomaron 10 g de muestra en 200 ml de solución y se agregaron 20 ml de peróxido de hidrógeno (2 ml más de la mejor condición encontrada). Los resultados se muestra en la Figura 3-39.

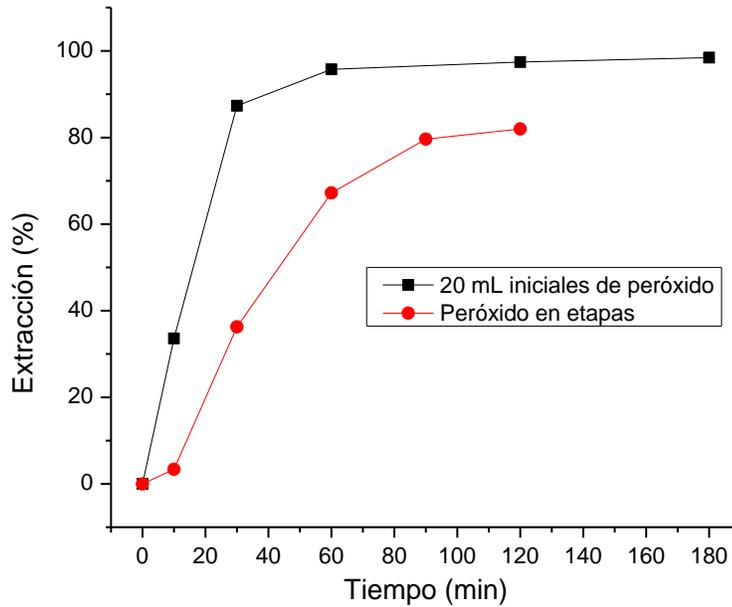
Se realizó también una prueba de lixiviación con la misma cantidad de muestra y concentración de ácido sulfúrico pero agregando el peróxido de hidrógeno en cantidades de 5 ml cada determinado tiempo como se muestra en la Tabla 3-14. Los resultados se grafican en la Figura 3-39, y en la Figura 3-40 se observa el cambio de temperatura de la solución para el segundo proceso considerado.

Tabla 3-14: Cantidades de peróxido agregadas a determinado tiempo.

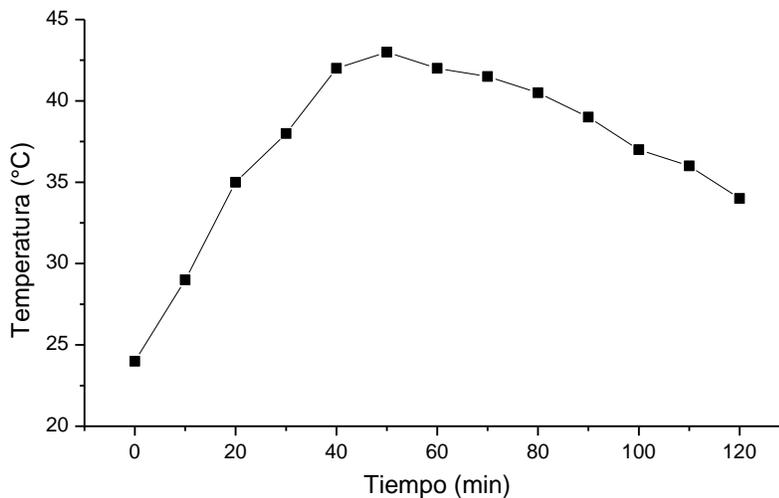
Tiempo (min)	Peróxido agregado (mL)	Extracción de cobre (%)
0	5	0.00
10	5	3.36
30	5	36.29
60	5	67.20
90	-	79.63
120	-	81.98

Fuente: Elaboración propia.

Se puede ver en la Figura 3-39 que hay una mejor recuperación cuando se agrega todo el peróxido al comenzar el proceso, de hecho se tiene una extracción cercana al 90% en sólo 30 min y del 97% en 120 min, mientras que en el proceso en el cual se agrega el peróxido de hidrógeno en pequeñas cantidades sólo se logra una extracción del 80% después de 120 min de proceso. Se encontró también que la máxima temperatura alcanzada en el segundo proceso es de 43 °C mucho menor de lo alcanzado en el primer proceso realizado (~ 60 °C).

Figura 3-39: Curva de lixiviación para los dos procesos realizados.

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software OriginPro® 8.

Figura 3-40: Temperatura de la solución para el proceso de lixiviación con adición de peróxido en etapas.

Fuente: Elaboración propia con la ayuda del software OriginPro® 8.

3.7 Lixiviación de cobre con O_2 como agente oxidante

Se realizó una prueba de lixiviación de cobre, tomando la misma muestra que en el proceso anterior, utilizando O_2 como agente oxidante (Figura 3-41). La prueba se hizo en un beaker de vidrio de 600 ml con 200 ml de solución 2.32 M de ácido sulfúrico y 8 g de muestra, sobre una plancha con agitación magnética RCT basic IKAMAG® safety control

durante 24 h. Se desarrolló el proceso con una velocidad de agitación de 400 rpm. La prueba se llevó a cabo a temperatura ambiente y con inyección de oxígeno (O_2) mediante burbujeo.

Figura 3-41: Prueba de lixiviación de cobre con O_2 .



Fuente: Elaboración propia.

Se encontró que después de 18 h de proceso se logra una extracción de cobre del 41.59% y después de 24 h se alcanza una extracción del 55.44%. Este proceso efectivamente es más lento que el realizado con peróxido de hidrógeno debido a la baja solubilidad del oxígeno gaseoso en el agua (Marsden, 2006). Sin embargo puede ser una buena opción dado que no hay grandes incrementos de temperatura y por ende menos evaporación de la solución, y además el O_2 es de menor precio que el H_2O_2 y de más fácil manejo. La decisión de trabajar con uno u otro proceso radica en aspectos económicos y tecnológicos.

4. CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

4.1 Conclusiones

Las tarjetas de circuito impreso son uno de los elementos de mayor importancia en los residuos electrónicos. En primer lugar tienen un contenido de elementos peligrosos que pueden convertirse en contaminantes si no son dispuestos de una manera adecuada. Por otro lado, el contenido de metales de interés económico hace que su reciclaje sea una buena opción para la disposición final. De esta manera se propuso la extracción de cobre a partir de dichos residuos, implementando diferentes técnicas usadas en el procesamiento de minerales y en la extracción de metales.

Se encontró que para una concentración eficiente y posterior recuperación de cobre a partir de residuos electrónicos es necesaria una buena liberación en el proceso de reducción de tamaño, donde se encuentra que la fracción gruesa es la más rica en contenido de cobre, un resultado esperado debido a las propiedades mecánicas de este metal. Además los procesos físicos de concentración magnética y electrostática mostraron ser eficientes en el proceso de reciclaje y representan una excelente alternativa puesto que no generan contaminación.

La etapa de lixiviación de cobre permitió obtener una solución rica en sulfato de cobre apta para la posterior extracción de cobre. Se alcanzó una extracción de cobre del 87% después de 30 minutos de proceso y una extracción superior al 95%, en 100 ml de solución 2.3 M de ácido sulfúrico con 18 ml de peróxido de hidrógeno durante 60 min. También se obtuvo una extracción del 55.44% después de 24 h de operación en una solución 2.32 M de ácido sulfúrico con burbujeo de O₂ como agente oxidante.

Después de un proceso de filtración, el residuo sólido puede ser utilizado para recuperar otros metales valiosos. De esta manera se aprovecha los residuos electrónicos como una fuente secundaria de algunos metales, (Cu, Au, Ag, elementos del grupo del platino, entre otros).

Se puede obtener cobre metálico mediante electrodeposición siendo esta una técnica que no genera grandes efluentes ya que las soluciones son recirculadas al proceso de lixiviación. El proceso realizado mostró que es factible técnicamente obtener un cobre sin refinar con una pureza superior al 99%.

Se obtiene también oxiclورو de cobre en polvo, un subproducto de cobre con valor agregado que puede ser utilizado directamente como fungicida para el control de plagas en diferentes cultivos agrícolas.

Es evidente entonces la aplicabilidad de las técnicas de procesamiento de minerales para separar las fracciones metálicas, cerámicas y polímeros de las TCI de residuos electrónicos y recuperar el cobre mediante técnicas metalúrgicas extractivas, como una alternativa de solución al problema de disposición final de los RAEE y que además es amigable con el medio ambiente, contribuyendo de esta manera al cierre del ciclo de los metales y al desarrollo sostenible global.

4.2 Recomendaciones

Luego de realizar este trabajo quedan algunas líneas de investigación abiertas y algunos puntos en los cuales se puede profundizar, entre otros se destacan los siguientes aspectos:

Determinar las condiciones de operación óptimas, sobre todo para la fracción más fina obtenida, en los procesos físicos de concentración por separación magnética y electrostática para lograr la máxima recuperación posible.

Evaluar la lixiviación en solución de ácido sulfúrico con oxígeno gaseoso para el material sin concentración, después de la reducción de tamaño y con una etapa de purificación de la solución, previa a los procesos de obtención final.

Para un mejor proceso de electrodeposición de cobre, realizar una extracción por solventes para mejorar la concentración y pureza de la solución. Adicionalmente, es necesario evaluar técnica y financieramente las dos alternativas propuestas: obtención de cobre metálico y obtención de oxiclورو de cobre, para determinar cuál de las dos puede ser la mejor opción.

Integrar el proceso desarrollado a propuestas de recuperación de otros metales, en especial los llamados metales preciosos, como una buena opción de negocio, aprovechando al máximo los residuos y contribuyendo en el tema de sostenibilidad.

Bibliografía

- Behnamfard, A., Salarirad, M.M., Veglio, F., 2013. Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation. *Waste Manag.* 33, 2354–2363.
- Birloaga, I., De Michelis, I., Ferella, F., Buzatu, M., Vegliò, F., 2013. Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery. *Waste Manag.* 33, 935–941.
- Chi, T.D., Lee, J., Pandey, B.D., Yoo, K., Jeong, J., 2011. Bioleaching of gold and copper from waste mobile phone PCBs by using a cyanogenic bacterium q. *Miner. Eng.* 24, 1219–1222.
- Cui, J., Forssberg, E., 2003. Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *J. Hazard. Mater.* 99, 243–263.
- Cui, J., Zhang, L., 2008. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *J. Hazard. Mater.* 158, 228–256.
- Cyranek, G., Silva, U., 2010. Los residuos electrónicos: un desafío para la sociedad del conocimiento en América Latina y el Caribe. UNESCO Montevideo ; Plataforma RELAC SUR/IDRC, Montevideo, Uruguay.
- Das, A., Vidyadhar, A., Mehrotra, S.P., 2009. A novel flowsheet for the recovery of metal values from waste printed circuit boards. *Resour. Conserv. Recycl.* 53, 464–469.
- Duan, C., Wen, X., Shi, C., Zhao, Y., Wen, B., He, Y., 2009. Recovery of metals from waste printed circuit boards by a mechanical method using a water medium. *J. Hazard. Mater.* 166, 478–482.
- Feitknecht, W., Maget, K., 1949. Zur Chemie und Morphologie de basischen Salze zweiwertiger Metalle XIV. Die Hydroxychloride des Kupfers. *Helv. Chim. Acta* 32, 1639–1653.
- Guo, C., Wang, H., Liang, W., Fu, J., Yi, X., 2011. Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB). *Waste Manag.* 31, 2161–2166.
- Guo, J., Guo, J., Xu, Z., 2009. Recycling of non-metallic fractions from waste printed circuit boards: A review. *J. Hazard. Mater.* 168, 567–590.

- Gutiérrez Pulido, H., Vara Salazar, R. de la, 2012. *Análisis y diseño de experimentos*, 3rd ed. McGraw-Hill, México D. F.
- Habashi, F., 1997. *Handbook of extractive metallurgy*. Wiley-VCH, Weinheim; New York.
- Havlik, T., Orac, D., Petranikova, M., Miskufova, A., 2011. Hydrometallurgical treatment of used printed circuit boards after thermal treatment. *Waste Manag.* 31, 1542–1546.
- Havlik, T., Orac, D., Petranikova, M., Miskufova, A., Kukurugya, F., Takacova, Z., 2010. Leaching of copper and tin from used printed circuit boards after thermal treatment. *J. Hazard. Mater.* 183, 866–873.
- Huang, K., Guo, J., Xu, Z., 2009. Recycling of waste printed circuit boards: A review of current technologies and treatment status in China. *J. Hazard. Mater.* 164, 399–408.
- Ilyas, S., Ruan, C., Bhatti, H.N., Ghauri, M.A., Anwar, M.A., 2010. Column bioleaching of metals from electronic scrap. *Hydrometallurgy* 101, 135–140.
- Jie, G., Ying-Shun, L., Mai-Xi, L., 2008. Product characterization of waste printed circuit board by pyrolysis. *J. Anal. Appl. Pyrolysis* 83, 185–189.
- Kim, E., Kim, M., Lee, J., Jeong, J., Pandey, B.D., 2011a. Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution. *Hydrometallurgy* 107, 124–132.
- Kim, E., Kim, M., Lee, J., Pandey, B.D., 2011b. Selective recovery of gold from waste mobile phone PCBs by hydrometallurgical process. *J. Hazard. Mater.* 198, 206–215.
- Koyama, K., Tanaka, M., Lee, J.-C., 2006. Copper leaching behavior from waste printed circuit board in ammoniacal alkaline solution. *Mater. Trans.* 47, 1788–1792.
- Lewis, G., Gaydardzhiev, S., Bastin, D., Bareel, P.-F., 2011. Bio hydrometallurgical recovery of metals from Fine Shredder Residues. *Miner. Eng.* 24, 1166–1171.
- Li, J., Xu, Z., Zhou, Y., 2007. Application of corona discharge and electrostatic force to separate metals and nonmetals from crushed particles of waste printed circuit boards. *J. Electrostat.* 65, 233–238.
- Liang, G., Mo, Y., Zhou, Q., 2010. Novel strategies of bioleaching metals from printed circuit boards (PCBs) in mixed cultivation of two acidophiles. *Enzyme Microb. Technol.* 47, 322–326.

- Long, L., Sun, S., Zhong, S., Dai, W., Liu, J., Song, W., 2010. Using vacuum pyrolysis and mechanical processing for recycling waste printed circuit boards. *J. Hazard. Mater.* 177, 626–632.
- Long Le, H., Jeong, J., Lee, J.-C., Pandey, B.D., Yoo, J.-M., Huyunh, T.H., 2011. Hydrometallurgical process for copper recovery from waste printed circuit boards (PCBs). *Miner. Process. Extr. Metall. Rev.* 32, 90–104.
- Luyima, A., Shi, H., Zhang, L., 2011. Leaching studies for metals recovery from waste printed wiring boards. *JOM* 63, 38–41.
- Marsden, J., 2006. *The chemistry of gold extraction*, 2nd ed. ed. Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Littleton, Colo.
- Mecucci, A., Scott, K., 2002. Leaching and electrochemical recovery of copper, lead and tin from scrap printed circuit boards. *J. Chem. Technol. Biotechnol.* 77, 449–457.
- Mitrasinovic, A., Pershin, L., Wen, J.Z., Mostaghimi, J., 2011. Recovery of Cu and valuable metals from E-waste using thermal plasma treatment. *JOM J. Miner. Met. Mater. Soc.* 63, 24–28.
- Montgomery, D.C., 2007. *Diseño y análisis de experimentos*, 2nd ed. Limusa Wiley, México.
- Ogunniyi, I.O., Vermaak, M.K.G., 2009. Investigation of froth flotation for beneficiation of printed circuit board comminution fines. *Miner. Eng.* 22, 378–385.
- Oishi, T., Koyama, K., Alam, S., Tanaka, M., Lee, J.-C., 2007. Recovery of high purity copper cathode from printed circuit boards using ammoniacal sulfate or chloride solutions. *Hydrometallurgy* 89, 82–88.
- Oliveros Gómez, H., 2011. *Metodología para recuperar metales preciosos: oro, plata y grupo del platino, presentes en desechos electrónicos (Tesis de maestría)*. Universidad Nacional de Colombia, Sede Medellín, Medellín, Colombia.
- Ott, D., 2008. *Gestión de residuos electrónicos en Colombia - Diagnóstico de computadores y teléfonos celulares*. EMPA.
- Pant, D., Joshi, D., Upreti, M.K., Kotnala, R.K., 2012. Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology. *Waste Manag.* 32, 979–990.
- Park, Y.J., Fray, D.J., 2009. Recovery of high purity precious metals from printed circuit boards. *J. Hazard. Mater.* 164, 1152–1158.

- Ping, Z., ZeYun, F., Jie, L., Qiang, L., GuangRen, Q., Ming, Z., 2009. Enhancement of leaching copper by electro-oxidation from metal powders of waste printed circuit board. *J. Hazard. Mater.* 166, 746–750.
- Quinet, P., Proost, J., Van Lierde, A., 2005. Recovery of precious metals from electronic scrap by hydrometallurgical processing routes. *Miner. Metall. Process.* 22, 17–22.
- Rath, S.S., Nayak, P., Mukherjee, P.S., Roy Chaudhury, G., Mishra, B.K., 2012. Treatment of electronic waste to recover metal values using thermal plasma coupled with acid leaching – A response surface modeling approach. *Waste Manag.* 32, 575–583.
- Reck, B.K., Graedel, T.E., 2012. Challenges in Metal Recycling. *Science* 337, 690–695.
- Richardson, H.W., 2012. Copper Compounds, in: Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA (Ed.), *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. Wiley-VCH Verlag GmbH & Co. KGaA, Weinheim, Germany.
- Robinson, B.H., 2009. E-waste: An assessment of global production and environmental impacts. *Sci. Total Environ.* 408, 183–191.
- Saidan, M., Brown, B., Valix, M., 2012. Leaching of electronic waste using biometabolised acids. *Chin. J. Chem. Eng.* 20, 530–534.
- Schlesinger, M.E., King, M.J., Sole, K.C., Davenport, W.G., 2011. *Extractive Metallurgy of Copper*, 5th ed. Elsevier, Great Britain.
- Schluep, M., Hagelüken, C., Kuehr, R., Magalini, F., Maurer, C., Meskers, C., Muller, E., Wang, F., 2009. *Recycling - From e-waste to resources (StPE study report commissioned by UNEP and UNU)*. UNEP.
- Silva, U., 2009. *Gestión de residuos electrónicos en América Latina*. Ediciones SUR, Santiago de Chile.
- Sthiannopkao, S., Wong, M.H., 2012. Handling e-waste in developed and developing countries: Initiatives, practices, and consequences. *Sci. Total Environ.*
- Tuncuk, A., Stazi, V., Akcil, A., Yazici, E.Y., Deveci, H., 2012. Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling. *Miner. Eng.* 25, 28–37.
- Veit, H.M., Bernardes, A.M., Ferreira, J.Z., Tenório, J.A.S., Malfatti, C. de F., 2006. Recovery of copper from printed circuit boards scraps by mechanical processing and electrometallurgy. *J. Hazard. Mater.* 137, 1704–1709.

- 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 Manag.* 25, 67–74.
- Wang, J., Bai, J., Xu, J., Liang, B., 2009. Bioleaching of metals from printed wire boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans* and *Acidithiobacillus thiooxidans* and their mixture. *J. Hazard. Mater.* 172, 1100–1105.
- Wu, J., Li, J., Xu, Z., 2008. Electrostatic separation for multi-size granule of crushed printed circuit board waste using two-roll separator. *J. Hazard. Mater.* 159, 230–234.
- Xiang, Y., Wu, P., Zhu, N., Zhang, T., Liu, W., Wu, J., Li, P., 2010. Bioleaching of copper from waste printed circuit boards by bacterial consortium enriched from acid mine drainage. *J. Hazard. Mater.* 184, 812–818.
- Xiu, F.-R., Qi, Y., Zhang, F.-S., 2013. Recovery of metals from waste printed circuit boards by supercritical water pre-treatment combined with acid leaching process. *Waste Manag.* 33, 1251–1257.
- Xiu, F.-R., Zhang, F.-S., 2009. Recovery of copper and lead from waste printed circuit boards by supercritical water oxidation combined with electrokinetic process. *J. Hazard. Mater.* 165, 1002–1007.
- Yamane, L.H., de Moraes, V.T., Espinosa, D.C.R., Tenório, J.A.S., 2011. Recycling of WEEE: Characterization of spent printed circuit boards from mobile phones and computers. *Waste Manag.* 31, 2553–2558.
- Yang, H., Liu, J., Yang, J., 2011. Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards. *J. Hazard. Mater.* 187, 393–400.
- Yang, J.-G., Wu, Y.-T., Li, J., 2012. Recovery of ultrafine copper particles from metal components of waste printed circuit boards. *Hydrometallurgy* 121-124, 1–6.
- Yang, T., Xu, Z., Wen, J., Yang, L., 2009. Factors influencing bioleaching copper from waste printed circuit boards by *Acidithiobacillus ferrooxidans*. *Hydrometallurgy* 97, 29–32.
- Yoo, J.-M., Jeong, J., Yoo, K., Lee, J., Kim, W., 2009. Enrichment of the metallic components from waste printed circuit boards by a mechanical separation process using a stamp mill. *Waste Manag.* 29, 1132–1137.

- Zhang, S., Forsberg, E., 1997. Mechanical separation-oriented characterization of electronic scrap. *Resour. Conserv. Recycl.* 21, 247–269.
- Zhou, Y., Qiu, K., 2010. A new technology for recycling materials from waste printed circuit boards. *J. Hazard. Mater.* 175, 823–828.
- Zhou, Y., Wu, W., Qiu, K., 2010. Recovery of materials from waste printed circuit boards by vacuum pyrolysis and vacuum centrifugal separation. *Waste Manag.* 30, 2299–2304.
- Zhu, N., Xiang, Y., Zhang, T., Wu, P., Dang, Z., Li, P., Wu, J., 2011. Bioleaching of metal concentrates of waste printed circuit boards by mixed culture of acidophilic bacteria. *J. Hazard. Mater.* 192, 614–619.
- Zuo, X., Zhang, L., 2011. State of the art in the recycling of waste printed wiring boards, in: *2nd Symposium on Recycling of Electronic Waste II - Held During the TMS 2011 Annual Meeting and Exhibition*. pp. 55–64.