

**UNIVERSIDAD TECNICA FEDERICO SANTA MARIA
DEPARTAMENTO DE INGENIERIA METALURGICA
Y DE MATERIALES**



**UNIVERSIDAD TECNICA
FEDERICO SANTA MARIA**

**ESTUDIO DE PREFACTIBILIDAD TÉCNICO-ECONÓMICA DE LA
IMPLEMENTACIÓN DE UNA PLANTA DE PROCESAMIENTO
HIDROMETALÚRGICO DE TARJETAS DE CIRCUITOS IMPRESOS DE
CELULARES DE DESECHO (WMPPCB) EN CHILE.**

**Trabajo de memoria presentado en conformidad a los requisitos y
reglamentos requeridos para obtener el título de Ingeniero Civil
Metalúrgico**

**Profesor Patrocinante: Juan Patricio Ibáñez
Profesor Guía: Álvaro Aracena**

**ESTEFANIA MARJORIE RAMIREZ HORTA
2023**

AGRADECIMIENTOS

Para comenzar, quiero agradecer a mi madre y padre María Justina Horta (QEPD) por ser mi pilar en la vida, formarme como persona y darme las herramientas que me han permitido estar donde me encuentro hoy y donde me encontraré mañana.

A mi familia, mi hermana Vanessa Ramírez, mis tíos, Catalina Gálvez, Verónica Madrid, José Gálvez, Pablo Gálvez, Teresa Madrid y mi pareja Juan Ávalos por guiarme y apoyarme en todas las decisiones que he tomado.

A mis amigos de la Universidad, Giovanna, José, Sergio, Sebastián y Camilo agradezco cada momento compartido, el apoyo moral y la amistad brindada. A mis amigos de Guacarhue, Oscar, Tamara, María José, Fernanda y Jennifer.

A todas las personas que contribuyeron en los diversos ámbitos de mi vida y durante el desarrollo de este trabajo.

RESUMEN

Durante los últimos siglos los RAEEs han estado sujetos a interés económico y ambiental debido a que comprenden reservas de metales atractivos como Cu, Au, Ag, Sn, Ni, Pb, Pd, Pt entre otros, producto de ello han surgido SS.GG de RAEEs y procesos de tratamiento para la extracción de su contenido metálico. Sin embargo, industrialmente se han empleado principalmente procesos pirometalúrgicos dejando de lado la vía hidrometalúrgica aún con las ventajas que esta supone.

Por consiguiente, debido a que los WMPPCB corresponden con la mayor concentración de metales atractivos económicamente y en el marco de la ley 20.920, el presente trabajo de título tiene como objetivo evaluar la prefactibilidad técnico-económica de la implementación de una planta de procesamiento hidrometalúrgico de WMPPCB en Chile mediante doble lixiviación ácida en sistema $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ y $\text{TU-Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{SO}_4$. Para ello, en este trabajo de memoria que corresponde a un estudio de ingeniería conceptual, se llevó a cabo la formulación de un proceso completo para la extracción de Cu, Au y Ag desde tarjetas de circuitos impresos de aparatos de telefonía móvil de desecho (WMPPCB). Se investigaron diversos procesos unitarios para el procesamiento de los RAEEs con lo cual se definió un diagrama de procesamiento y a partir de un balance másico se evaluó la selectividad y viabilidad del proceso propuesto mediante un análisis de prefactibilidad técnico-económico.

A partir de los resultados obtenidos, el proceso propuesto comprende procesos de molienda, desmontaje con MSA, deslaminación con DMSO, flotación de FRP, lixiviación LX1 con $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$, cementación de Cu con polvos de zinc, lixiviación LX2 con $\text{TU-Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{SO}_4$ y precipitación de Au – Ag con NaBH_4 . Donde a partir del tratamiento del 50% de los WMPPCB importados a Chile, con un flujo de alimentación a planta de 46,4 kg/h WMPPCB, el proceso propuesto logra extraer el 81,0%Cu, 75,7%Au y 33,6%Ag junto con recuperar el 67,2% de agua de procesos.

Con una inversión de US\$ 817.650, VAN de US\$ 1.509.738 para una tasa de oportunidad de 12%, TIR del 55,7%, RCB del 1,14% y PR de 1 año, el proceso propuesto comprende una alternativa para el tratamiento de WMPPCB factible técnica y económicamente siendo capaz de generar cemento de Cu y precipitados de Au - Ag como productos comercializables y sulfato de zinc heptahidratado como subproducto además de permitir la comercialización de epoxi y FRP. Se requiere, como recomendación para trabajos futuros, comprobar experimentalmente la efectividad del proceso propuesto y analizar la generación de subproductos a partir de la solución residual del proceso de desmontaje.

ABSTRACT

During the last centuries the WEEEs have been subject to economic and environmental interest because they comprise reserves of attractive metals such as Cu, Au, Ag, Sn, Ni, Pb, Pd, Pt among others, because of this have arisen WEEE management centers and treatment processes for the extraction of their metal content. However, industrially, pyrometallurgical processes have been used mainly, leaving aside the hydrometallurgical route even with the advantages that this entails.

Therefore, because the WMPPCB correspond to the highest concentration of economically attractive metals and within the framework of Law 20.920, this title paper aims to evaluate the technical-economic prefeasibility of the implementation of a WMPPCB hydrometallurgical processing plant in Chile by double acid leaching in $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ and $\text{TU-Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{SO}_4$ system. To do this, in this memory work that corresponds to a conceptual engineering study, the formulation of a complete process for the extraction of Cu, Au and Ag from waste mobile phone printed circuit boards (WMPPCB) was carried out. Various unitary processes for the processing of WEEE were investigated, with which a processing diagram was defined and from a mass balance the selectivity and viability of the proposed process was evaluated through a technical-economic prefeasibility analysis.

Based on the results obtained, the proposed process includes grinding processes, disassembly with MSA, delamination with DMSO, FRP flotation, LX1 leaching with $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$, cementing of Cu with zinc powders, LX2 leaching with $\text{TU-Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{SO}_4$ and precipitation of Au – Ag with NaBH_4 . Where from the treatment of 50% of the WMPPCB imported to Chile, with a feed flow to the plant of 46.4 kg/h WMPPCB, the proposed process manages to extract 87.8%Cu, 82.1%Au and 35.8%Ag along with recovering 67.4% of process water.

With an investment of US\$ 216.893, NPV of US\$ 6.970.854, IRR 834.8% for an opportunity rate of 12%, and CBR of 1.22%, the proposed process comprises an alternative for the treatment of WMPPCB technically and economically feasible being able to generate Cu cement and Au-Ag precipitates as marketable products and zinc sulfate heptahydrate as a by-product in addition to allowing the commercialization of epoxy resin and FRP.

It is required, as a recommendation for future work, to experimentally check the effectiveness of the proposed process and analyze the generation of by-products from the residual solution of the disassembly process.

TABLA DE CONTENIDOS

1. RESUMEN	3
2. ABSTRACT	4
3. TABLA DE CONTENIDOS	5
Índice de Figuras.....	6
Índice de Tablas.....	7
4. CAPITULO I: INTRODUCCIÓN.....	8
Definición del problema.....	10
Posible solución	12
5. CAPITULO II: ANTECEDENTES Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA.....	14
2.1 Lixiviación ácida de Cu con $H_2SO_4 - H_2O_2$	18
2.1.1 Degradación del H_2O_2	20
2.2 Lixiviación ácida de oro y plata con tiourea – ión férrico.....	22
2.3 Proceso de doble lixiviación	25
6. CAPITULO III: METODOLOGÍA DE TRABAJO	27
7. CAPITULO IV: DESARROLLO DEL ESTUDIO	30
4.1 Composición de los WMPPCB	30
4.2Procesos para el tratamiento de WMPPCB	34
4.2.1 Desmantelamiento y clasificación.....	34
4.2.2 Pretratamiento.....	36
4.2.3 Purificación y recuperación de metales desde el PLS	42
4.3 Diagrama de bloques preliminar	46
4.4Balance másico.....	56
4.4.1Flujo de alimentación	56
4.4.2Balance por proceso	59
4.4.3 Tratamiento de sólidos y soluciones residuales.....	73
4.5 Diagrama de flujo del proceso completo.....	74
8. CAPITULO V: EVALUACIÓN ECONOMICA	76
5.1 Equipos requeridos	76
5.2 Requerimientos de materiales, agua y reactivos	80
5.3 Valor de los productos y subproductos.....	83
5.4 Tratamiento de sólidos y soluciones residuales.....	87
5.5 Indicadores económicos.....	88

9. CAPITULO VI:	CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES.....	92
10. CAPITULO VII:	REFERENCIAS.....	93
11. CAPITULO VIII:	ANEXOS.....	105
ANEXO A:		105

Índice de Figuras

Figura 1: Efecto del ión férrico sobre la descomposición del peróxido de hidrógeno. [42]	22
Figura 2: Diagrama del proceso del proceso de doble lixiviación. LX1: $H_2SO_4-H_2O_2$. LX2: $TU-Fe^{3+}-H_2SO_4$	26
Figura 3: Comparación de la composición de los aparatos de telefonía móvil. a), b) y c) muestran los materiales que componen los celulares para las muestras de 1998, 2003 [48] y 1999-2003 [49], d), e) y f) muestran adicionalmente la composición de los 5 elementos mayoritarios para la muestra correspondiente.	30
Figura 4: Límites de composición porcentual de aparatos de telefonía móvil (MP) determinados a partir de los estudios de Wu [48] y Huisman [49].	31
Figura 5: Composición de los tipos de plásticos presentes en IT (computadoras, celulares, impresoras, etc). PC: policarbonato, PA: nylon poliamida, ABS: acrilonitrilo-butadieno-estireno, PMMA: polimetilmetacrilato, HIPS: poliestireno de alto impacto [50]	32
Figura 6: Diagrama de gestión de RAEEs dentro de un SSGG. [54]	35
Figura 7: Aparato de telefonía móvil desmantelado en sus unidades básicas. a) Carcasa, b) PCB, c) pantalla, d) teclado, e) batería. [55].....	35
Figura 8: Estructura típica de diferentes tipos de PCB. e) estructura de MPPCB [15]	36
Figura 9: WPCB de computador a) antes y b) después del desmontaje de los EC. [56]	37
Figura 10: Diagrama de bloques preliminar para el procesamiento de WMPPCB.....	47
Figura 11: Desmontaje químico del WMPPCB con CH_4SO_3 y H_2O_2	48
Figura 12: Reducción de tamaño del WPCB.....	49
Figura 13: Deslaminación de la MPPCB con DMSO.....	50
Figura 14: Flotación de FRP. Colas conteniendo las placas metálicas.....	50
Figura 15: Proceso LX1, lixiviación con H_2SO_4 y H_2O_2 para extraer Cu	52
Figura 16: Cementación de Cu con polvos de Zn.....	53
Figura 17: Precipitación de $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ desde la solución residual de Cementación de Cu.....	54
Figura 18: Molienda del residuo sólido de la LX1.....	54
Figura 19: Proceso de LX2 con H_2SO_4 , $SC(NH_2)_2$ y Fe^{3+} para extraer Au y Ag.....	55
Figura 20: Precipitación de Au y Ag con $NaBH_4$	56
Figura 21: Evolución de la importación anual de teléfonos celulares a Chile desde el año 2000. Cifras del Banco Central de Chile [82].....	57
Figura 22: Balance másico del proceso Desmontaje con MSA.....	60
Figura 23: Balance másico del proceso de Molienda 4 mm	61
Figura 24: Balance másico del proceso de Deslaminación con DMSO	62
Figura 25: Balance másico del proceso de Flotación FRP.....	64
Figura 26: Balance másico proceso Molienda 2 mm.....	65
Figura 27: Balance másico del proceso de Lixiviación LX1	67
Figura 28: Balance másico del proceso de Cementación de Cu y precipitación de sulfato de zinc heptahidratado	69
Figura 29: Molienda del residuo sólido, 0.3 mm	70
Figura 30: Balance másico del proceso de Lixiviación LX1	71
Figura 31: Balance proceso de precipitación Au y Ag	72
Figura 32: Sólidos residuales del proceso propuesto.....	73

Figura 33: Soluciones residuales del proceso propuesto.....	73
Figura 34: Diagrama de flujo del proceso completo para el tratamiento de WMPPCB.....	75
Figura 35: Gráfico variación de la tarifa de compra de precipitado de Cu establecida por ENAMI [108].....	83
Figura 36: Gráfico variación mensual del precio del Oro y la Plata. Cochilco [109].....	85
Figura 37: Gráfico Influencia del tonelaje de alimentación sobre el VAN y TIR del proceso propuesto ¡Error! Marcador no definido.	

Índice de Tablas

Tabla 1: Composición en peso de metales de distintos PCB. [4]	9
Tabla 2: Comparación de varios métodos de lixiviación utilizados para la recuperación de metales desde WPCB. [4] [15] [23] [24] [25] [26] [27]	15
Tabla 3: Potenciales oxidantes y ejemplos de lixiviación han sido empleados	16
Tabla 4: Resultados experimentales de Birloaga [39] sobre el efecto de la concentración de ácido sulfúrico (A), volumen de peróxido de hidrógeno (B) y Temperatura (C) sobre la extracción de metales desde PCB de computadoras de desecho.	19
Tabla 5: Resultados experimentales de Birloaga [41] sobre la lixiviación en tres pasos con 2M H ₂ SO ₄ y 5% H ₂ O ₂	20
Tabla 6: Velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno con la temperatura. [13].....	21
Tabla 7: Efecto de ciertos iones metálicos en la degradación del H ₂ O ₂ . [13].....	21
Tabla 8: Concentraciones metálicas en solución luego de cada paso de lixiviación con TU-Fe ³⁺ [41]	24
Tabla 9: Resultados experimentales de la doble lixiviación de WPCB de computadoras. LX1: H ₂ SO ₄ - H ₂ O ₂ . LX2: TU - Fe ³⁺	25
Tabla 10: Porcentaje de los metales presentes en MPPCB. [47]	32
Tabla 11: Composición porcentual de MPPCB, contenido metálico y no metálico.	33
Tabla 12: Métodos Físicos de enriquecimiento. [62].....	38
Tabla 13: Concentración de elementos metálicos por fracción de tamaño de partícula [63].....	39
Tabla 14: Concentración de elementos metálicos y FNM por fracción de tamaño partícula. [59]	39
Tabla 15: Composición porcentual de la fracción metálica y no metálica de MPPCB para las fracciones de tamaño F1 (<0.3 mm), F2 (0.3–0.85 mm) y F3 (0.85-1.15 mm), determinado a partir de [59]......	40
Tabla 16: Composición del cemento de Cu obtenido de la cementación con polvos de Zn. [71]	43
Tabla 17: Resultados del análisis AAS de la solución residual obtenida del proceso de cementación	43
Tabla 18: Estimación del Flujo de WMPPCB a procesar en la Planta de Tratamiento	58
Tabla 19: Flujo de alimentación a planta.....	59
Tabla 20: Determinación del número de celdas por banco.....	63
Tabla 21: Contenido metálico extraído en 2 pasos de lixiviación LX1	66
Tabla 22: Equipos requeridos para cada proceso empleado para el tratamiento de WMPPCB	76
Tabla 23: Requerimiento de agua para el proceso	81
Tabla 24: Requerimiento de reactivos para el proceso. [96] - [97]	82
Tabla 25: Castigos por impurezas para minerales y productos de fundición publicados por ENAMI. Junio 2022 [108]	84
Tabla 26: Costos para el tratamiento de sólidos y soluciones residuales del proceso	87
Tabla 27: Flujo económico para el proceso propuesto. US\$	89
Tabla 28: Valor actual neto calculado para tasas de oportunidad del 8%, 12% y 17%.....	90
Tabla 29: Tasa interna de retorno calculada	90
Tabla 30: Relación costo – beneficio calculada.....	90
Tabla 31: Composición elemental de los aparatos de telefonía móvil en base a los estudios de Wu [48] y Huisman [49]......	105
Tabla 32: Estimación de teléfonos celulares dispuestos anualmente para su reciclaje.	106

CAPITULO I: INTRODUCCIÓN

La generación de aparatos eléctricos y electrónicos (AEEs) se ha visto incrementada considerablemente debido al desarrollo de nuevas tecnologías, el crecimiento demográfico, y el aumento en la velocidad de consumo, que acompañadas de una sociedad de consumo no sustentable y la obsolescencia programada de los AEEs ocasionan la generación de altas cantidades de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEEs). El año 2016 la generación mundial de RAEEs alcanzó un valor de 44.7 millones de toneladas, es decir, que en promedio un habitante desecha 6.1 kg de RAEEs con potencial de ser reacondicionados, reparados, reciclados, tratados, incinerados o manejados de cualquier otra forma, del total sólo se recolectó el 20% [1]. Durante el 2019 la generación mundial de RAEEs alcanzó un total de 53.6 millones de toneladas de las cuales se recolectó el 17.4% [2]. Respecto a estas cifras se proyectan aumentos del 3-4% anual en la generación mundial de RAEEs, estimando un valor de 74 millones de toneladas para 2030.

Según el Global E-Waste Monitor 2020 [2], durante el año 2019 en Sudamérica se dispusieron en el mercado 4765 kt de AEEs (11.2 kg per cápita) y se generaron 3854 kt de RAEEs (9.1 kg per cápita) de los cuales sólo se recolectó el 1% y donde además se proyectan aumentos del 5% anual en la generación de RAEEs. Dentro de Sudamérica, Chile se posicionó como el mayor productor de RAEEs per cápita con 186 kt generadas en 2019 (9.9 kg per cápita) de los cuales sólo se recolectó el 3%, y con 239 kt de AEEs (12.7 kg per cápita) dispuestos en el mercado. Junto con el desarrollo tecnológico, estas cifras alarmantes seguirán creciendo y es necesario hacerse responsables de estos residuos y con ello del daño ambiental que provocan.

Los RAEEs, conformados por una mezcla compleja de metales, cerámicos y polímeros, y cuya composición varía en el tiempo, se clasifican en 11 categorías; grandes y pequeños electrodomésticos que corresponden a electrodomésticos de venta masiva utilizados tanto en hogares como oficinas, industrias y entes gubernamentales, equipos de informática y telecomunicaciones, aparatos electrónicos de consumo que corresponden a aparatos utilizados para reproducir sonido o imágenes, aparatos de iluminación, herramientas eléctricas que son utilizadas en el hogar y trabajo (excepto las industriales de gran envergadura que permanecen fijas), juguetes y equipos deportivos o de esparcimiento, aparatos de uso médico, instrumentos de vigilancia y control, máquinas expendedoras de diversos artículos, y pilas y baterías. [3]

Entre éstos 11 grupos, los equipos de informática y telecomunicaciones representan el segundo mayor volumen y peso de los RAEEs (luego de los grandes electrodomésticos), y entre ellos los aparatos de telefonía móvil o celulares son los que contienen mayor concentración de metales atractivos como el cobre (Cu), oro (Au), plata (Ag), estaño (Sn), níquel (Ni), hierro (Fe), paladio (Pd), platino (Pt), entre otros [4] y por ende presentan el mayor interés económico. Estos metales se encuentran en mayor cantidad en ciertos componentes de los aparatos de telefonía móvil, entre ellos las tarjetas de circuitos impresos (TCI o PCB - printed circuit boards) y los procesadores de pines son los que concentran la mayor cantidad de elementos y estos últimos corresponden con una mayor proporción de ingresos por componente [5]. Las PCB corresponden a una pieza de mayor tamaño que los procesadores de pines y que a su vez contienen a estos últimos, un estudio comparativo [4] de la composición metálica de distintos tipos de PCB de diversos autores evidenció la mayor cantidad de ciertos metales como Cu, Fe, Al, Sn, Au, Ag, Pt, Pd entre otros como se muestra en la Tabla 1.

Tabla 1: Composición en peso de metales de distintos PCB. [4]

% p/p	Referencias del estudio								
	R1	R2-3-4	R5	R6-7	R8	R9-10	R11	R12	R13
Cu %	23.73	23.47	20	20	26.8	10	15.6	22	17.85
Al %	4.7	1.33	5	2	1.9	7	-	-	4.78
Pb %	4.48	0.99	1.5	2	-	1.2	1.35	1.55	4.19
Zn %	0.75	1.51	-	1	1.5	1.6	0.16	-	2.17
Ni %	3.32	2.35	1	2	0.47	0.85	0.28	0.32	1.63
Fe %	7.47	1.22	7	8	5.3	12	1.4	3.6	2
Sn %	3.65	1.54	-	4	1	-	3.24	2.6	5.28
Sb %	1.82	-	-	0.4	0.06	-	-	-	-
Au ppm	800	570	250	1000	80	280	420	350	350
Pt ppm	-	30	-	-	-	-	-	-	4.6
Ag ppm	800	3301	1000	2000	3300	110	1240	-	1300
Pd ppm	210	294	110	50	-	-	10	-	250
Total %	50	33	35	40	40	21	22	30	38

Al realizar un cálculo simple a partir de la tabla anterior, con un promedio para cada composición metálica, una tonelada de mix de PCB contiene aprox. 19939 kg de Cu, 5332 kg de Fe, 456 g de Au, 1631 g de Ag, entre otros. Yu y Ju [6] han afirmado que, si todos los

residuos de teléfonos móviles generados en 2008 se reciclaran, se recuperarían más de 1250 t de Cu, 480 t Fe, 13 ton Ag, 3 t Au y 2 t Pd y donde además la utilización de materiales reciclados en lugar de vírgenes representa ahorros de energía considerables como lo son un 85% de ahorro energético para el caso del cobre y 74% para el hierro y acero.

Definición del problema

Los RAEEs han sido dispuestos desde sus inicios en vertederos para su disposición final o quema no controlada, con lo cual metales tóxicos y/o peligrosos como Pb, Cd, Hg, As, Ni y Cr [6] entre otras sustancias tóxicas son emitidas al ambiente generando tanto riesgos para la salud humana como riesgos medioambientales producto de la lixiviación de estos residuos, y además perdiendo recursos que pueden ser reutilizados y/o recuperados. [3]

Para llevar a cabo una correcta gestión de los RAEEs son de gran ayuda un marco normativo de las leyes de residuos peligrosos que apunte a controlar y fiscalizar por parte del estado la trazabilidad de los residuos peligrosos, y un marco regulatorio de los RAEEs que apunte a maximizar el re-uso, re-manufactura y reciclado de materias primas. En Chile, durante el año 2016 se promulgó la ley 20.920 que establece el marco para la gestión de residuos, la responsabilidad extendida del productor (REP) y fomento al reciclaje, donde la REP obliga a los productores a organizar y financiar la gestión de los residuos derivados de los productos que colocan en el mercado [7] y para lo cual actualmente se está trabajando en el decreto supremo que fije las metas de recolección y valorización de los RAEEs con el cual los productores se verán obligados a recolectar cierto porcentaje de RAEEs generados.

Actualmente en Chile existen seis centros de gestión de RAEEs: CHILERECICLA, DEGRAF, MIDAS, RECYCLA, VOLTA y Fundación Chilenter [8] dedicados a la recolección, reacondicionamiento o desmantelamiento de equipos, separación de componentes, clasificación de partes y piezas, y disposición final en rellenos de seguridad. También los centros de gestión de RAEEs (SSGG) se especializan en la comercialización de los componentes hacia países como China, Alemania o Bélgica donde son procesados por vías pirometalúrgicas. Actualmente, entre los SSGG de RAEEs en Chile, MIDAS corresponde al único centro que procesa las piezas desmontadas y/o clasificadas en hornos para fusión de

metales no ferrosos (Cu, latón y Al) y además presenta la mayor capacidad de procesamiento con 6000 ton/año [9].

Los procesos pirometalúrgicos para la recuperación de metales desde los RAEEs han sido usados tradicionalmente, existiendo actualmente empresas como Xstracta en Canadá, UMICORE en Bélgica, Aurubis en Alemania, Boliden en Suecia y DOWA en Japón [10] que han podido superar las limitantes del proceso en cuando a los elevados costos de inversión ligados a la fundición y refinación. No obstante, estos procesos contribuyen considerablemente a la contaminación pudiendo además generar efectos negativos para la salud humana ya que durante el proceso se emiten diversos contaminantes como óxidos de nitrógeno, monóxido de carbono, compuestos metálicos y de carbono orgánico, contaminantes orgánicos y polvos. Entre ellos las dioxinas y furanos, producto de la combustión incompleta en presencia de compuestos orgánicos principalmente aceites dieléctricos, plásticos (cerca de un 42,6% en los MPPCB [11]) y compuestos de cloro y que se ve catalizada por la presencia de Cu o Fe, corresponden con el mayor riesgo ambiental siendo fácilmente absorbidos en la materia sólida y contaminando aguas superficiales y de procesos por medio de los sólidos en suspensión [3]. La alta generación de contaminantes, sumada a las altas temperaturas requeridas que conllevan un alto consumo energético y altos costos de procesamiento hacen cada vez menos favorable el tratamiento de RAEEs por vías pirometalúrgicas.

Por su parte los procesos hidrometalúrgicos comprenden una alternativa viable para el procesamiento de los RAEEs presentando ventajas considerables respecto a los procesos pirometalúrgicos. Los estudios de Fernández [3] determinaron ventajas en cuanto a una menor contaminación (procesos pirometalúrgicos producen grandes cantidades de gases tóxicos como el óxido de nitrógeno, dioxinas y furanos), menor consumo energético (procesos pirometalúrgicos requieren altas temperaturas alrededor de los 1200°C), mayor flexibilidad y menor costo tanto en tratamiento de mix de plaquetas, teléfonos celulares, LCD o baterías como en la producción de subproductos, factibilidad del tratamiento de tierras raras, entre otros. De esta forma, la utilización de soluciones lixiviantes y oxidantes altamente agresivos ha sido empleada continuamente para mejorar la cinética de disolución de diversos elementos para la extracción de metales desde RAEEs, considerando que se desean recuperar metales valiosos que se encuentran en forma pura o aleada en conjunto con otros materiales. Es debido al consecuente impacto ambiental y humano de estas soluciones, principalmente generados por la contaminación por metales pesados, metaloides e hidrocarburos provenientes de efluentes sólidos y líquidos y la

acidificación de los suelos, que actualmente se están buscando soluciones lixiviantes y/o agentes oxidantes medioambientalmente amigables que reduzcan estas problemáticas.

Posible solución

Debido a que los metales presentes en las PCB se encuentran en forma pura o aleaciones, es necesario emplear una lixiviación oxidante para lograr la efectiva extracción de los metales de interés [12]. Respecto a ello el peróxido de hidrógeno (H_2O_2) es considerado un oxidante sumamente fuerte con un Eh de 1.7 V, que se descompone lentamente a temperatura ambiente en oxígeno y agua según la reacción (1 con $\Delta H^0 = -196,4 \text{ kJ}$, de esta forma, el H_2O_2 es considerado termodinámicamente inestable por lo cual es sumamente importante mantener un buen control de la temperatura al estar trabajando con él o bien ayudarse con un estabilizador. A 25°C el peróxido de hidrógeno puro con 10% H_2O es muy estable con pérdidas del 1% anual, pero trazas de ciertos contaminantes como Al, Cr, Cu, Fe, Sn, Zn catalizan considerablemente la descomposición como se muestra en la Tabla 7 [13].



Las soluciones de peróxido de hidrógeno son más estables en medio ácido que en medio alcalino, debido a que el H_2O_2 es un ácido débil que se disocia según la reacción (2 con $K_{298 \text{ K}}$ del orden de 10^{-12} , y por ende un ambiente ácido disminuye la concentración del OOH^- involucrado en la aceleración de la descomposición del peróxido [13], así un ambiente ácido es considerado propicio para mantener todos los elementos en solución cuando se utiliza peróxido de hidrógeno como oxidante. El ácido sulfúrico, como medio ácido de disolución, supone como ventajas un menor costo al ser un subproducto de las fundiciones, y un menor poder contaminante ya que se encuentra naturalmente en el medio ambiente en forma disociada principalmente debido a la hidrólisis de óxidos de azufre y además no se acumula a lo largo de las cadenas alimenticias [14].

Respecto a la extracción de metales preciosos y como alternativa a la cianuración del oro, han surgido diversas alternativas como haluros, tiosulfatos y tiourea, entre las cuales la lixiviación ácida con tiourea (TU) e ión férrico como agente oxidante puede considerarse un método adecuado debido a su rápida cinética de reacción con oro y plata, menor toxicidad y menor costo económico y ambiental comparado con el cianuro.

De esta forma, la lixiviación ácida con un oxidante medioambientalmente amigable como es el peróxido de hidrógeno podría ser una alternativa viable para la recuperación de cobre desde PCB, y a su vez la lixiviación de las PCB en medio tiourea con ión férrico como oxidante podría lograr extraer metales preciosos como oro y plata. Por ende, en este trabajo de memoria de título se evaluará la prefactibilidad técnico-económica de la vía de procesamiento hidrometalúrgico de WMPPCB (Waste printed circuit board for mobile phones) teniendo como proceso principal la doble lixiviación ácida en medio H_2SO_4 : primera lixiviación con H_2O_2 como oxidante para la extracción de Cu, Fe, Zn, Ni y Sn, y posterior lixiviación del residuo sólido con tiourea e ión férrico como oxidante para la extracción de Au y Ag.

Para ello este trabajo de memoria, que corresponde a un estudio de ingeniería conceptual, requerirá de la investigación de diversos procesos unitarios para el procesamiento de los RAEEs para definir un diagrama de procesamiento y realizar un balance másico mediante planilla excel para posteriormente evaluar la selectividad y viabilidad del proceso proyectado mediante un análisis de prefactibilidad técnico-económico, aportando con ello al desarrollo tecnológico sostenible de la hidrometalurgia en la minería urbana.

Hipótesis: ¿Es factible establecer en Chile una planta de procesamiento hidrometalúrgico de tarjetas de circuito impreso de celulares de desecho, mediante doble lixiviación ácida en sistema H_2O_2 - H_2SO_4 y Tiourea- Fe^{3+} - H_2SO_4 , que permita recuperar sobre el 90% del Cu, Au y Ag?

Objetivo General: Evaluar la prefactibilidad técnico-económica de la implementación de una planta de procesamiento hidrometalúrgico de tarjetas de circuito impreso de celulares de desecho en Chile.

Objetivos Específicos

- Analizar las condiciones y requerimientos iniciales para el procesamiento de WMPPCB mediante una investigación bibliográfica de la composición y procesos secuenciales para el tratamiento de estas mediante doble lixiviación con H_2O_2 - H_2SO_4 y Tiourea- Fe^{3+} - H_2SO_4 .
- Establecer y evaluar un diagrama de procesamiento factible para la extracción de Cu, Au y Ag desde WMPPCB mediante balance másico.
- Realizar un análisis económico de la implementación del proceso propuesto para el tratamiento hidrometalúrgico de WMPPCB en Chile.

CAPITULO II: ANTECEDENTES Y REVISIÓN BIBLIOGRÁFICA

Los procesos hidrometalúrgicos para la extracción del contenido metálico desde WPCB se basan en la disolución de los componentes metálicos y posterior purificación a partir de las soluciones obtenidas.

Varios métodos de lixiviación y purificación utilizados para la recuperación de metales desde WPCB se comparan en la Tabla 2 respecto a los factores determinantes para decidir el proceso a emplear como la factibilidad económica, ambiental y técnica. Donde se pronostica que con el desarrollo tecnológico y los requisitos ambientales crecientes en la minería urbana (donde en la mayoría de los países en desarrollo la legislación de los RAEEs se vuelve cada vez más sólida), los factores de toxicidad y seguridad serán claves para dar prioridad a las futuras investigaciones y los métodos tradicionales quedarán fuera. [15]

Como la mayoría de los metales base, excepto el Cu, se pueden lixiviar en un ambiente ácido sin adición de oxidante, la lixiviación de éstos pasa a ser solucionada por la presencia de un ambiente ácido. Pero el Cu y los metales preciosos sólo pueden ser lixiviados en presencia de un agente oxidante, en la Tabla 3 se muestran algunos oxidantes comunes que han sido sujetos a análisis y pueden ser utilizados en investigaciones futuras para la extracción de Cu y metales preciosos desde WPCB.

Entre los agentes oxidantes la utilización de O_2 /aire limita la eficiencia de lixiviación debido a que presenta una baja solubilidad en agua (8 ppm O_2 en aire a 25°C). [16] [17] [18]

El H_2O_2 ha sido estudiado ampliamente para el tratamiento de WPCB [19] - [20] ya que presenta un alto potencial redox (1.76 V), no inserta impurezas en el sistema y adicionalmente es considerado uno de los oxidantes más ecológicos ya que se descompone en oxígeno y agua. Sin embargo, la presencia de Fe^{3+} y Cu^{2+} catalizan su descomposición y por ende no es reciclable lo cual lo podría convertir en un oxidante bastante caro.

El I_2 ha mostrado en el sistema I_2/I^- una buena capacidad lixiviante ya que el yoduro tiene la capacidad de formar complejos con metales, donde particularmente forma un complejo estable con Au [21] [22] que es considerado menos tóxico y corrosivo que el formado por otros halógenos, correspondiendo con ello a ser un buen candidato para investigaciones futuras.

Tabla 2: Comparación de varios métodos de lixiviación utilizados para la recuperación de metales desde WPCB. [4] [15] [23] [24] [25] [26] [27]

Método de lixiviación	Impacto medioambiental		Viabilidad económica						nivel de investigación
	Toxicidad	Seguridad	Velocidad de lixiviación	Selectividad	Reciclabilidad de reactivos	Costo de reactivos	Corrosión	Inversión especial	
Agua regia	media	baja	muy alta	baja	baja	bajo	alta	equipamiento anticorrosivo	bajo
Cianuro	alta	baja	media	alta	alta	medio	baja	eliminación de aguas residuales	bajo
Tiourea - medio ácido	baja	media	muy alta	media	baja	medio	equitativa	sin especificación	alto
Tiosulfato	baja	alta	media	media	media	medio	baja	sin especificación	alto
Tiocianato	media	baja	alta	media	media	medio	equitativa	sin especificación	bajo
Cl ₂ /Cl ⁻	media	baja	alta	baja	baja	bajo	alta	equipamiento anticorrosivo	bajo
Br ₂ /Br ⁻	media	baja	alta	baja	baja	medio	media	sin especificación	bajo
I ₂ /I ⁻	no tóxico	alta	alta	alta	media	medio	baja	sin especificación	bajo
NH ₃ /NH ₄ ⁺	media	baja	alta	alta	media	bajo	sin inf.	sistema de absorción	medio
EDTA	no tóxico	alta	muy alta	media	alta	alto	baja	sin especificación	bajo
Líquido iónico	baja	alta	media	sin inf.	sin inf.	alto	baja	sin especificación	bajo
Tecnología supercrítica	no tóxico	alta	alta	sin inf.	sin inf.	bajo	sin inf.	reactor de alta presión	bajo
Glicina	no tóxico	alta	alta (Cu)	alta	alta	alto	baja	no requiere	nulo

Tabla 3: Potenciales oxidantes y ejemplos de lixiviación han sido empleados

Oxidante		Eh [V]	Tipo de Lixiviación	Referencia
O ₂ /aire	O ₂ /H ₂ O	1.23	LX de halita	Liu et al. [16], Yazici et al. [17],
	O ₂ /OH ⁻	0.4	LX NH ₃ /NH ₄ ⁺	Deveci et al. [18]
H ₂ O ₂	H ₂ O ₂ /H ₂ O	1.76	LX ácida, LX tiosulfato, LX halita, LX NH ₃ /NH ₄ ⁺ , LX líquido iónico, LX supercrítica	Calgaro et al. [19], Huang et al. [28], Kumar et al. [29], Melo et al. [30], Sahin et al. [31], Xiao et al. [20]
ClO ⁻	ClO ⁻ /Cl ⁻	0.89	LX de halita	Behnamfard et al. [32]
Cl ₂	Cl ₂ /Cl ⁻	1.4	LX de halita	Kim et al. [33]
Cu ²⁺	Cu ²⁺ /Cu	0.34	LX ácida, LX tiosulfato, LX halita, LX NH ₃ /NH ₄ ⁺	Lim et al. [34], Tripathi et al. [35], Yazici et al. [36] [17]
	Cu ²⁺ /Cu ⁺	0.16		
	Cu ²⁺ /CuCl	0.56		
	Cu ²⁺ /CuBr	0.65		
	Cu ²⁺ /CuI	0.86		
	Cu ²⁺ /Cu(CN) ₂ ⁻	1.12		
I ₂	I ₂ /I ⁻	0.62	LX de halita, LX supercrítica	Liu et al. [21], Xiu et al. [22]
Fe ³⁺	Fe ³⁺ /Fe ²⁺	0.77	LX ácida	Yazici et al. [37]
Fe(CN) ₆ ³⁻	Fe(CN) ₆ ³⁻ /Fe(CN) ₆ ⁴⁻	0.36	LX cianurada	Xie et al. [38]

El Fe³⁺ como oxidante puede ser utilizado en la forma Fe₂(SO₄)₃ en un ambiente ácido [37]. El Fe(CN)₆³⁻ ha sido señalado por Xie et al. [38] como potencial sustituto del ambiente alcalino para la extracción de Au y Ag, y el cual también se encuentra sujeto a investigaciones futuras.

Teniendo en cuenta la compleja composición metálica de WPCB y considerando que la selectividad de un método de lixiviación implica más procesos de purificación aguas abajo, Li et al. [15] señalan que es aconsejable lixiviar metales básicos y preciosos por separado en dos etapas respectivamente.

Por tanto, debido a que los metales presentes en las PCB se encuentran en forma pura o aleaciones, es necesario emplear una lixiviación oxidante para lograr la efectiva extracción de los metales de interés [12]. Respecto a ello el peróxido de hidrógeno es un buen candidato, comparado con los otros oxidantes de la Tabla 3, ya que además de contar con un alto nivel de

investigación es considerado un oxidante sumamente fuerte con un Eh de 1.7 V, que se descompone lentamente a temperatura ambiente en oxígeno y agua según la reacción $H_2O_2 \rightarrow H_2O + \frac{1}{2}O_2$ con un ΔH^0 igual a -196.4 kJ, es considerado termodinámicamente inestable por lo cual es sumamente importante mantener un buen control de la temperatura al estar trabajando con él o bien ayudarse con un estabilizador. A 25°C el peróxido de hidrógeno puro con 10% H_2O es muy estable con pérdidas del 1% anual, pero trazas de ciertos contaminantes como Al, Cr, Cu, Fe, Sn, Zn catalizan considerablemente la descomposición [13].

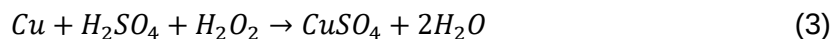
Ahora bien las soluciones de peróxido de hidrógeno son más estables en medio ácido que en medio alcalino, debido a que el H_2O_2 es un ácido débil que se disocia según la reacción (2 con $K_{298\text{ K}}$ del orden de 10^{-12} , y por ende un ambiente ácido disminuye la concentración del OOH^- involucrado en la aceleración de la descomposición del peróxido [13], así un ambiente ácido es considerado propicio para mantener todos los elementos en solución cuando se utiliza peróxido de hidrógeno como oxidante. El ácido sulfúrico, como medio ácido de disolución, supone como ventajas un menor costo al ser un subproducto de las fundiciones, y un menor poder contaminante en comparación con otros ácidos como ácido clorhídrico y además no se acumula a lo largo de las cadenas alimenticias [14].

Por otra parte para extraer el oro, y como alternativa al uso del reactivo cianuro han surgido diversas alternativas como haluros, tiosulfatos y tiourea tal como se muestra en la Tabla 2, entre las cuales la lixiviación ácida con tiourea (TU) e ión férrico como agente oxidante puede considerarse un método adecuado debido a su rápida cinética de reacción con oro y plata, menor toxicidad y menor costo económico y ambiental comparado con el cianuro.

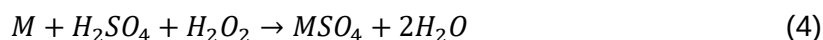
De esta forma la lixiviación ácida con un oxidante medioambientalmente amigable como es el peróxido de hidrógeno podría ser una alternativa viable para la recuperación de Cobre desde PCB, y a su vez la lixiviación de las PCB en medio tiourea con ión férrico como oxidante podría lograr extraer metales preciosos como oro y plata.

2.1 Lixiviación ácida de Cu con $H_2SO_4 - H_2O_2$

El proceso de lixiviación de cobre en medio H_2SO_4 con H_2O_2 como oxidante se da según la reacción (3 con $\Delta H^0 = -339.79$ kJ, $\Delta G^0 = -324.73$ kJ y $K = 7.87 \times 10^{56}$.



Además, durante la lixiviación de Cobre se lleva a cabo la oxidación de otros metales como Zn, Sn, Fe y Ni [39] según la reacción (4 para el metal "M")



Dentro de los procesos de extracción del cobre desde PCB por medio de lixiviación con H_2SO_4 y H_2O_2 Chaverra [12], mediante un diseño factorial fraccionado 2_{IV}^{4-1} (4 factores: concentración de H_2SO_4 , volumen de H_2O_2 , cantidad de sólidos y velocidad de agitación; 3 niveles: alto, medio y bajo) de primer orden, evidenció que factores como la concentración de ácido sulfúrico, volumen de peróxido de hidrógeno y cantidad de sólidos tienen efecto significativo sobre la extracción de cobre, no así la agitación. Mediante estudios posteriores Yang [40] confirmó experimentalmente el trabajo de Chaverra, y adicionalmente logró determinar que la temperatura no tiene efecto significativo sobre la tasa de extracción del Cu y respecto a los mecanismos de reacción señaló que el oxígeno producido por la descomposición del H_2O_2 reacciona con el cobre metálico formando sulfato cúprico, y por ende fue concluyente que el aumento de las concentraciones de ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno provocaron un aumento en la recuperación de cobre esperando que esta recuperación se mantuviese constante (82%) sobre 10 ml de H_2O_2 agregado.

Los estudios de Birloaga [39] sobre PCB de computadoras de desecho, señalaron como se muestra en la Tabla 4, que la concentración de H_2SO_4 tiene un efecto positivo sobre la extracción de Cu, Sn y Zn (permitiendo aumentar la extracción en un 11,84% Cu, 9,10% Sn y 17,74% Zn) y un efecto negativo en la extracción de Fe (resultando en una disminución de un 2,82% Fe), el volumen de H_2O_2 tiene un efecto positivo en la disolución de Fe y Sn (obteniendo aumentos de un 11,31% Fe y 12,5% Sn) y un efecto negativo en la extracción de Cu y Zn (resultando en una disminución del 5,46% Cu y 15,06% Zn). El aumento de la temperatura tiene un efecto negativo en la extracción de Cu y Zn (con una disminución del 30,98% Cu y

42,75% Zn) probablemente debido a la degradación del H_2O_2 , y un efecto positivo en la disolución de Fe y Sn (con aumentos de un 0,86% Fe y 22,28% Sn).

Tabla 4: Resultados experimentales de Birloaga [39] sobre el efecto de la concentración de ácido sulfúrico (A), volumen de peróxido de hidrógeno (B) y Temperatura (C) sobre la extracción de metales desde PCB de computadoras de desecho.

Prueba	A [M]	B [ml]	C [°C]	Extracción [%]		
				Cu	Fe	Zn
1	1	10	30	49,20	8,74	62,37
a	2	10	30	61,04	5,92	80,11
b	1	20	30	43,74	20,05	47,31
ab	2	20	30	76,12	6,18	99,46
c	1	10	50	18,22	9,60	19,62
ac	2	10	50	35,20	9,80	36,56
abc	2	20	50	46,25	5,65	51,08

Los resultados más prometedores para la lixiviación ácida con H_2SO_4 y H_2O_2 como oxidante corresponden a:

- Para Chaverra [12] las mayores extracciones de cobre fueron obtenidas al lixiviar una fracción de 0.3-0.85 mm con un total de 8 gr de muestra en 100 ml de solución (80 kg/m^3), una concentración 2.32 M de H_2SO_4 y 18 ml de H_2O_2 con excesos del 150% y 275% respectivamente, obtenido recuperaciones del 87.0% y 95.2% Cu a tiempos de lixiviación de 30 y 60 minutos respectivamente.
- Para una muestra con contenido de cobre inicial del 25,3% Cu, Yang [40] obtuvo la mayor recuperación (96% Cu) al llevar a cabo una lixiviación de 5 etapas con relación S/L de 1/10, 100 ml de solución conteniendo 15% wt (15% en peso) de H_2SO_4 y 10 ml de H_2O_2 y 3 horas a 23°C.
- Birloaga [39] obtuvo las mayores extracciones de Cu (R_{Cu} 90%) al realizar una lixiviación oxidativa en dos etapas, empleando 100 ml de una solución 2M H_2SO_4 , 20 ml H_2O_2 (30% wt), razón S/L 1/10 y tamaño de partícula <2mm a 30°C durante 3 h. Donde además observó un efecto negativo en la velocidad de agitación (300 rpm como óptimo) tras lo cual señaló esto podría deberse a la degradación del peróxido de hidrógeno. En estudios

posteriores [41] determina las condiciones óptimas para la extracción de Cu (R_{Cu} 97,5%), con una lixiviación de 3 etapas (77,41% en el primer paso, 14-19% en el segundo paso y 1,5-2,5% en el tercer paso) empleando una solución 2M H_2SO_4 , 5% H_2O_2 , razón S/L 1/10 y tamaño de partícula <2mm a 22°C durante 3 h y 200 rpm, y extrayendo además Zn, Fe, Ni, Sn, Al y ciertas cantidades de Ag y Pb como se muestra en la Tabla 5.

Tabla 5: Resultados experimentales de Birloaga [41] sobre la lixiviación en tres pasos con 2M H_2SO_4 y 5% H_2O_2 .

	Metal [%]								
	Al	Cu	Fe	Sn	Ni	Zn	Pb	Ag	Au
LX 01	33,78	77,41	61,40	44,44	56,52	81,91	1,49	25,38	0,00
LX 02	27,94	19,16	12,72	26,98	26,09	13,83	1,49	22,37	0,00
LX 03	17,61	1,70	2,19	9,52	4,35	1,06	1,49	13,01	0,00
Residuo sólido	20,67	1,74	23,68	19,05	13,04	3,19	95,52	39,24	100,00

A partir de lo expuesto anteriormente se puede concluir que la lixiviación de los RAEEs con ácido sulfúrico y peróxido de hidrógeno como oxidante logra recuperar sobre un 95% Cu y Zn, sobre un 85% Ni, cerca de un 80% Fe, Sn y Al y sobre un 60% Ag [39] y posiblemente Pb mediante el pretratamiento con NH_3 de las PCB, por lo cual para lograr extraer metales preciosos será necesario emplear un segundo proceso de lixiviación.

2.1.1 Degradación del H_2O_2

Dentro del proceso de lixiviación antes descrito, la inestabilidad del peróxido de hidrógeno comprende un problema importante ya que para lograr extraer adecuadamente el contenido metálico de las PCB es necesario mantener estable éste compuesto. Debido a que durante la lixiviación el aumento de la temperatura y la presencia de trazas de iones metálicos como Cr^{+3} , Cu^{+2} y Fe^{+3} aumenta la descomposición del H_2O_2 y por ende su consumo, y además disminuyendo el poder lixiviante de la solución, se hace necesario estudiar la descomposición del peróxido de hidrógeno en el sistema dentro del cual se desea emplear.

El peróxido de hidrógeno es considerado termodinámicamente inestable, descomponiéndose lentamente a temperatura ambiente en oxígeno y agua según la reacción (1. Traval [42] señaló que a temperaturas entre 50-70°C se muestra un factor de incremento de 2.2 ± 0.1 % por cada

10°C de incremento en la temperatura. Bretchger [13] determinó, tal como se muestra en la Tabla 6, que la velocidad de descomposición del H_2O_2 aumenta con la temperatura del medio.

Tabla 6: Velocidad de descomposición del peróxido de hidrógeno con la temperatura. [13].

Temperatura [°C]	Tiempo aproximado para pérdidas del 1%
25	1 año
66	1 semana
100	24 horas
140	descomposición rápida

Ambos autores señalaron que la velocidad de descomposición del H_2O_2 aumenta con el pH debido a que el H_2O_2 es un ácido débil que se disocia según la reacción (2, y por ende una mayor concentración de OOH^- acelerando con ello la descomposición del peróxido. [13] [42]

Respecto a la contaminación de la solución Bretchger y Shanley [13] cuantificaron el efecto de ciertos iones metálicos sobre la degradación del peróxido de hidrógeno y como se muestra en la Tabla 7 la presencia de trazas de iones metálicos, especialmente Cr^{+3} , Cu^{+2} y Fe^{+3} catalizan considerablemente la degradación del peróxido de hidrógeno.

Tabla 7: Efecto de ciertos iones metálicos en la degradación del H_2O_2 . [13]

ión añadido	Cantidad añadida mg/L	Pérdida de O_2 activo original en 24 h a 100°C [%]
ninguno	-	2
Al^{+++}	10	2
Sn^{++++}	10	2
Zn^{++}	10	10
Fe^{+++}	1	15
Cu^{++}	0.01	24
	0.1	85
Cr^{+++}	0.1	96

Trabal [42] estudió el efecto del Fe^{+3} y Cu^{+2} como catalizadores de la descomposición del H_2O_2 para distintos pH, señala que como se muestra en la Figura 1 la descomposición del H_2O_2 contaminado con Fe^{+3} se ve acelerada al aumentar el pH debido a la hidrólisis progresiva del

catalizador disuelto para formar un hidróxido coloidal teniendo una actividad superficial catalíticamente grande en contacto con la solución de H_2O_2 y donde las micelas alcanzan el máximo a pH 3.6 app. Posterior a ello el aumento del pH genera una disminución de la velocidad de descomposición del H_2O_2 ya que la coagulación del coloide implica una caída en el área superficial del hidróxido expuesto a la solución. También señala que en soluciones suficientemente ácidas los manganos no ejercen actividad catalítica. Del mismo modo, señaló que los catalizadores sólidos con hidróxidos coprecipitados, como el Cu^{+2} y Fe^{+3} , al combinarse tienen un efecto mucho mayor que la suma de los efectos individuales.

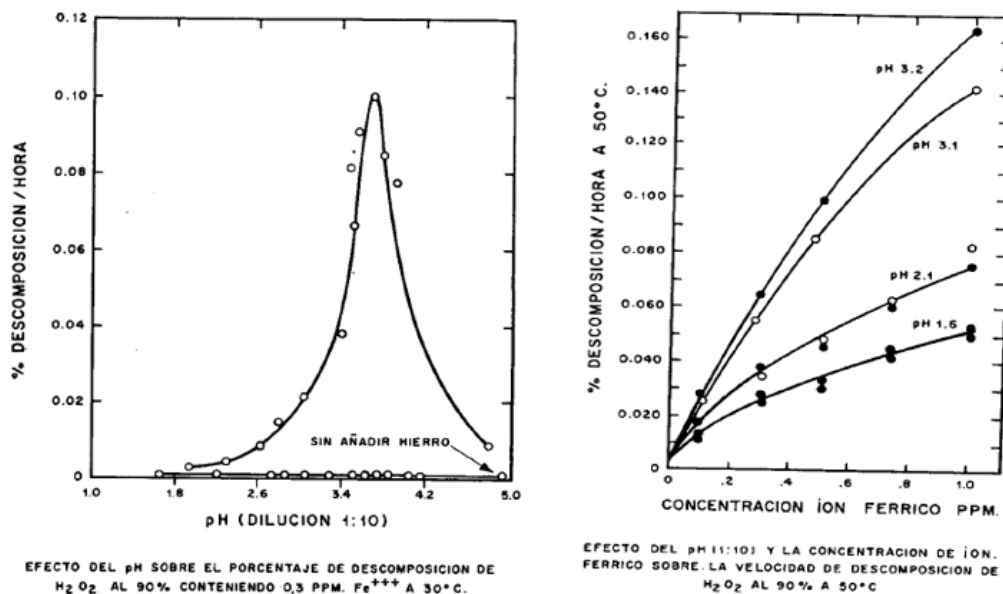
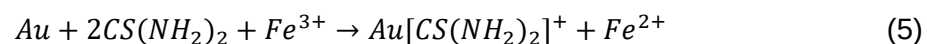


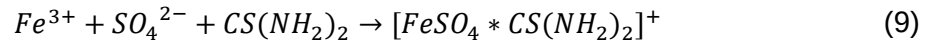
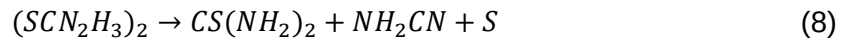
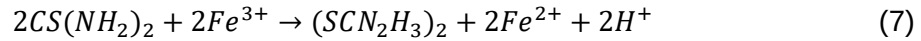
Figura 1: Efecto del ión férrico sobre la descomposición del peróxido de hidrógeno. [42]

2.2 Lixiviación ácida de oro y plata con tiourea – ión férrico

Como alternativa al cianuro, Jing-ying et al [43] y Birloaga [39] [41] han desarrollado estudios sobre el uso de tiourea (TU) como lixiviante de Au y Ag, sin embargo, la TU no es estable y se descompone fácilmente en solución alcalina por lo cual es propicio trabajar en un ambiente ácido. Para ello al utilizar Fe^{3+} como agente oxidante, el proceso de lixiviación del oro y la plata se da según las reacciones (5) y (6).

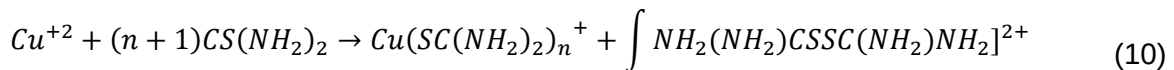


Sin embargo, el principal inconveniente del proceso es que se consume mucho reactivo debido a que la tiourea es oxidada fácilmente por el Fe^{3+} en soluciones ácidas produciendo disulfuro de formamidina (DSFA) según la reacción (7), y la pérdida de la misma por la formación de un complejo de sulfato férrico estable según la reacción (9), además el DSFA es inestable en soluciones ácidas descomponiéndose irreversiblemente según la reacción (8). [43]



Dentro de las investigaciones de extracción de oro y plata desde MPPCB en un medio ácido de lixiviación con Tiourea e ión férrico como oxidante, Jing-ying et al [43] señaló que la extracción de Au se ve beneficiada con un tamaño de partícula -#100Ty (-0.149 mm), solución lixivante conteniendo 24 g/L TU, 0,6% Fe^{3+} , pH=1,0 ajustado con H_2SO_4 a 25°C durante 2 h, logrando recuperaciones de 89,67%Au y 48,3%Ag. Respecto a los mecanismos de reacción señala que la tasa de lixiviación de la plata se vio disminuida cuando la concentración de TU es superior a 24 g/L, lo cual es consecuencia de la formación del disulfuro de formamidina y a la posterior descomposición del mismo que puede generar una membrana estable en la superficie del oro y la plata evitando la disolución de los mismos, también la descomposición de la TU se vio incrementada con el aumento de la temperatura, además señala que una baja dosis de Fe^{+3} reduce la tasa de oxidación, mientras que una dosis alta provocaría la oxidación de la tiourea.

Los estudios de Birloaga [39] sobre PCB de computadoras de desecho, señalaron que una gran concentración de Cu genera un efecto negativo en la extracción de Oro, según los autores este efecto perjudicial del ion cúprico produce también la descomposición del disulfuro de formamidina (según la reacción (10) [41]) inhibiendo la disolución del oro por su pasivación sobre la superficie del metal [44].



Razón por la cual Birloaga investigó un pretratamiento de lixiviación oxidativa para la extracción de Cu y otros metales como Zn, Sn y Fe (resultados expuestos en la Tabla 9 Ref. [39]) y posterior lixiviación con tiourea e ión Fe^{3+} . Al llevar a cabo pruebas de lixiviación con tiourea a los residuos sólidos de la lixiviación anterior (pines extraídos de CPU con 30% wt Au),

empleando 100 ml solución conteniendo 20 g/L TU, 6 g/L Fe^{3+} y 0,5 M H_2SO_4 (pH=1), con tamaño de partícula <2mm a 22°C y 600 rpm durante 2 h, se obtuvo una recuperación del 69%Au luego de haber eliminado el 75%Cu mediante el pretratamiento de lixiviación oxidativa. Al aplicar tioureación a la muestra sin el pretratamiento para tamaños de partícula bajo 3 y 0,1 mm fue posible extraer el 18,2 y 82,1%Au respectivamente, debido a la mayor área de exposición de los metales, también se señala la fuerte dependencia de mezcla de este proceso por lo cual se requieren altas velocidades de mezcla.

En estudios posteriores, realizados a las mismas condiciones experimentales que en, Birloaga [39] [41] determinó experimentalmente que la lixiviación con TU en tres pasos consecutivos es un método eficiente para la extracción de Au y Ag, llegando a duplicar las concentraciones de oro y triplicar las concentraciones de plata en solución. A partir de los resultados expuestos en la Tabla 8 los autores lograron determinar que las concentraciones de metales se ven aumentadas luego del segundo paso de lixiviación, especialmente Cu y Zn (1,8 y 3,84 veces mayor respectivamente). Para el Au la concentración se vio aumentada 1,17 veces luego del segundo paso de lixiviación, tras lo cual el autor señaló podría deberse a la gran cantidad de Cu en solución. En el tercer paso de lixiviación sólo el Cu, Ni y Zn aumentaron sus concentraciones mientras que el resto de los metales disminuyen su concentración a consecuencia de la exposición prolongada de tiempo entre las pruebas que provocaron la descomposición de la TU.

Tabla 8: Concentraciones metálicas en solución luego de cada paso de lixiviación con TU- Fe^{3+} [41]

Muestra	Metal [mg/L]						
	Cu	Sn	Ni	Zn	Pb	Ag	Au
LX 01	99	755	17	12,5	13	32,5	12,5
LX 02	178	817	25	48	17	47,3	14,6
LX 03	256	279	39	53	16	37,1	11,5
LX 04	283,5	768	49	78	19	17	3,1

Respecto a los mecanismos de reacción para los diferentes pasos de lixiviación, Birloaga señaló que en el primer paso de lixiviación la mayor parte de la tiourea se oxidó a DSFA por acción del ión férrico (Ecuación (7)), por cual se requiere una mayor concentración de TU en los concentrados DSFA para lograr una buena extracción de metales preciosos. Señaló que, por tanto, en una lixiviación cruzada de múltiples etapas, la mejora de la concentración de TU en la solución reutilizada en una cantidad menor que en el primer paso debe considerarse para

mejorar la transferencia de metales preciosos a la solución y evitar la descomposición del reactivo que afecta adversamente la tasa de extracción de estos elementos [45].

2.3 Proceso de doble lixiviación

Como se mencionó en las secciones anteriores, las investigaciones del proceso de lixiviación con $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$ y a su vez las del proceso de lixiviación con TU - Fe^{3+} por sí solas han demostrado ser eficientes para extraer Cu, Zn, Ni, entre otros y Au y Ag respectivamente. Y los estudios de Birloaga et al. [39] [41] han demostrado que al combinarlas son efectivas para extraer primero Cu y posteriormente Au y Ag, posibilitando la extracción del contenido metálico desde dos PLS.

Tabla 9: Resultados experimentales de la doble lixiviación de WPCB de computadoras. LX1: $\text{H}_2\text{SO}_4 - \text{H}_2\text{O}_2$. LX2: TU - Fe^{3+}

Ref.	Condiciones experimentales	Recuperación máxima
[39]	LX 1 LX de 2 pasos con 100 ml de una solución 2M H_2SO_4 y 2M H_2O_2 , S/L 1/10, $T_p < 2\text{mm}$, 3 h a 30°C , 300 rpm	R_{Cu} 90%
		R_{Au} 69% (eliminado el 75%Cu)
	LX 2 20 g/L TU, 6 g/L Fe^{3+} , 2 h a 22°C , 600 rpm	R_{Au} 82.1% (T_p 0.1 mm)
[41]	LX 1 LX de 3 pasos con una solución 2M H_2SO_4 y 1.7M H_2O_2 , S/L 1/10, $T_p < 2\text{mm}$, 3 h a 22°C , 200 rpm	R_{Cu} 97.5%
	LX 2 LX en 3 pasos con una solución con 20 g/L TU y 6 g/L Fe^{3+} , agregado de 5 g/L en el 2° paso, S/L 1/10, T_p 0.1 mm, pH 1, 2 h a 22°C , 500 rpm	R_{Au} 83.1% R_{Ag} 89.2%

A partir de los resultados de Birloaga [39] [41] expuestos en la Tabla 9, el proceso de doble lixiviación se lleva a cabo según la Figura 2 donde los WMPPCB, luego de ser pretratados para alcanzar las condiciones de entrada al proceso (tamaño de partícula $< 2\text{mm}$), entran a la primera lixiviación (LX1) donde son tratados mediante lixiviación en 3 pasos con una solución 2M H_2SO_4 y 1.7M H_2O_2 , razón sólido líquido 1:10 durante 3 h a 22°C . Posteriormente el residuo sólido pasa por una molienda hasta alcanzar el tamaño de partícula necesario para el segundo proceso de

lixiviación (0.1 mm). El residuo sólido entra a la segunda lixiviación (LX2) donde es tratado en 3 pasos con una solución 20 g/L TU y 6 g/L Fe^{3+} , razón sólido líquido 1:10, pH 1 (ajustado con H_2SO_4) durante 2 h a 22°C y agregado de 5 g/L TU en el 2° paso de lixiviación.

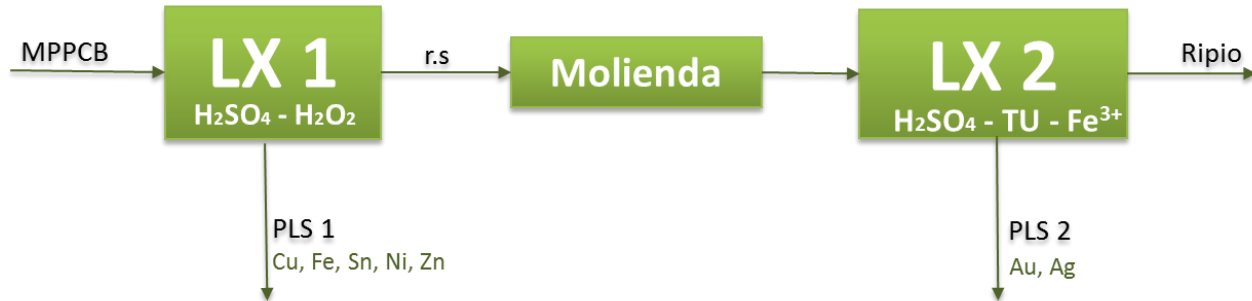


Figura 2: Diagrama del proceso del proceso de doble lixiviación. LX1: $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$. LX2: $\text{TU-Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{SO}_4$.

Posteriormente Birloaga & Veglio [46] lograron mejoras en el proceso de doble lixiviación, mediante un análisis del proceso de lixiviación oxidativa en contracorriente (CCOLP), obteniendo como condiciones experimentales óptimas:

- LX1: 2 pasos de lixiviación con 1.7 M H_2SO_4 (98% w/v), 17% (V/V) H_2O_2 (30% w/v), S/L de 15 g/L, tamaño de partícula bajo 0.3 mm, temperatura ambiente, 200 rpm durante 1 hr como las mejores condiciones para la recuperación de Cu desde WPCB de computadoras. Logrando extraer un 59.54%Cu en el primer paso de lixiviación y posteriormente un 38.37%Cu en el segundo paso, llegando a alcanzar una recuperación global de cerca del 98%Cu.
- LX2: 2 pasos de lixiviación con S/L 1:10, partículas bajo 0.3 mm, temperatura ambiente, 200 rpm durante 1 hora, primer paso con 20 g/L TU, 6 g/L Fe^{3+} , 10 g/L H_2SO_4 , y segundo paso lixiviado con el PLS anterior más 5 g/L TU, como las mejores condiciones para la recuperación de Au y Ag desde WPCB de computadoras. Logrando recuperar un 92.8% Au y 77.8% Ag, 80.49%Au y 55.7%Ag en el primer paso, y 12.31%Au y 22.1%Ag en el segundo paso.

Por tanto, con los antecedentes de procesos hidrometalúrgicos de extracción del contenido metálico desde WPCB se genera la posibilidad de definir un proceso completo para la extracción de Cu, Au y Ag desde WMPPCB teniendo como proceso principal la doble lixiviación con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ y $\text{TU-Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{SO}_4$ que permita obtener productos de manera sustentable en el marco de la ley 20.920.

CAPITULO III: METODOLOGÍA DE TRABAJO

Para cumplir con los objetivos planteados para determinar la prefactibilidad técnico-económica de implementar una planta de tratamiento hidrometalúrgico de RAEEs en Chile, mediante la investigación científica, se desglosará la forma de alcanzar los objetivos específicos como también las tareas que conllevan el desarrollo de la metodología.

Para cumplir con el primer objetivo específico, se caracterizarán las tarjetas de circuitos impresos de celulares de desecho en cuanto a su composición y requerimientos de tamaño para la concentración del contenido metálico, obteniendo con ello la información inicial (composición de los WMPPCB y tamaño de partícula óptimo para la separación de las fracciones metálica y no metálica) necesaria para luego evaluar un proceso secuencial de extracción de Cu, Au y Ag desde MPPCB de desecho.

Se recopilará información sobre los procesos existentes para el tratamiento secuencial de los WMPPCB, esta búsqueda abarca la manipulación, desarme y clasificación de las piezas dentro de los SSGG de RAEEs en Chile, el pretratamiento de la PCB para concentrar la fracción metálica considerando procesos de molienda y enriquecimiento físico y/o químico, el proceso de primera lixiviación con H_2O_2 , molienda y/o pulverización del residuo sólido obtenido desde la primera lixiviación, proceso de segunda lixiviación $\text{TU-Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{SO}_4$, procesos de obtención de productos y subproductos a partir de los dos PLS derivados de ambos procesos de lixiviación, procesos de filtrado y tratamiento de residuos sólidos y/o líquidos junto al manejo de residuos peligrosos.

A continuación se muestran las actividades necesarias para lograr el primer objetivo específico.

1. Analizar las condiciones y requerimientos iniciales para el procesamiento de WMPPCB mediante una investigación bibliográfica de la composición y procesos secuenciales para el tratamiento de estas mediante doble lixiviación con $\text{H}_2\text{O}_2\text{-H}_2\text{SO}_4$ y $\text{Tiourea-Fe}^{3+}\text{-H}_2\text{SO}_4$.
 - Investigar los componentes de la fracción metálica y no metálica de los WMPPCB mediante una comparación de los análisis experimentales de varios autores que han estudiado la composición de los WMPPCB, logrando definir la composición de los WMPPCB en cuanto a materiales y elementos.
 - Investigar el tamaño de partícula adecuado para la separación de las fracciones metálicas y no metálicas, evaluando los resultados de los análisis de separación por medio de

molienda y clasificación mecánica para lograr definir un tamaño óptimo para la concentración de la fracción metálica de los WMPPCB.

- Recopilar información del desmantelamiento y clasificación de las WMPPCB en los SSGG de RAEEs en Chile.
- Investigar los procesos de pretratamiento de WPCB mediante la búsqueda bibliográfica en artículos y revistas científicas.
- Investigar el proceso de doble lixiviación con H_2O_2 y Tiourea- Fe^{3+} en ambiente ácido para la extracción selectiva de Cu, Au y Ag mediante la búsqueda bibliográfica en artículos y revistas científicas con el fin de identificar los requerimientos para llevar a cabo el proceso óptimamente.
- Investigar los procesos de obtención de productos a partir del PLS obtenido de cada proceso de lixiviación mediante la búsqueda bibliográfica en artículos y revistas científicas.

A partir de la información recopilada para el primer objetivo específico, serán evaluadas las posibles configuraciones de procesos a partir de los requerimientos del proceso principal de doble lixiviación, logrando generar un diagrama de bloques preliminar para la extracción de Cu, Au y Ag desde WMPPCB.

Para dar paso al balance másico, el flujo de entrada de WMPPCB será definido a partir de la búsqueda bibliográfica de las importaciones de aparatos de telefonía móviles a Chile y lo establecido por la ley 20.920. Posteriormente se recopilará la información necesaria respecto a los parámetros, características fisicoquímicas y consideraciones para cada proceso unitario que conforma el diagrama de bloques preliminar para llevar a cabo un balance másico mediante Excel del proceso propuesto. Luego se incorporarán al balance másico los procesos necesarios para el tratamiento de los desechos, logrando generar el diagrama de flujos del proceso propuesto.

Por consiguiente se muestran las actividades necesarias para lograr el segundo objetivo específico.

2. Establecer y evaluar un diagrama de procesamiento factible para la extracción de Cu, Au y Ag desde WMPPCB mediante balance másico.
 - Obtener, a partir de la información obtenida del primer objetivo específico, un diagrama de bloques que combine las mejores alternativas de procesos para la extracción selectiva de Cu, Au y Ag considerando los requerimientos del proceso de doble lixiviación.

- Recopilar información de parámetros y consideraciones necesarias para hacer un balance de masa, agua y reactivos en cada proceso unitario, mediante la búsqueda bibliográfica en artículos y revistas científicas.
- Realizar un balance másico por proceso y del proceso completo.
- Incorporar procesos de tratamiento de desechos y otros derivados del proceso propuesto.

Habiendo establecido, en el objetivo específico anterior, el proceso secuencial de extracción de Cu, Au y Ag y obtenido por medio de su balance másico los flujos de insumos, productos y subproductos del proceso, se llevará a cabo el análisis económico del proceso propuesto. Para ello, primeramente se estimarán por medio de catálogos y del contacto con proveedores los costos de los equipos e instalaciones requeridos según el balance másico. Por consiguiente se evaluarán los flujos monetarios en cuanto a ingresos y egresos del proceso propuesto llevando a cabo la estimación del VAN y TIR del proyecto para determinar la viabilidad económica el mismo. A continuación se muestran las actividades necesarias para lograr el tercer objetivo específico.

3. Realizar un análisis económico de la implementación del proceso propuesto para el tratamiento hidrometalúrgico de WMPPCB en Chile.
 - Estimar los costos de equipos e instalaciones de la planta mediante búsqueda en catálogos y contacto con proveedores.
 - Estimar el valor neto actual (VAN) y la tasa interna de retorno (TIR) del proyecto.

CAPITULO IV: DESARROLLO DEL ESTUDIO

4.1 Composición de los WMPPCB

Generalmente los aparatos de telefonía móvil o celulares se encuentran compuestos por cerca de un 45% de plásticos, 35% de metales, 10% de vidrios y cerámicos y 9% de electrodos [47]. Entre los análisis de los materiales que constituyen los aparatos de telefonía móvil, Wu [48] identificó la composición de dos muestras correspondientes a dos años de fabricación (1998 y 2003), por otra parte, Huisman [49] identificó la composición de celulares fabricados entre 1999 y 2003. Los resultados de ambos trabajos se muestran en la Figura 3 y en Anexo A ANEXO A: Tablas y figuras adicionales utilizadas para definir datos del estudio.

Tabla 31, donde se logra apreciar que los aparatos de telefonía móvil se componen principalmente de materiales plásticos, metales (Al, Fe y Cu principalmente), cerámicos y epoxy, también se observan diferencias en cuanto a la composición de los WMPPCB acorde con la diversidad de composiciones que poseen los mismos producto de los numerosos modelos de aparatos de telefonía móvil dispuestos en el mercado y los avances tecnológicos en la fabricación de ellos.

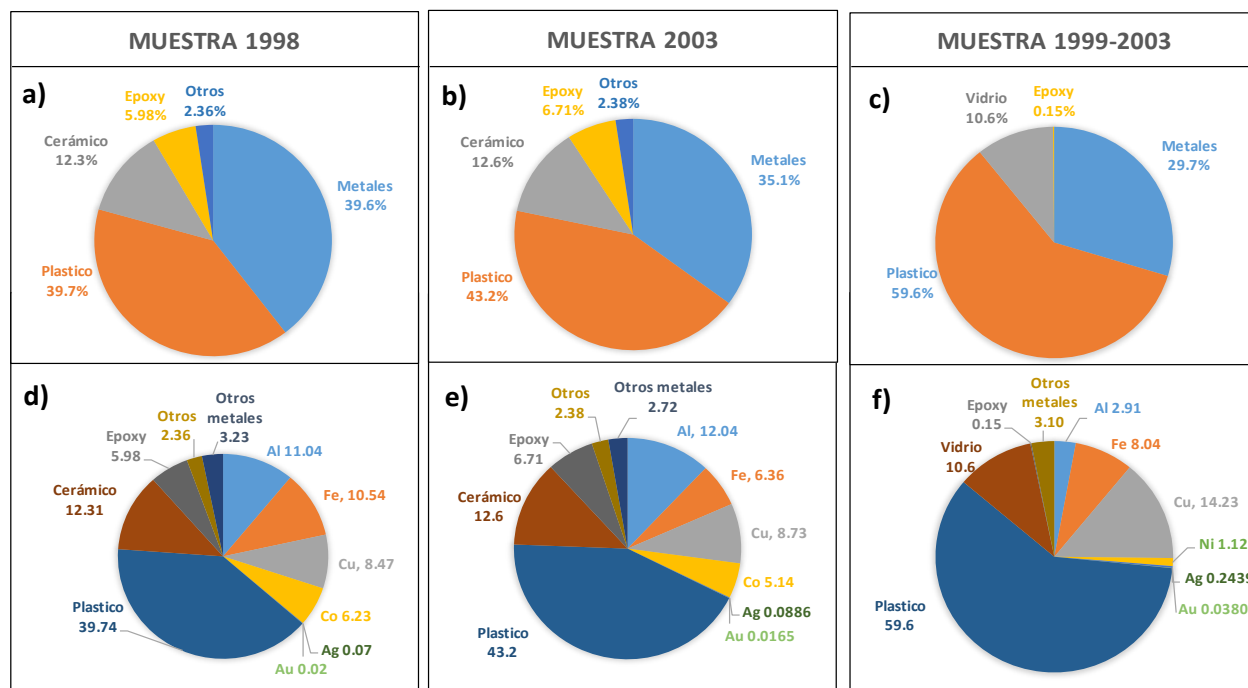


Figura 3: Comparación de la composición de los aparatos de telefonía móvil. a), b) y c) muestran los

materiales que componen los celulares para las muestras de 1998, 2003 [48] y 1999-2003 [49], d), e) y f) muestran adicionalmente la composición de los 5 elementos mayoritarios para la muestra correspondiente.

A partir de la ANEXO A: Tablas y figuras adicionales utilizadas para definir datos del estudio.

Tabla 31 es posible definir los límites de composición de los aparatos de telefonía móvil de la Figura 4, de esta forma, los plásticos se encuentran componiendo los MP entre un 40-60%, los metales entre 20-49% entre los cuales Cu, Fe, Al, Co, Ni, Sn se presentan en mayor cantidad respecto a los otros.

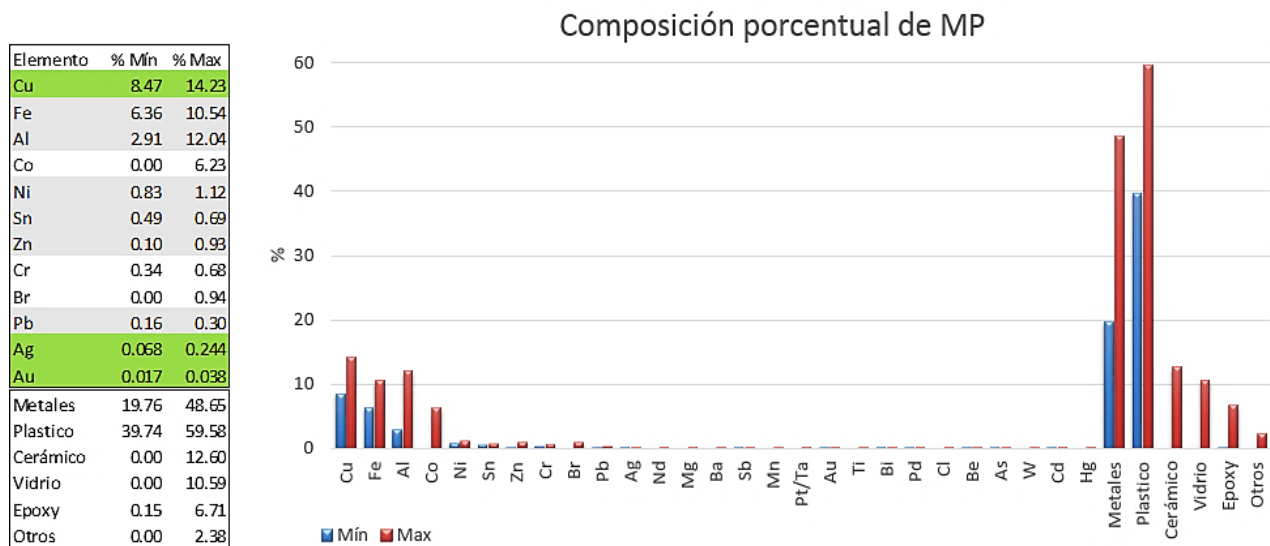


Figura 4: Límites de composición porcentual de aparatos de telefonía móvil (MP) determinados a partir de los estudios de Wu [48] y Huisman [49].

Ahora en ¿qué componentes de los celulares concentran estos materiales? Los plásticos son los principales materiales utilizados para la carcasa (mezcla PC/ABS – policarbonato/acrilonitrilo-butadieno-estireno capaz de reciclarse mecánicamente [47]), teclado, muchos componentes y conectores. Entre los tipos de plásticos se encuentran, como se muestra en la Figura 5, PC, PA, ABS, PMMA, HIPS [50] y donde otros plásticos incluyen fibra reforzada de vidrio (componente no metálico principal de las PCB).

Una gran variedad de metales se encuentra concentrada en el PCB, componentes, marcos, placas, tornillos y otras partes. Los cerámicos son utilizados tanto en la pantalla LCD de los aparatos de telefonía móvil como en los componentes cerámicos en las tarjetas de circuitos impresos. [48]

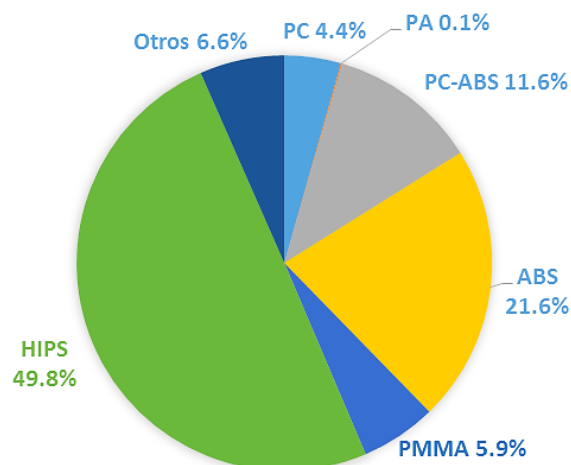


Figura 5: Composición de los tipos de plásticos presentes en IT (computadoras, celulares, impresoras, etc). PC: policarbonato, PA: nylon poliamida, ABS: acrilonitrilo-butadieno-estireno, PMMA: polimetilmetacrilato, HIPS: poliestireno de alto impacto [50]

Como el contenido metálico de los aparatos de telefonía móvil se encuentra concentrado en las PCB, éstas son extraídas mediante personal especializado dentro de los centros de gestión de RAEEs para que posteriormente puedan ser recicladas, extrayendo parte del contenido metálico presentes en ellas, pero ¿a cuánto porcentaje del celular corresponde la PCB? y ¿cuál es el contenido metálico presente en las MPPCB? Kasper [47] logró cuantificar los porcentajes de unidades básicas de celulares, a partir de lo cual es posible definir que una PCB corresponde con entre un 21% a un 39% del total en peso de un celular; también cuantificó el contenido metálico del MPPCB componiéndose de un 38-40% Cu, 0.31-1% Al, 1.2-1.3% Pb, 1.5-6.5% Fe, 0.05-0.06% Ag y 0.06-0.1% Au, entre otros como se muestra en la Tabla 10.

Tabla 10: Porcentaje de los metales presentes en MPPCB. [47]

	Cu	Al	Pb	Fe	Sn	Ni	Zn	Ag	Au
Marca A	39.59	0.31	1.17	1.42	2.09	3.42	3.43	0.06	0.06
Marca B	38.30	0.99	1.26	6.53	3.11	1.67	0.97	0.06	0.10
Otras marcas	37.81	0.61	1.23	4.85	2.55	2.54	1.82	0.05	0.09
Mínimo	37.81	0.31	1.17	1.42	2.09	1.67	0.97	0.05	0.06
Máximo	39.59	0.99	1.26	6.53	3.11	3.42	3.43	0.06	0.1
Promedio	38.57	0.64	1.22	4.27	2.58	2.54	2.07	0.06	0.08

Finalmente, con los datos de la Tabla 10 respecto al contenido metálico de las MPPCB, los datos de la Figura 3 y Figura 5 respecto al contenido no metálico (considerando que la totalidad de la resina epóxica se concentra en la PCB, y el porcentaje restante de plásticos corresponde a cerca de un 95% FRP y 5% a los plásticos de la Figura 5) se obtiene la Tabla 11 que muestra la composición de los MPPCB donde se muestran las cantidades mínimas y máximas de los componentes metálicos y no metálicos que conforman las tarjetas de circuitos impresos de aparatos de telefonía móvil.

Tabla 11: Composición porcentual de MPPCB, contenido metálico y no metálico.

Material	Mínimo [%]	Máximo [%]	Promedio [%]
Cu	37,81	39,59	38,57
Al	0,31	0,99	0,64
Pb	1,17	1,26	1,22
Fe	1,42	6,53	4,27
Sn	2,09	3,11	2,58
Ni	1,67	3,42	2,54
Zn	0,97	3,43	2,07
Ag	0,05	0,06	0,06
Au	0,06	0,10	0,08
Fibra de vidrio	51,23	17,46	31,56
Otros plásticos	2,70	0,92	1,66
Resina Epoxi	0,52	23,14	14,75
M	45,55	58,49	52,03
NM	54,45	41,51	47,97

4.2 Procesos para el tratamiento de WMPPCB

4.2.1 Desmantelamiento y clasificación

En Chile, como se mencionó anteriormente, la gestión formal de los residuos eléctricos y electrónicos se lleva a cabo mediante puntos de recolección pertenecientes a 6 SSGG de RAEEs de los cuales sólo CHILERECICLA, DEGRAF, MIDAS y RECYCLA cuentan con el servicio de recolección de aparatos de telefonía móvil. [51]

- **CHILERECICLA:** Ubicado en Chillán, región del Bío-Bío, cuenta con una campaña de recolección masiva de aparatos electrónicos desde el año 2009 en comunas ubicadas entre Iquique y Coyhaique. Sus instalaciones tienen una capacidad aproximada de 1000 ton/año en total, y los componentes plásticos clasificados son exportados a China. [52]
- **DEGRAF:** Ubicado en la comuna de Quilicura, región Metropolitana, cuenta desde el año 2011 con un programa voluntario de reciclaje electrónico en conjunto a Samsung Electronics. Además, tiene a disposición el servicio de recolección de aparatos de telefonía móvil en estaciones del metro de Santiago, con lo cual durante el año 2012 recolectó 3500 celulares. Sus instalaciones tienen una capacidad aproximada de 720 ton/año en total, y los componentes clasificados son exportados a EE.UU [53]
- **MIDAS:** Ubicado en las regiones Metropolitana, Atacama y Maule, cuenta con el servicio de recolección de RAEEs en puntos de reciclaje en establecimientos educacionales y empresas. Sus instalaciones tienen una capacidad aproximada de 6000 ton/año en total. [9]
- **RECYCLA:** Ubicado en la comuna de Pudahuel, región Metropolitana, señala en su sitio web [54] que cuenta con el servicio de recolección de aparatos de telefonía móvil. Sus instalaciones tienen una capacidad aproximada de 4000 ton/año en total.

Dentro de los SSGG el flujo de los aparatos recolectados pasa por cinco zonas para lograr extraer las diversas piezas, clasificarlas, almacenarlas y enviarlas a instalaciones específicas para su reciclaje según el tipo de material al que corresponda. De esta forma, como se muestra en la Figura 6, todo parte por la recolección de los equipos desde los diversos puntos de reciclaje para ser llevados a la planta de reciclaje donde son descargados en las bodegas y almacenados para su pesaje e ingreso a la zona de clasificación por tipo de aparato donde de acuerdo con la condición del equipo se determina si éste será restaurado o reciclado.

Si el equipo es clasificado para su restauración, éste será reparado por personal calificado y posteriormente comercializado como equipo de segunda mano generalmente para instituciones

educacionales. El equipo para reciclaje ingresa a la zona de desmantelamiento donde los componentes del equipo son clasificados separando los que contienen residuos tóxicos de los que contienen materiales susceptibles a reciclaje como el plástico, cobre, aluminio, acero, etc los cuales son exportados principalmente a China. [54]

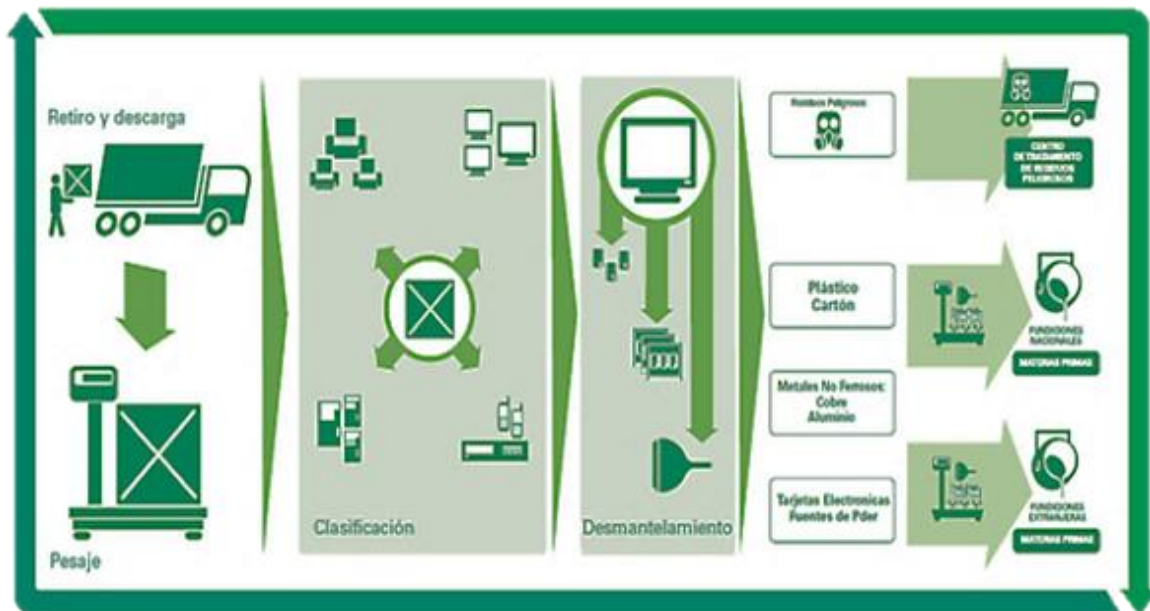


Figura 6: Diagrama de gestión de RAEEs dentro de un SSGG. [54]

Los SSGG de RAEEs desmantelan un aparato de telefonía móvil clasificando sus piezas en diversas unidades básicas como se muestra en el ejemplo de la Figura 7 donde se observan la carcasa (compuesta en este caso por 3 partes), la PCB, pantalla, teclado y batería del equipo.

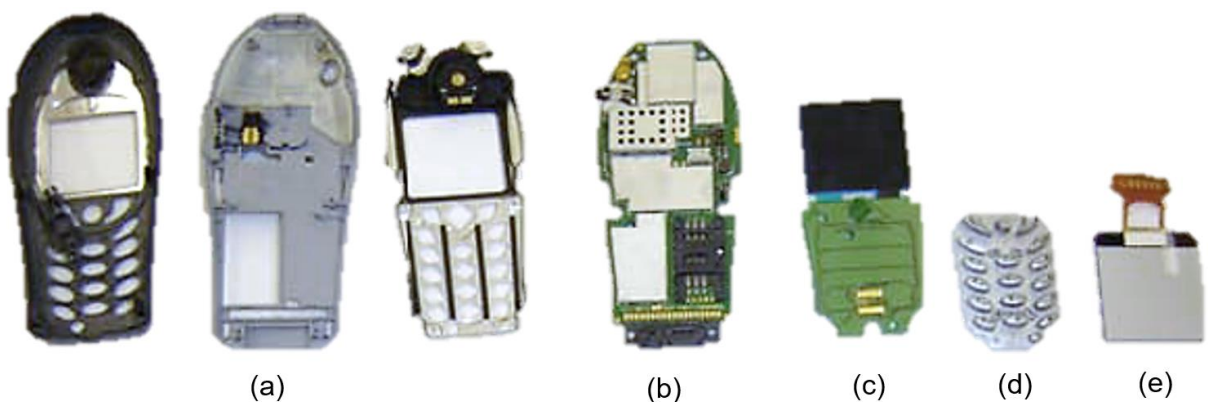


Figura 7: Aparato de telefonía móvil desmantelado en sus unidades básicas. a) Carcasa, b) PCB, c) pantalla, d) teclado, e) batería. [55]

4.2.2 Pretratamiento

El PCB de un aparato de telefonía móvil (MPPCB) corresponde al procesador de señales del celular que está a cargo del control de las señales entrantes y salientes, de esta forma, la mayoría de las operaciones eléctricas del celular para las comunicaciones son realizadas desde el PCB a través de los diferentes componentes electrónicos (condensadores, resistencias, chips, etc.) montados en ella, pero básicamente se trata de una placa base compuesta por metales laminados capa por capa en resina epoxi (tal como se muestra en la Figura 8 e)) sobre la cual por medio de juntas de soldadura 63%Sn y 37% Pb se conectan los componentes electrónicos. [15]

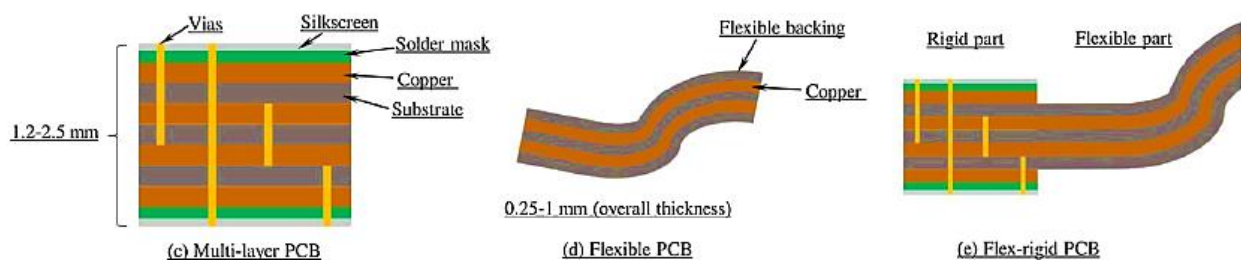


Figura 8: Estructura típica de diferentes tipos de PCB. e) estructura de MPPCB [15]

Los procesos de pretratamiento de WMPPCB tienen como finalidad preparar el PCB y enriquecer el contenido metálico del mismo para facilitar su tratamiento proporcionando las características necesarias del proceso aguas abajo. Para ello pueden ser utilizados métodos físico-mecánicos o métodos químicos.

1. 4.2.2.1 Métodos Físico-Mecánicos

Los pretratamientos físico-mecánicos están divididos en 3 etapas principales:

- **Desmontaje**

Corresponde a la etapa esencial para un proceso de reciclaje exitoso y tiene como finalidad separar los componentes electrónicos de la placa base (PCB), logrando obtener como se muestra en la Figura 9 la PCB libre de EC. El reciclaje informal se lleva a cabo manualmente lo cual requiere mucha mano de obra y presenta riesgos para la salud humana, no obstante, para dar solución a ello se han realizado estudios sobre métodos automáticos de destrucción de las juntas de soldadura entre el componente electrónico y la PCB y posterior separación de estos mediante una fuerza externa. [15]



Figura 9: WPCB de computador a) antes y b) después del desmontaje de los EC. [56]

Los análisis de Duan [57] sugieren la fusión de la soldadura, para lo cual la MPPCB se debe someter a temperaturas 40-50°C mayores a la temperatura de fusión de la soldadura (183°C para soldadura 63%Sn-37%Pb) para lograr un desmontaje efectivo, sin embargo, también señala que someter la MPPCB a temperaturas entre 270-280°C es riesgoso humana y ambientalmente ya que existe la posibilidad de la generación de dioxinas.

También se ha diseñado un sistema automático [58] que incluye el desmontaje de los componentes electrónicos y la purificación de los gases generados, que consiste en calentar WPCB de computadoras a $265 \pm 5^\circ\text{C}$ y posteriormente desmontar los componentes electrónicos mediante un cilindro de desmontaje, mostrando ser un proceso eficaz y seguro para el desmontaje de los EC.

• Reducción de Tamaño

Debido a que los metales en la placa base se encuentran laminados placa por placa en resinas epoxi, como se muestra en la Figura 8 e), para mejorar el contacto de los metales con la solución lixivante en esta etapa la placa base es sometida a procesos de trituración y/o molienda mediante trituradoras de rodillos y molinos de cuchillas [40], [12], [59].

Industrialmente [60] para la reducción de tamaño de las PCB los equipos más utilizados corresponden a:

- Desfibriladoras de dos ejes para triturar la PCB, placa desecha, material del marco y otro tipo de material duro hasta los 20-50 mm. [60]
- Trituradoras en bruto para triturar los materiales hasta los 10 mm. [60]
- Molino de Martillos para moler los materiales en un rango de 5 mm hasta 0.841 mm. [61]

- Turbo Mill (molino de cuchillas) para moler los materiales en un rango de 2 mm hasta 0.044 mm. [61]

- **Enriquecimiento**

Corresponde al tratamiento de las partículas de la placa base que tiene como finalidad la separación de la fracción metálica de la no metálica basado en las diferencias de propiedades físicas y posterior a ello el enriquecimiento del contenido metálico [62]. Entre los métodos físicos de enriquecimiento que se muestran en la Tabla 12, se ha demostrado que emplear tecnologías de separación neumática, electrostática y magnética es una forma eficaz de separar la FM de la FNM para WPCB de computadoras [63].

Tabla 12: Métodos Físicos de enriquecimiento. [62]

Método de separación	Criterio de separación	Materiales que separa
Gravimétrica	Gravedad específica	Metales de plásticos
Magnética	Susceptibilidad magnética	Metales ferrosos y ferromagnéticos de los no magnéticos
Electrostática	Conductividad eléctrica	Metales base y preciosos de los no metales
Corrientes de Foucault	Conductividad eléctrica y densidad	Metales no ferrosos de los no metales

Industrialmente [60] los equipos más utilizados para la separación y enriquecimiento de la fracción metálica corresponden a separador gravitacional vibratorio y separador centrífugo. Pero, ¿Cuál es el tamaño de partícula óptimo para lograr separar eficazmente la fracción metálica de la no metálica?

En los trabajos de Chaverra et al [12], mediante clasificación por separación magnética y electrostática de diversos RAEEs (tarjetas de video, placas base, módem, módulos de memoria RAM y tarjetas controladoras de disco duro), señaló que un tamaño de partícula de **0.6 - 1.2 mm** es adecuado para la separación industrial de las fracciones metálicas de las no metálicas.

Los resultados experimentales de Chao [63] determinaron **0.15 - 1.25 mm** como el rango óptimo para la separación física de los metales de las TCI (computadoras de diversas marcas)

mediante un proceso de trituración, separación neumática, electrostática y magnética ya que como muestra la Tabla 13 varios metales se vieron enriquecidos entre estas fracciones de tamaño. También logró determinar que a 0.6 mm se alcanzó la completa disociación de las partículas metálicas de las no metálicas.

Tabla 13: Concentración de elementos metálicos por fracción de tamaño de partícula [63]

Fracción de tamaño [mm]	Grado de metal [%]									
	Cu	Al	Pb	Sn	Fe	Ni	Zn	Au	Ag	Total
>1,25	21,79	1,42	0,70	1,15	3,34	0,25	0,93	0,0019	0,0013	29,58
0,9-1,25	33,75	0,93	4,80	4,38	1,07	0,45	4,21	0,0038	0,0041	49,60
0,6-0,9	29,96	1,05	3,64	4,82	1,66	0,49	3,63	0,0088	0,0019	45,26
0,3-0,6	36,08	1,02	3,00	4,39	1,12	0,52	4,19	0,0069	0,0041	50,33
0,15-0,3	27,08	1,51	2,44	3,23	1,38	0,28	0,79	0,0069	0,0019	36,72
0,074-0,15	13,63	1,97	1,26	0,063	0,31	0,19	0,42	0,0060	0,0011	17,84
<0,074	7,60	2,70	0,96	0,72	1,97	0,25	0,49	0,0062	0,0011	14,69
Total	27,50	1,32	2,91	3,43	1,60	0,40	2,86	0,0060	0,0026	40,04

Arshadi [11] asoció las mayores cantidades de Cu, Au, Ni y Ti con tamaños de partícula menores a 1 mm para diversos tipos de RAEEs (incluyen WMPPCB).

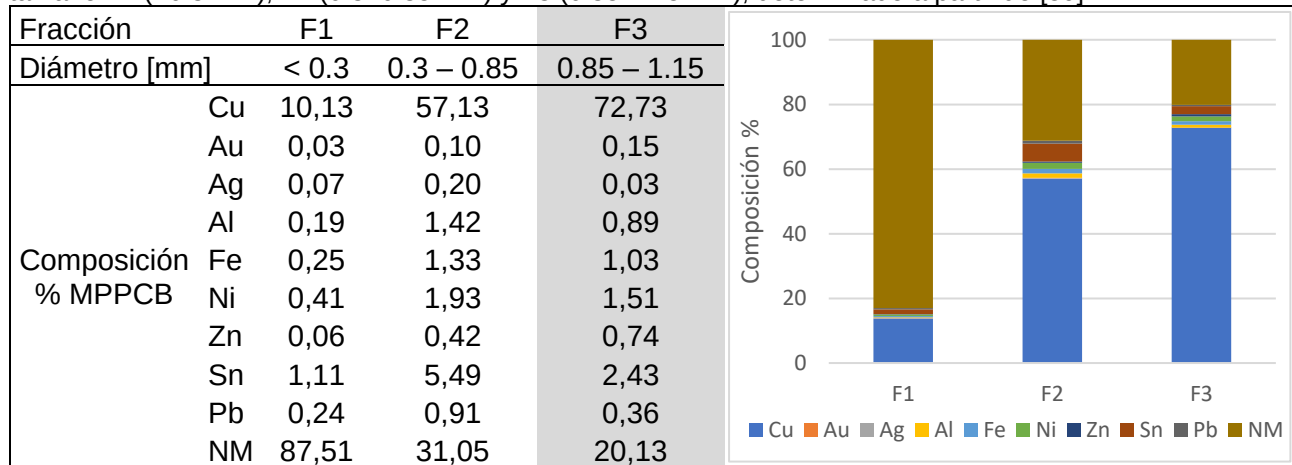
Por otra parte, Jesus y Casqueira [59], a partir de un estudio de la concentración de la fracción metálica y la no metálica para tres fracciones de tamaño cuyos resultados se muestran en la Tabla 14, lograron determinar que entre 0.3-1.15 mm se ve disminuida considerablemente el filtrado o fracción no metálica (FNM) y el cobre se ve concentrado, lo cual se considera propicio para la extracción de este metal. Cabe señalar que la FNM corresponde a resina epóxica y poliéster, además de fibra de vidrio y cerámica que no están sujetas a reciclaje mecánico [47].

Tabla 14: Concentración de elementos metálicos y FNM por fracción de tamaño partícula. [59]

Fracción	Diámetro [mm]	%m/m									Filtrado (NM) [g]
		Cu	Au	Ag	Al	Fe	Ni	Zn	Sn	Pb	
F1	< 0.3	31.0	0.08	0.21	0.59	0.75	1.25	0.19	3.4	0.73	8.302
F2	0.3 – 0.85	45.8	0.08	0.16	1.14	1.07	1.55	0.34	4.4	0.73	3.125
F3	0.85 – 1.15	50.0	0.10	0.02	0.61	0.71	1.04	0.51	1.67	0.25	2.017

A partir de los resultados de la Tabla 14, es posible determinar la composición porcentual de la FM y FNM para cada fracción de tamaño, resultados que se muestra en la Tabla 15 donde se puede apreciar que el Cu y Au se concentran mayoritariamente en la fracción F3, ésta a su vez corresponde con el menor porcentaje de material no metálico y por tanto se considera un tamaño propicio para la separación de la FM de la FNM, lo cual a su vez se encuentra dentro del rango óptimo establecido por Chao [63].

Tabla 15: Composición porcentual de la fracción metálica y no metálica de MPPCB para las fracciones de tamaño F1 (<0.3 mm), F2 (0.3–0.85 mm) y F3 (0.85-1.15 mm), determinado a partir de [59].



2. 4.2.2.2 Métodos Químicos

Los pretratamientos químicos de WPCB se basan en la disolución de sus diversos componentes, como la máscara de soldadura (capa de recubrimiento químico en la superficie del WPCB), la soldadura y resina, para con ello favorecer el proceso aguas abajo. [15]

La máscara de soldadura está compuesta comúnmente por resina epoxi que se encuentra cubriendo los metales montados en la WPCB y por tanto inhibe el contacto de la solución lixivante y el metal, para disolverla Jahav & Hocheng [64] emplearon un pretratamiento con una solución 10 M de NaOH a piezas grandes (4 x 4 cm) de mix de WPCB obteniendo una disolución completa en 24 hr a temperatura ambiente.

En los experimentos de Yang [40] se trataron 10 Kg de WPCB de computadoras (piezas de 3 x 3 cm) por sumersión en una solución de HNO₃ diluido, logrando obtener aproximadamente 4 Kg de EC y un desprendimiento efectivo en 3 horas con 2M HNO₃ a temperatura ambiente. Este pretratamiento además presentaría la factibilidad de precipitar el ion de plomo contenido en la solución de pretratamiento con ácido nítrico como PbSO₄ mediante la adición de H₂SO₄.

Sin embargo, en algunos casos la utilización de ácidos puede provocar la liberación de gases tóxicos NO_x ,

Para desmontar los EC del PCB se han utilizado ácidos acompañados con agentes y ácidos oxidantes. El empleo de ácido metanosulfónico (MSA) y H_2O_2 [65] ha permitido la dilución selectiva de la soldadura en 45 minutos con 3.5 M MSA y 0.5 M H_2O_2 significando en la óptima separación de los EC del WPCB. El tratamiento de WPCB con tamaños entre 5 y 16 cm con HCl y Sn^{4+} [66] permitió desprender los EC al someter por 30 minutos las WPCB a 1M HCl, 13 g/L Sn^{4+} y 90°C.

Por otra parte, Yildirim [67] logró despolimerizar la resina en un 94% para lo cual sobre WPCB de computadoras se empleó NaOH en estado casi crítico con agua como solvente a 400°C.

También se han empleado disolventes orgánicos para disolver la resina epoxi. Zhu [68] [69] lograron la separación completa del WPCB en 30 minutos empleando como disolvente dimetilsulfóxido (DMSO) a razón S/L 1:7 sobre WPCB de 16 mm² a 145°C, donde a los 15 minutos se produce la deslaminación de las placas del PCB y posteriormente a los 30 minutos la separación de las placas es completa pudiendo obtener placas metálicas y placas de fibra de vidrio por separado; adicionalmente durante el tratamiento el DMSO se regenera y las resinas epoxi de bromo quedan dispuestas como residuos sólidos en la solución, y por ende el proceso es considerado eficiente y amigable con el medio ambiente.

El disolvente dimetilformamida (DMF) [70] utilizado sobre WPCB con tamaños de 1 x 1 cm ha logrado la deslaminación en 4 hr al emplear 300 g/L DMF y 135°C, logrando obtener placas de cobre y de fibra de vidrio, y donde de forma similar al uso del disolvente DMSO, la DMF se regenera (señalando que es similar a la DMF inicial, incluso luego de 5 ciclos de uso) y la resina bromada queda como residuo sólido comprendiendo por tanto también un proceso eficiente y medioambientalmente amigable.

Estos métodos tienen un problema respecto al exceso de reactivos (ya que generalmente se utilizan reactivos peligrosos y disolventes orgánicos volátiles) y la presencia de fases residuales en el disolvente. [66]

4.2.3 Purificación y recuperación de metales desde el PLS

Para fabricar productos metálicos, la solución obtenida del proceso de lixiviación (PLS) debe ser tratada para su purificación y recuperación del contenido metálico de interés, donde tales métodos son determinados especialmente por el sistema de lixiviación utilizado en el proceso anterior, el contenido metálico del PLS y los requisitos metálicos y de impurezas del producto. [71]

Por ende, a continuación, se mencionarán procesos de purificación y recuperación de metales para los 2 PLS obtenidos del proceso de doble lixiviación de WPCB mencionado en la sección anterior, es decir, un PLS proveniente de la LX1 (H_2SO_4 - H_2O_2) y un PLS proveniente de la LX2 (TU - Fe^{3+} - H_2SO_4).

- **Cementación**

Usualmente los metales que presentan un alto potencial redox pueden actuar como reductores para cementar aquellos con un menor potencial, de esta forma los metales base como Fe, Zn, Al y Cu son utilizados para reemplazar a los metales preciosos en solución [72]. Este proceso incluye cementación catódica del metal objetivo y corrosión anódica del metal reductor que ocurren en la superficie de las partículas reductoras.

Un problema altamente experimentado durante el proceso de cementación es la pasivación de la superficie metálica se cementación, debido a la formación de una capa de metal óxido o hidróxido que inhibe la reacción redox posterior. Adicionalmente en un ambiente ácido el gran consumo de metal cementante y la generación de H_2 (difícil de evitar) corresponden a desventajas del proceso [73] y por otro lado la adición de excesos de metal de cementación se encontrará presente en el residuo de cementación provocando la reducción del grado metálico final. Adicionalmente, según sea el caso, el ión metálico cementante oxidado en la solución madre también necesita ser removido y reciclado en el proceso aguas abajo.

Birloaga & Veglió [46] utilizaron polvos de Zn para recuperar Cu (según la reacción (11) desde la solución de lixiviación H_2SO_4 - H_2O_2 de WPCB, logrando una recuperación de Cu 99.76% mediante la introducción de Zn (50% exceso) lo que significó en una proporción significativa de Zn (17%) en el cemento que necesita ser removida. Señalaron que el incremento en la cantidad añadida de polvo de Zn incrementa la eficiencia de cementación hasta un 85%, y donde el gran consumo de polvo de Zn es explicado por el carácter ácido de la solución lo cual es confirmado

por el bajo valor del pH (0.09-0.19). Respecto al grado de pureza del cemento de Cu obtenido, en la Tabla 16 se puede notar que se encuentran constituidos por 88.59% y 87.68% de Cu para el proceso de cementación con 30 y 40 g/L de Zn respectivamente, y otros elementos como S, Zn, Al, Fe y Sn presentes en cantidades pequeñas. Los resultados expuestos en la Tabla 17 han demostrado ser prometedores, logrando recuperar eficientemente un 99.76%Cu y con precipitación total de Sn (según la reacción (12)). También utilizaron polvos de Zn para cementar Au y Ag, sin embargo, los resultados se encuentran sujetos a investigaciones futuras.



Deveci [18] compararon el desempeño de Al, Zn y Cu en la cementación de Ag a partir de una solución sintética de lixiviación sulfúrica de WPCB. Como resultado se logró una alta recuperación de Ag (>90%) utilizando Cu metálico y Zn, mientras que el Al logró sólo un 40.4% de recuperación de Ag (incluso con excesos de 2000%) posiblemente debido a la pasivación del aluminio producto de la disposición de una capa de óxido de Zn sobre la superficie.

Tabla 16: Composición del cemento de Cu obtenido de la cementación con polvos de Zn. [71]

Zn añadido [g/L]	Elemento [%]					
	Cu	Zn	S	Al	Fe	Sn
30	88.59	6.98	4.81	0	0.14	0.14
40	87.68	6.65	5.41	1.89	0.13	0.23

Tabla 17: Resultados del análisis AAS de la solución residual obtenida del proceso de cementación

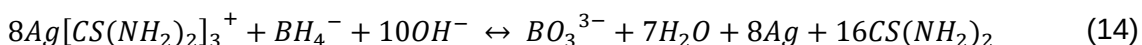
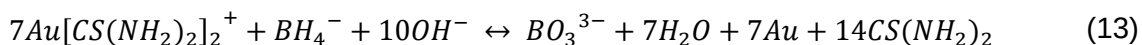
Solución	Concentración [g/L]					pH
	Cu	Sn	Zn	Fe	Ni	
Inicial	25.93	1.68	3.05	0.72	0.36	0.52
Final	0.062	0	29.17	0.25	0.34	1.29

- **Precipitación Química**

Para los procesos de precipitación química (excepto cementación) el método más común para precipitar iones metálicos desde una solución es mediante el ajuste del pH añadiendo alcalinidad al sistema generalmente por medio de NaOH, cal, entre otros. Se ha utilizado NaOH para ajustar gradualmente el pH de la solución obtenida del pretratamiento de WPCB [74], aproximadamente el 99% del Sn, Pb, Fe, Cu y Zn fueron precipitados a valores de pH de 1.5, 3, 6 y 8 respectivamente, y con razón molar de $\text{SO}_4^{2-}/\text{Pb}^{2+}$ igual a 1.4 para la precipitación de Pb y PbSO_4 .

También se ha empleado NaOH para neutralizar el PLS de lixiviación con $\text{H}_2\text{SO}_4\text{-H}_2\text{O}_2$ [12], precipitando $\text{Cu}(\text{OH})_2$ y calentando la solución hasta 90°C para obtener CuO. Posteriormente al disolver CuO en 1M HCl se obtiene una solución de CuCl_2 la que al ser neutralizada con NaOH provoca la precipitación de oxiclورو de cobre ($\text{Cu}_2(\text{OH})_3\text{Cl}$) como producto final.

Behnamfard [32] utilizaron borohidruro de sodio (NaBH_4) para precipitar Au y Ag a partir de una solución ácida de lixiviación con TU-Fe^{3+} (según las reacciones (13) y (14), con Cu previamente eliminado). Como resultado, producto de la precipitación, la concentración de Au y Ag en el PLS disminuye al aumentar la concentración de NaBH_4 , ocurriendo la completa precipitación de Au y Ag cuando se añaden 8 g/L de NaBH_4 al PLS a temperatura ambiente en un tiempo bastante corto de 15 minutos, indicando que NaBH_4 precipita eficazmente ambos metales preciosos.



- **Extracción por Solventes**

La extracción por solventes ha sido estudiada ampliamente para la recuperación de metales desde soluciones, presenta ventajas en cuanto a una buena selectividad y condiciones leves de reacción, sin embargo, en el caso de los WPCB va acompañada de altas tasas de consumo ya que presentan un significativamente alto nivel de contenido metálico y por ende al finalizar la extracción debe ocurrir una extracción inversa en el proceso. [72]

Se ha empleado LIX84IC [75] para extraer Cu desde PLS (10.76 g/L Cu, 0.38 g/L Ni y 0.07 g/L Pb) de WPCB proveniente de lixiviación ácida con H_2SO_4 , logrando en 5 minutos una extracción del 89.3%Cu y 5.01%Ni con 10% LIX84IC en kerosene como diluyente a pH 2.5 y O/A de 1/1. Adicionalmente se observó que luego de 5 contactos del orgánico con el acuoso a una razón 1/1 se logró extraer el 99.99% del Cu.

- **Intercambio Iónico**

Este método se basa en el intercambio de iones, a menudo tiene mayores tasas de absorción y recuperación, comparadas con el proceso de absorción por carbón activado, su des-absorción y regeneración se pueden realizar a temperatura y presiones estándar. La resistencia mecánica, tasa de rotura y resistencia a la abrasión de la resina utilizada en el intercambio iónico son significativamente menores que los del carbón activado. [72]

Como alternativa al carbón activado, el gel CPT se ha presentado como nuevo biodisolvente para la absorción selectiva de Au y Ag desde la solución de lixiviación ácida con TU de WPCB [73], logrando una adsorción efectiva de Au (96,1%) y Ag (99.3%) a una densidad de pulpa (relación entre la cantidad de adsorbente y el volumen de PLS) de 0.04 y 0.015 g/ml respectivamente. Adicionalmente el CPT presentó una menor adsorción para los metales base (<20%) y por tanto sugiere la posibilidad de una mayor selectividad para Au y Ag.

- **Electrodeposición**

Desde el punto de vista medioambiental y económico, la electrodeposición presenta una superioridad abrumadora en comparación con los otros métodos de purificación anteriormente mencionados ya que utiliza un dispositivo eléctrico simple y requiere mínimo aporte químico. Sin embargo, el inconveniente de este método es la selectividad, casi no es posible realizar una electrodeposición selectiva a partir de una solución que contiene diversos metales, es decir muy baja selectividad para extraer metales desde un PLS de WPCB. Para ello una forma realista es tomarlo como etapa final para la fabricación de metal puro a partir de una solución con otros metales eliminados previamente, generalmente luego de procesos de SX o absorción con carbón activado que tienen una alta selectividad. [76]

Díaz [77] empaquetó WPCB molidos en un lecho columnar para lixiviarlos con una solución ácida con Fe^{3+} como oxidante, el PLS obtenido fue bombeado a un electro-reactor para la deposición de Cu, Sn, Ni, Fe, Zn y Pb, el Fe^{3+} fue regenerado in situ para su reutilización reduciendo los materiales de entrada. Sin embargo, aunque en los últimos años han aparecido procesos electroquímicos novedosos acoplados con procesos de lixiviación de WPCB, no se cuenta con investigaciones relacionadas propiamente a la electrodeposición de Cu, Au y Ag desde PLS ácidos como los de las lixiviaciones LX1 y LX2.

4.3 Diagrama de bloques preliminar

A partir de los procesos expuestos en los ítems anteriores el diagrama de bloques preliminar para el procesamiento de WMPPCB corresponde a la Figura 10, donde se han decidido emplear procesos innovadores para las etapas de desmontaje y enriquecimiento previas al proceso de doble lixiviación.

Debido a que los procesos de enriquecimiento físico, como concentración gravimétrica, electrostática, corrientes de Foucault y Eddy, entre otros, conllevan pérdidas de material de hasta el 40%, un elevado consumo energético y la generación de polvo metálico y/o no metálico nocivo para la salud [78], se ha decidido optar por métodos químicos para la separación de la fracción metálica y no metálica. Para ello las PCB, luego de desmontar los componentes eléctricos de las tarjetas de circuitos impresos, y junto con los EC serán llevadas a un proceso de deslaminación con un compuesto orgánico obteniendo placas metálicas y placas de fibra de vidrio y otros componentes, las cuales serán separadas por un proceso de flotación obteniendo en las colas las placas metálicas que alimentarán el proceso de doble lixiviación.

El cemento de cobre se obtendrá a partir de la cementación con polvos de Zn del PLS de la primera lixiviación. Cemento de Oro y Plata será obtenido a partir de la precipitación con borohidruro de sodio del PLS de la segunda lixiviación. Adicionalmente se obtendrá sulfato de zinc como subproducto de la cementación de cobre, la mayor parte de los residuos sólidos del proceso corresponden a plásticos y fibra de vidrio los cuales son susceptibles a reciclaje por empresas externas, por su parte para las soluciones residuales ácidas se determinará la forma de tratarlas para lograr disminuir su impacto medioambiental.

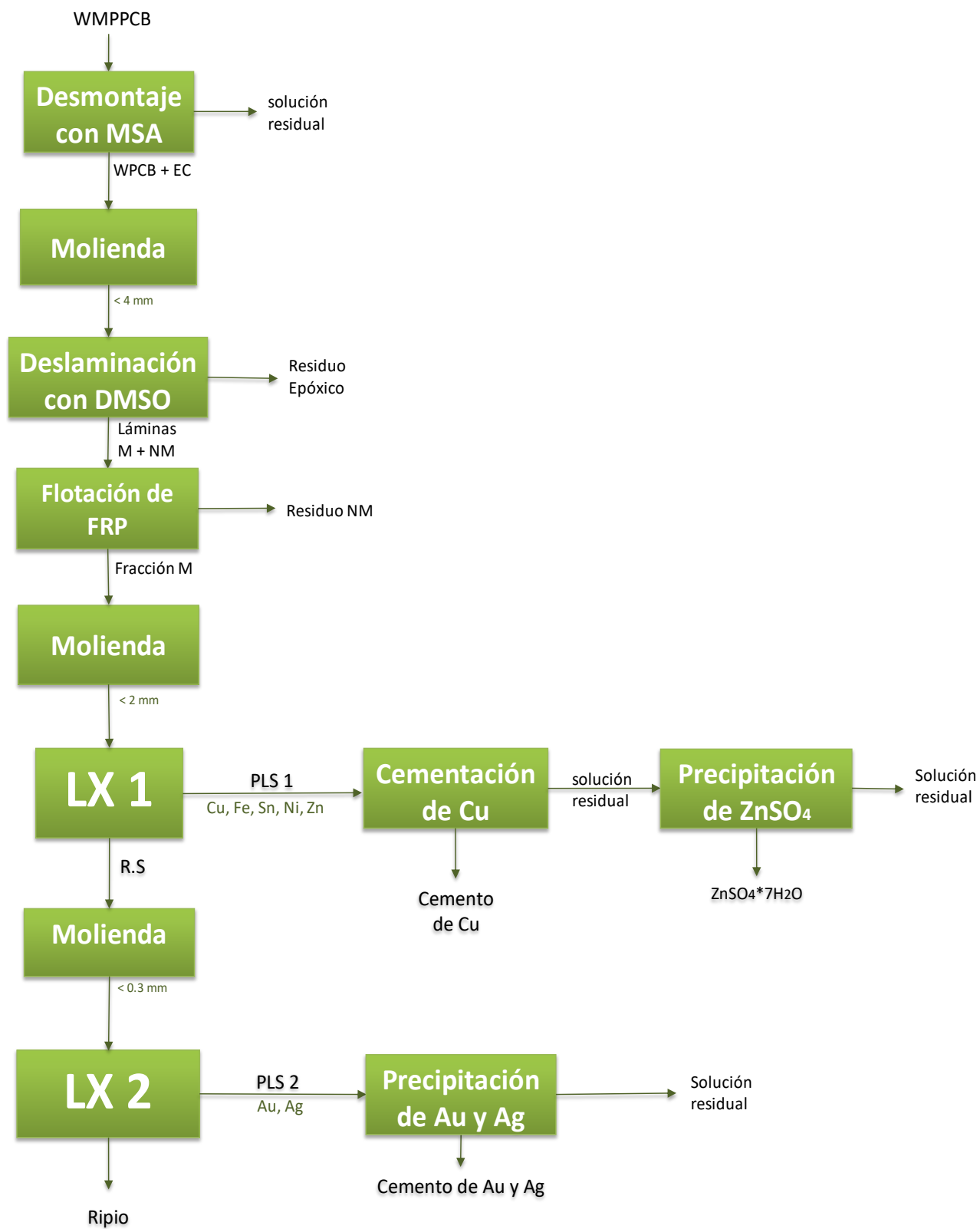


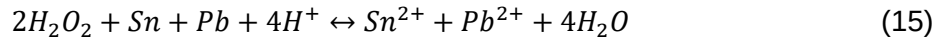
Figura 10: Diagrama de bloques preliminar para el procesamiento de WMPPCB

Respecto a ello, los procesos unitarios comprenden:

- **Desmontaje químico con CH_4SO_3**

Evitando el desmontaje manual (producto de las consecuencias de la manipulación de los RAEEs sobre la salud humana, principalmente los daños provocados por el plomo contenido en las soldaduras tales como daño en los riñones, cerebro y efectos sobre el sistema nervioso central y reproductivo [79]) y con la finalidad de disolver la soldadura, logrando separar PCB y EC se optó por el método desarrollado por Zhang [65] ya que comprende una alternativa innovadora mediante la cual se disuelve la soldadura de Sn y Pb con reactivos orgánicos y podría permitir la recuperación de Sn y Pb desde la solución residual.

Para ello, como se muestra en la Figura 11, se emplea una solución 3.5 M CH_4SO_3 (98-101%) y 0.5 M H_2O_2 (30%) durante 45 minutos obteniendo recuperaciones de 99.69%Pb y 102.91%Sn. Donde la disolución de Pb y Sn se da según la reacción (15) y los protones son aportados por el ácido metasulfónico al ionizarse siguiendo la reacción (16).



Como resultados del estudio se señalan las ecuaciones de disolución de Sn y Pb, ecuaciones (17) y (18) respectivamente, correspondientes con la disolución de la soldadura (63%Sn-37%Pb), donde A, B y C corresponden a la concentración de H_2O_2 [M], concentración de CH_4SO_3 [M] y tiempo [min].

$$\text{Tasa de Disolución Sn [\%]} = 52.51 + 3.46A + 9.03A^2 - 26.76B + 7.69B^2 - 19.16C - 3.14C^2 \quad (17)$$

$$\text{Tasa de Disolución Pb [\%]} = 50.59 + 2.32A + 8.94A^2 - 26.41B + 7.77B^2 - 18.86C - 2.66C^2 \quad (18)$$



Figura 11: Desmontaje químico del WMPPCB con CH_4SO_3 y H_2O_2

- **Molienda 4MM**

Como se mencionó anteriormente ya que los metales en la placa base se encuentran laminados placa por placa en resinas epoxi (como se muestra en la Figura 8 e)), es necesario emplear procesos de reducción de tamaño para aumentar el área de contacto de las partículas metálicas del WPCB con la solución lixivante. Para que los WPCB alcancen el tamaño de partícula adecuado para la deslaminación y posterior separación de la fracción metálica de la no metálica se optó por tratar el WPCB en un molino de martillos entregando un producto de 4 mm [61] que se dirige al proceso de deslaminación. Este equipo tritura el material utilizando fuerzas de impacto y corte por medio de cuchillas de corte y cuenta con una amplia aplicación desde la industria alimenticia, farmacéutica, material plástico, químicos y reciclaje ambiental.



Figura 12: Reducción de tamaño del WPCB

- **Deslaminación con DMSO**

Como ya se comentó, la PCB se encuentra compuesta por placas de metal y placas de fibra de vidrio laminadas en resina epoxi, por ende emplear un proceso como el propuesto por Zhu [68] [69] es una alternativa innovadora que podría competir con los mecanismos físicos de enriquecimiento ya que durante el tratamiento el DMSO se regenera y las resinas epoxi de bromo quedan dispuestas como residuos sólidos en la solución por lo cual el proceso es considerado eficiente y amigable con el medio ambiente. De esta forma se empleará un proceso de deslaminación con disolvente dimetilsulfóxido (DMSO) a razón S/L w/v 1:7 sobre WPCB de 16 mm² a 145°C logrando obtener, como se muestra en la Figura 13 placas metálicas y placas de fibra de vidrio por separado en sólo 30 minutos y sólidos residuales que corresponden a resina epoxi la cual se dirige hacia el reciclaje de epoxi, y las placas metálicas, FRP y resistencia líquida de soldadura son alimentadas al proceso de flotación.



Figura 13: Deslaminación de la MPPCB con DMSO

- **Flotación de Fibra de Vidrio**

Para separar las placas metálicas de la no metálicas se empleará el proceso de flotación de la Figura 14 con 0.12 g/L dodecilamina y 15 ppm MIBC, colector y espumante respectivamente, e hidróxido de sodio para ajustar el pH a 9.5, a condiciones de 3% sólidos, 30°C, 1400 rpm y 1 hora logrando recuperar un 99,91% FRP y un 97,64% del contenido metálico [80]. De este proceso se obtiene un concentrado no metálico que será dirigido hacia el reciclaje de plásticos y en las colas las placas metálicas que posteriormente pasará a molienda y lixiviación.

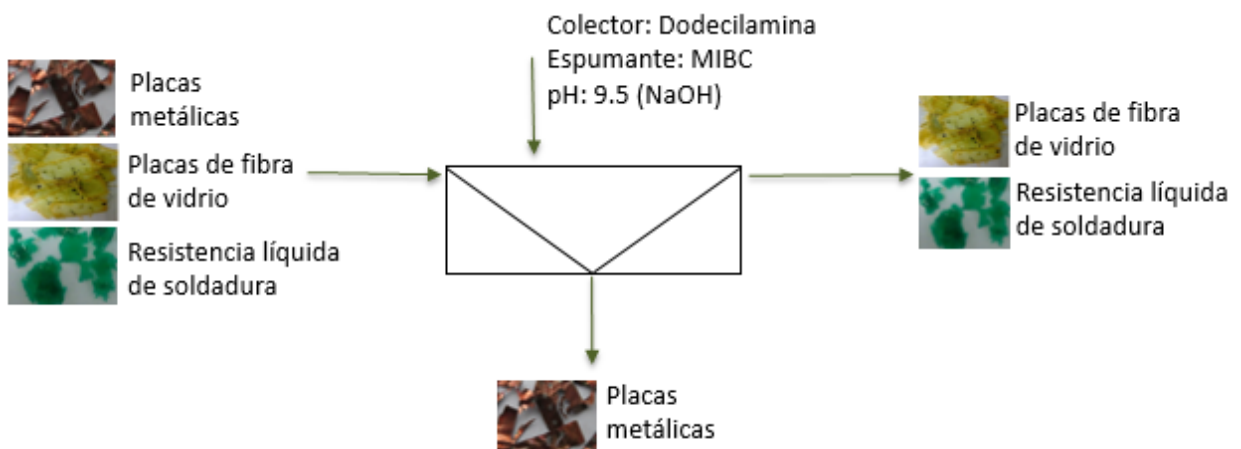


Figura 14: Flotación de FRP. Colas conteniendo las placas metálicas

- **Molienda 2MM**

Con la finalidad de aumentar la superficie de contacto del material con los reactivos de la primera lixiviación, las placas metálicas contenidas en las colas del proceso de flotación anterior son sometidas a un proceso de molienda mediante un molino de martillos [61] para obtener el tamaño adecuado para LX1 (2 mm).



- **LX1: Lixiviación con H_2SO_4 y H_2O_2**

La fracción con tamaño de partícula bajo 2 mm es alimentada a la primera lixiviación donde, como se mencionó en la sección 4.5.4, se lixiviará el Cu en 2 pasos consecutivos agregando 2M H_2SO_4 y 1,7M H_2O_2 durante el primer y segundo paso con las condiciones de lixiviación en fracción sólido líquido (S/L) 0,1 kg/L, 3 horas, 200 rpm y temperatura $20 \pm 2^\circ\text{C}$, como lo señaló Birloaga [41] en sus resultados para 3 pasos de lixiviación. Respecto a ello se optó por no realizar un tercer paso de lixiviación debido al bajo beneficio que supone éste en cuanto a la extracción de Cu (+1,7%).

Luego del primer paso de lixiviación, con la finalidad de separar la solución y el residuo sólido se emplea una etapa de separación S/L y el residuo sólido pasa al segundo paso de lixiviación, nuevamente se separa la solución del residuo sólido. Cuando los 2 pasos de lixiviación son completados, el residuo sólido pasará a una etapa de lavado con agua destilada y posteriormente luego de una separación sólido líquido, el residuo sólido de la LX1 se dirigirá a una etapa de molienda y ambas soluciones líquidas del primer y segundo paso de lixiviación pasarán a la etapa de cementación de Cu.

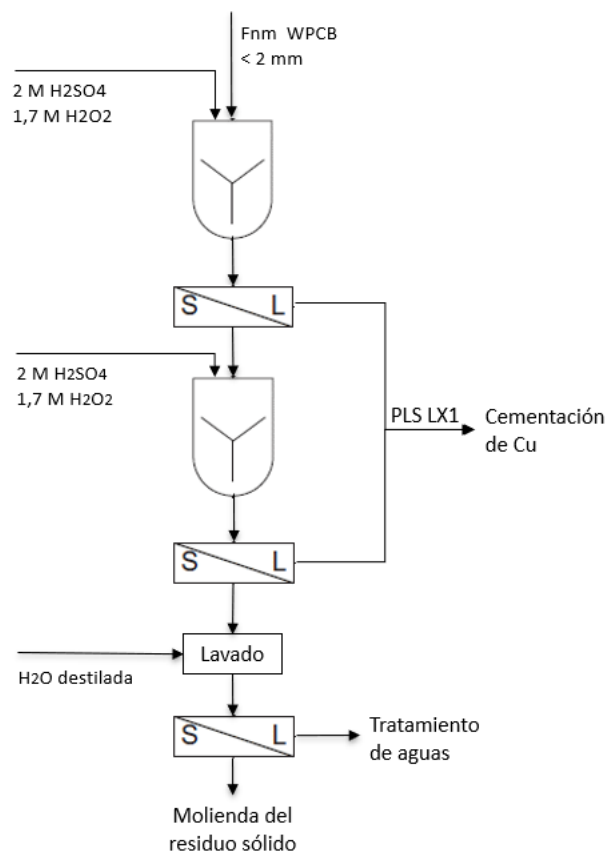


Figura 15: Proceso LX1, lixiviación con H_2SO_4 y H_2O_2 para extraer Cu

- **Cementación de Cu con polvos de Zn**

Con la finalidad de extraer el cobre contenido en el PLS de la LX1 mediante un proceso de cementación, tal como se muestra en la Figura 16, el PLS LX1 primeramente pasa a una etapa de neutralización con NaOH (ya que se trata de una solución muy ácida), luego de ello se lleva a cabo el proceso de cementación de Cu y Sn con polvos de Zn (acorde a las reacciones (11)(12) para lo cual se emplean 30 g/L Zn y como producto se espera obtener un cemento de Cu con 88.59%Cu y además con una completa cementación de Sn. [46].

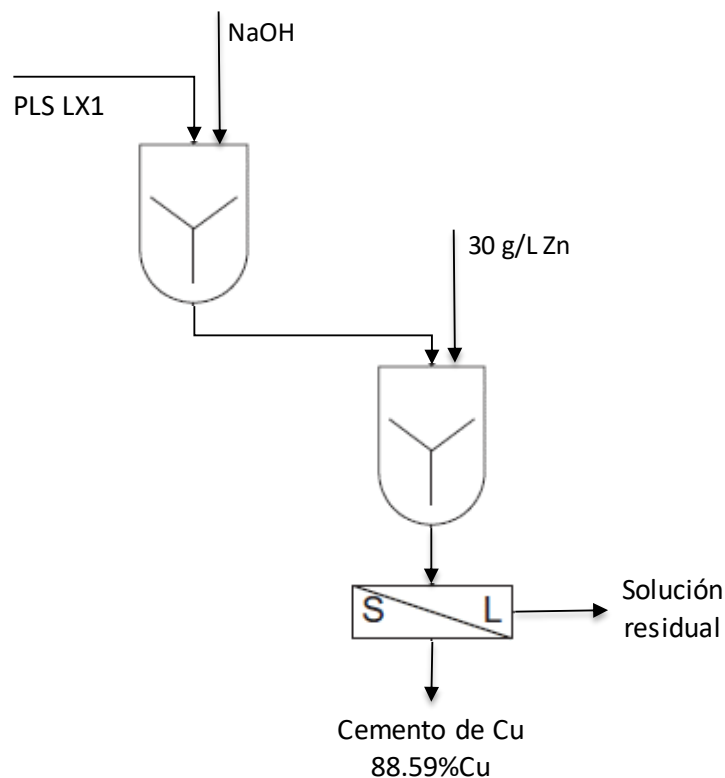
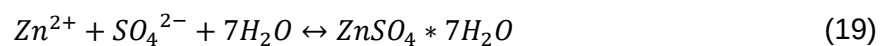


Figura 16: Cementación de Cu con polvos de Zn

Debido a la adición de Zn metálico para precipitar el Cu, la solución residual se encuentra compuesta por altas cantidades de Zn junto con otros metales (Tabla 17), por ende, la posibilidad de precipitar este metal como subproducto del proceso comprende un beneficio económico. Debido a ello, como se observa en la Figura 17, se optó por precipitar el zinc como sulfato de Zn heptahidratado desde la solución residual de la cementación de Cu por medio de la adición de ácido sulfúrico [81] siguiendo la reacción (19 para obtener $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ a 25°C durante 1 hora a 200 rpm.



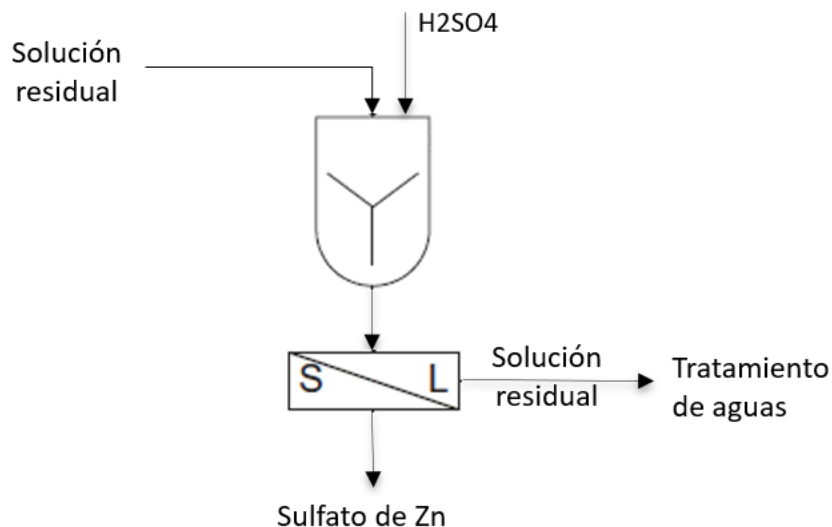


Figura 17: Precipitación de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ desde la solución residual de Cementación de Cu

- **Molienda del residuo sólido o Molienda 0.3 MM**

Para alcanzar el grado de liberación que permita extraer los metales preciosos en la segunda lixiviación (0.3 mm), el residuo sólido de la LX1 (bajo 2 mm) entrará a una etapa de molienda que se llevará a cabo mediante un molino vertical [61] entregando un producto bajo 0.3 mm. Como se muestra en la Figura 18, posteriormente el material bajo 0.3 mm se dirigirá a la segunda etapa de lixiviación o LX2.



Figura 18: Molienda del residuo sólido de la LX1

- **LX2: Lixiviación con H_2SO_4 , $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ y Fe^{3+}**

Para lograr extraer los metales preciosos Au y Ag desde el residuo sólido de la LX1 con un tamaño de partícula bajo 0.3 mm es necesario emplear un segundo proceso de lixiviación LX2, el que se lleva a cabo siguiendo las reacciones (5 a la (10, con concentraciones de 20 g/L $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$, 6 g/L Fe^{3+} y 0.1 M H_2SO_4 para el primer paso de lixiviación y 5 g/L de $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ segundo paso, ambos a condiciones de S/L (w/v) 1/10, 1 hora, 200 rpm y temperatura 20 ± 2

°C [46]. Como se observa en la Figura 19, el PLS obtenido o PLS LX2 cargado de Au y Ag ahora se dirige hacia el proceso de precipitación con SBH, y el residuo sólido de este proceso corresponde al residuo final de la planta de tratamiento de WMPPCB que deberá ser tratado posteriormente conforme a la legislación medioambiental.

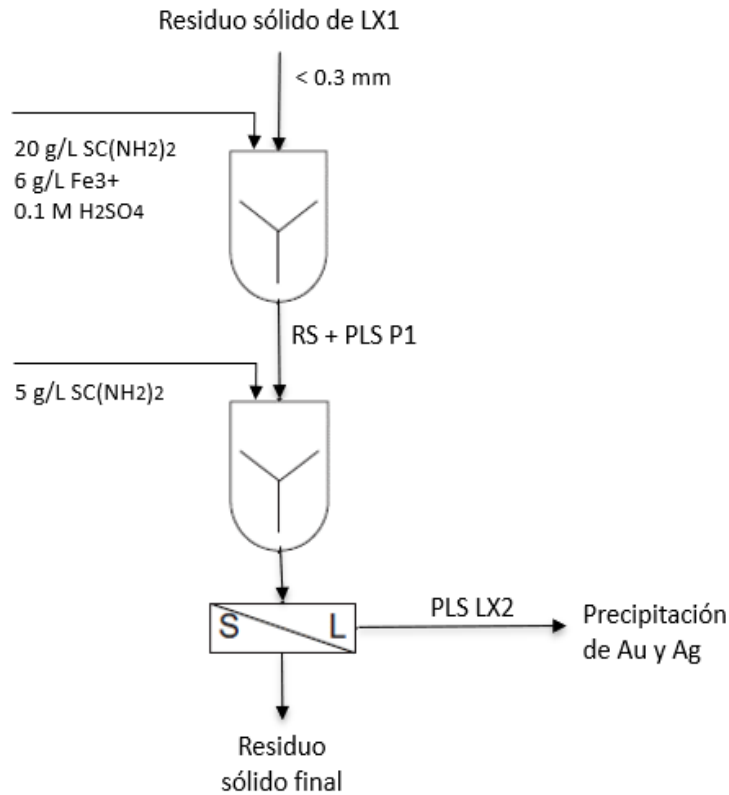


Figura 19: Proceso de LX2 con H_2SO_4 , $\text{SC}(\text{NH}_2)_2$ y Fe^{3+} para extraer Au y Ag

- Precipitación de Au y Ag con SBH**

Debido a la rápida cinética de precipitación de Au y Ag y las ventajas propias de obtener estos metales en forma nativa, se optó por el proceso de precipitación con borohidruro de sodio (SBH) [32]. El proceso ocurre como se muestra en la Figura 20, el PLS LX2 es alimentado al proceso donde se añaden 8 g/L de NaBH_4 para lograr la precipitación de Au y Ag (según las reacciones (13) y (14), este proceso se da a temperatura ambiente (20 ± 2 °C) durante sólo 15 minutos obteniéndose como producto cemento de Au y Ag.

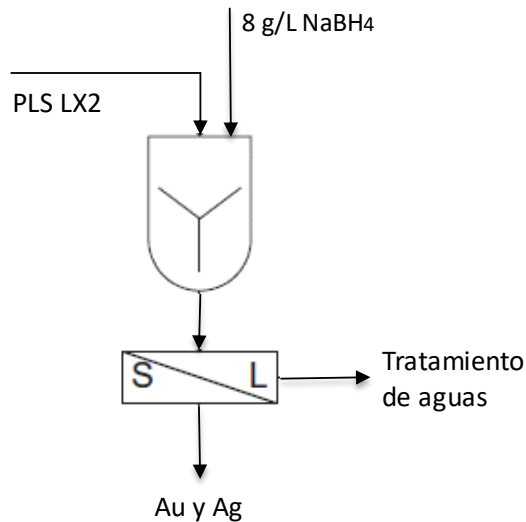


Figura 20: Precipitación de Au y Ag con NaBH₄

4.4 Balance másico

4.4.1 Flujo de alimentación

Para definir el flujo de alimentación a planta, primeramente, se realizó una recopilación de información de los teléfonos celulares importados a Chile a partir de diversos informes de los indicadores de comercio exterior informados por el Banco Central de Chile, datos que se muestran en la Figura 21 donde se puede apreciar la evolución anual en la cantidad de teléfonos celulares ingresados al país. Como se observa en la Figura 21 el boom de los teléfonos celulares en Chile se da en el año 2006, año en el cual éstos llegan al mercado chileno y cuya demanda se mantiene relativamente estable durante los 3 años siguientes, posteriormente sigue en aumento hasta alcanzar un máximo de 13.459.000 unidades importadas a Chile durante el año 2011, posteriormente se da un proceso de recesión producto de la situación económica del país, luego en el año 2015 comienzan nuevamente a aumentar las importaciones, pero en 2019 producto de la situación mundial vuelven a caer las importaciones de teléfonos celulares en Chile.

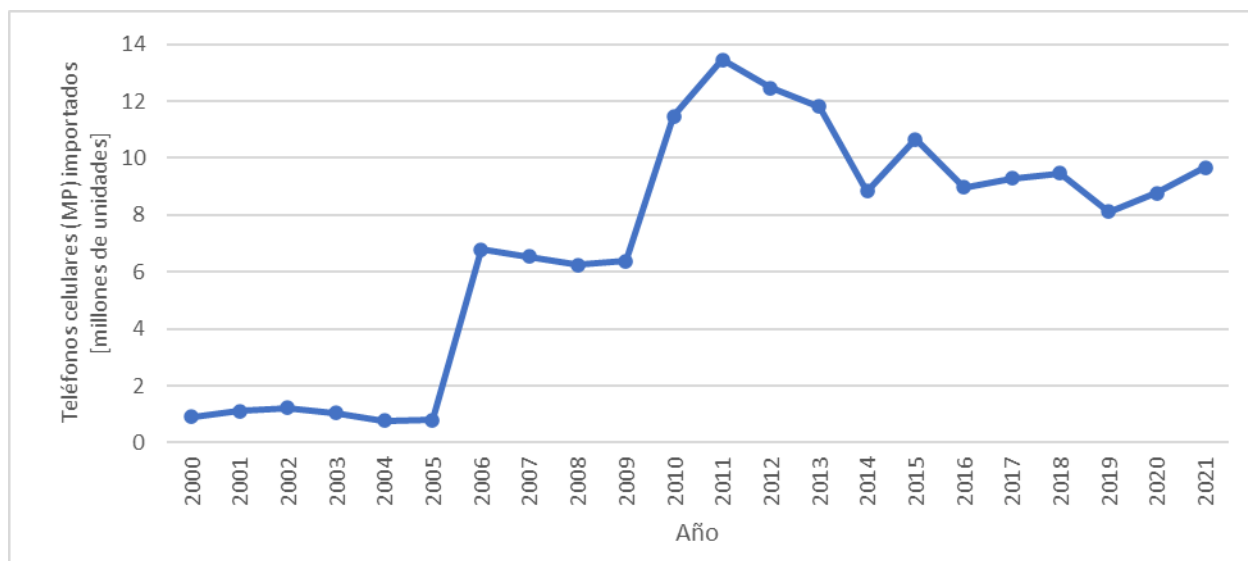


Figura 21: Evolución de la importación anual de teléfonos celulares a Chile desde el año 2000. Cifras del Banco Central de Chile [82]

A partir de estas cifras, se realizó una proyección de las importaciones anuales de teléfonos celulares en Chile, para ello se consideró un aumento anual del 2%, (basado en que el promedio de aumento desde el año 2007 al 2020 corresponde a un 4.11% y un 0.69% desde el año 2015 al 2020, teniendo de esta forma con un valor del 2% provistos escenarios favorables y desfavorables económicamente).

Respecto a la cantidad de celulares desechados anualmente, al año 2018 la vida media de un celular se encontraba entre 18 a 24 meses [83], actualmente de la mano del mayor desarrollo y funcionalidad de los equipos la vida media de un celular ha alcanzado sólo los 12 meses [84]. Sin embargo, se espera que dentro de los próximos años a partir de las restricciones en cuanto a la elaboración de los RAEEs que tiene como finalidad eliminar la obsolescencia programada de los mismos aumentando su vida útil y por otra parte la incorporación de políticas de reciclaje 5R (reducir, reparar, reutilizar, recuperar y reciclar) respecto a la ley REP se consideraron 2 años como vida media para un teléfono celular.

Ya que aún no existe el decreto supremo que establezca las metas de recolección de RAEEs para la ley REP, se estimó un 50% de recolección de RAEEs y por ende un reciclaje de la mitad de los teléfonos celulares desechados anualmente en Chile. Además, se consideraron 170 gr como el peso promedio de un teléfono celular basado en el peso de los modelos actuales.

Ahora bien, respecto a los aparatos que serán procesados se considerarán los teléfonos celulares desechados desde el año 2019, y respecto a ellos cabe señalar que los equipos dispuestos a ser reciclados de Anexo A Tabla 32 corresponden al flujo de teléfonos celulares que deben ser desmantelados por empresas externas.

A partir de la estimación de la Tabla 32 (Anexo A) y los porcentajes mínimo, máximo y promedio del peso del PCB en comparación con el peso del teléfono celular (Tabla 10) se estimó, como se muestra en la Tabla 18, el flujo de tarjetas de circuitos impresos de teléfonos celulares de desechos a procesar en la planta de tratamiento. Para cálculos posteriores, debido a las proyecciones de WMPPCB a procesar se van incrementando, será utilizado el promedio total de WMPPCB a procesar (46,4 kg/h).

Tabla 18: Estimación del Flujo de WMPPCB a procesar en la Planta de Tratamiento

Año	WMPPCB a procesar				
	Mínimo [ton]	Máximo [ton]	Promedio [ton]	Promedio [ton/h]	Promedio [kg/h]
2019	165,9	308,1	229,1	0,03	26,5
2020	169,1	314,0	233,5	0,03	27,0
2021	144,8	268,8	199,9	0,02	23,1
2022	156,7	291,0	216,4	0,03	25,0
2023	172,7	320,7	238,4	0,03	27,6
2024	207,2	384,8	286,1	0,03	33,1
2025	248,6	461,8	343,4	0,04	39,7
2026	298,4	554,1	412,0	0,05	47,7
2027	358,0	664,9	494,4	0,06	57,2
2028	429,6	797,9	593,3	0,07	68,7
2029	515,6	957,5	712,0	0,08	82,4
2030	618,7	1149,0	854,4	0,10	98,9
Promedio				0,05	46,4

Posteriormente a partir de la composición porcentual del contenido metálico y no metálico de la Tabla 11 y el flujo de WMPPCB a procesar, se determinó el flujo de alimentación respecto a sus componentes metálicos y no metálicos que se muestra en la Tabla 19 con lo que se dio paso al balance en los diferentes procesos para el tratamiento de estos.

Tabla 19: Flujo de alimentación a planta

Material	Composición promedio en WMPPCB [%]	Flujo para procesar [kg/h]
Cu	38,57	17,90
Al	0,64	0,30
Pb	1,22	0,57
Fe	4,27	1,98
Sn	2,58	1,20
Ni	2,54	1,18
Zn	2,07	0,96
Ag	0,06	0,03
Au	0,08	0,04
Fibra de vidrio	31,56	14,65
Resina epóxica	14,75	6,85
Otros plásticos	1,66	0,77
M	52,03	24,15
NM	47,97	22,27

4.4.2 Balance por proceso

1. Desmontaje con CH₄SO₃

Dentro de las consideraciones necesarias para llevar a cabo el balance másico en el proceso de desmontaje de los componentes electrónicos desde la placa de circuito impreso por medio de la disolución de la soldadura Pb-Sn se tienen:

- Disolución de un 99,7%Pb y 100%Sn determinados según las fórmulas estimadas para la tasa de disolución de Sn y Pb y el contenido metálico de Pb (62 ppm) y Sn (70 ppm) referenciales a partir de los estudios de Zhang et al [65]. Anexo B
- 15% sólidos, en base a valores industriales típicos. 97% eficiencia.
- Las PCB se encuentran diseñadas para que la humedad del entorno no penetre [85], evitando generar problemas de oxidación internos en los EC y circuitos que causarían la falla del producto, lo cual se logra principalmente con recubrimientos de resina y resistencia líquida de soldadura. Por tanto, se consideró un 12% de humedad del WPCB y EC obtenidos del proceso, valor que se encuentra bajo el 15% de humedad permitida por los equipos de molienda utilizados [86].

- Separación de los WPCB-EC desde la solución residual por medio de un harnero vibratorio con mallas de aberturas de 2 mm, detallado en la Tabla 22.

En la Figura 22 se muestra el balance másico resultante, donde para un flujo de ingreso de 46,4 kg/h de WPCB conteniendo 1,22% Pb y 2,58%Sn se requieren 232,1 L/h de una solución 0,5 M de H_2O_2 y 3,5 M de CH_4SO_3 para, luego de transcurridos 45 minutos, lograr disolver la soldadura Pb-Sn obteniendo 223,8 L/h de solución residual con 2,4 g/L de Pb^{2+} y 5,2 g/L de Sn^{2+} , y por otra parte las tarjetas de circuito impreso con sus componentes electrónicos libres quedando con un 0,004% de Pb para pasar al siguiente proceso aguas abajo.

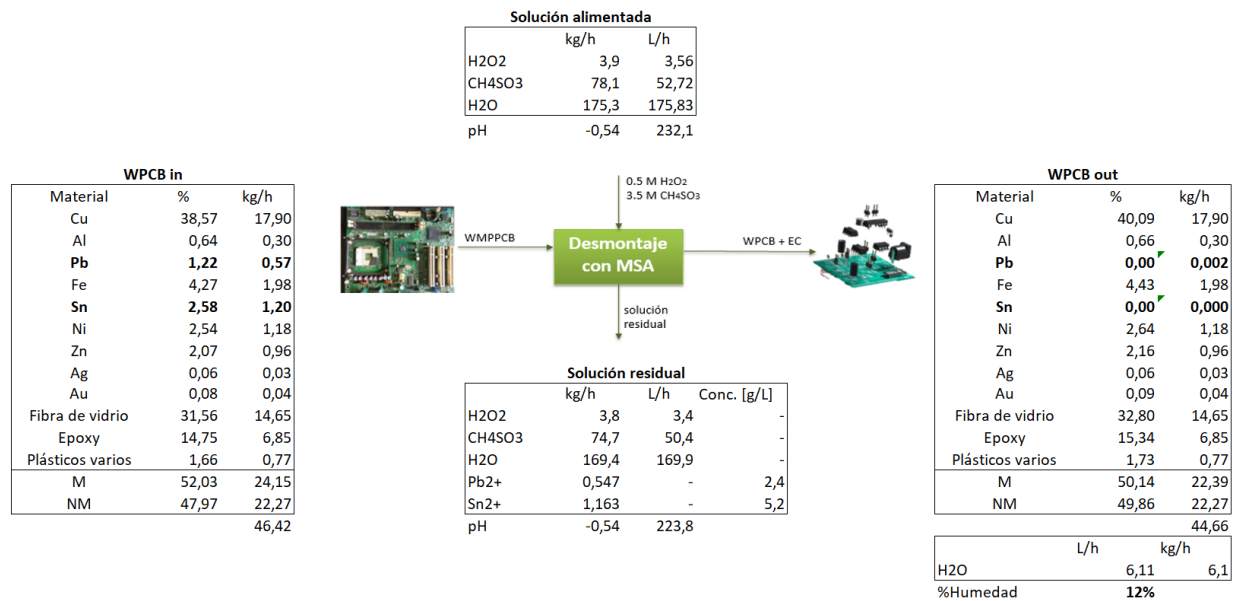


Figura 22: Balance másico del proceso Desmontaje con MSA

2. Molienda 4 MM

En la Figura 23 se aprecia el balance másico del proceso de molienda de las WMPPCB hasta el tamaño requerido para el proceso de deslaminación correspondiente a 4 mm, para ello se consideraron pérdidas de material del 3%, y humedad del 12% estando como se comentó anteriormente bajo la humedad permitida del 15% [86]. De esta forma ingresan 44,66 kg/h de WPCB, con un tamaño promedio de 13,5 cm de largo y 8,2 cm de ancho, a un molino de martillos donde son trituradas por medio de fuerzas de impacto y corte producidas por cuchillas de corte hasta obtener un producto bajo 4 mm.

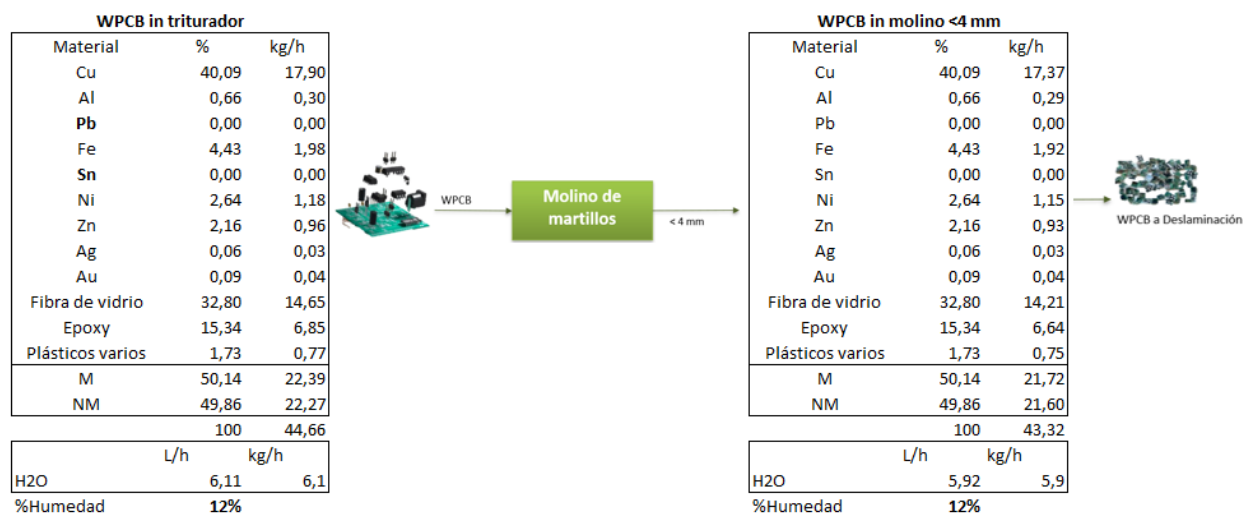


Figura 23: Balance másico del proceso de Molienda 4 mm

3. Deslaminación con DMSO

Para llevar a cabo el balance másico en el proceso de deslaminación de las placas de circuito impreso con $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ no se necesitaron otras consideraciones a las dispuestas en el trabajo de Zhu et al [68] [69]. Se emplearon etapas de lavado de los sólidos residuales del proceso y de las placas deslaminadas, para los primeros se consideró el lavado con agua en 3 etapas a un 30% de sólidos y posteriormente 2 etapas de lavado con etanol mediante riego con una razón líquido-sólido de 0,25 v/v, para las placas deslaminadas sólo se consideró el lavado con agua para continuar al proceso posterior. También se consideró que debido a que el proceso ocurre en dos etapas, primero la disolución de la resina epóxica y obtención de las placas y segundo la evaporación rotativa de la solución residual donde se regenera el $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ y se obtiene la resina como residuo sólido, llevar a cabo estas etapas por separado en 2 reactores.

Los resultados del balance másico se muestran en la Figura 24, donde a partir de 43,3 kg/h de WMPPCB con un 15,34% de resina epóxica es posible extraer la totalidad de esta (6,64 kg/h) producto de su disolución mediante $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ y posterior evaporación rotativa de la solución obteniendo la resina epoxi como residuo sólido y el $(\text{CH}_3)_2\text{SO}$ regenerado (con 2% de pérdida de la solución, requiriendo la reposición de 6,67 kg/h). Por otra parte, se obtienen 36,67 kg/h de WMPPCB deslaminadas, es decir, placas metálicas (59,22%), placas de fibra de vidrio (38,74%) y resistencia líquida de soldadura (2,04%) que posterior al lavado con agua son enviadas al proceso de flotación FRP.

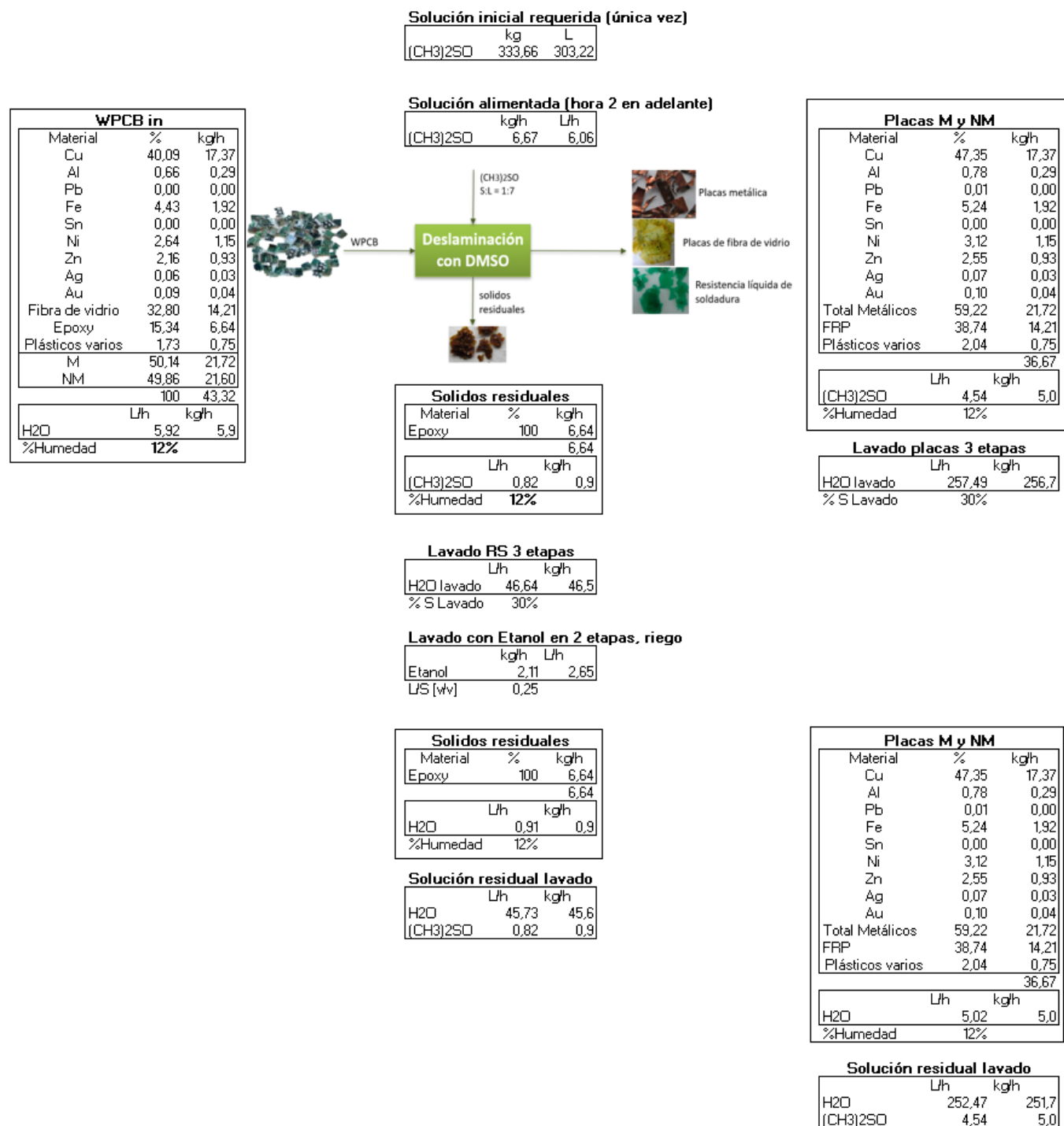


Figura 24: Balance másico del proceso de Deslaminación con DMSO

4. Flotación de FRP

Dentro del proceso de flotación, adicional a la información recopilada a partir de los resultados de Olivera et al. [80], se consideraron:

- 35% sólidos en el concentrado no metálico y 3% sólidos para la operación de las celdas. Eficiencia del 97%
- La configuración de las celdas de flotación para 3 bancos, como se observa en la Tabla 20, se determinó a partir de la recuperación referencial por banco y los parámetros k considerando R_{∞} igual a 1 con los cuales fue posible definir el número de celdas requeridas, recuperación real, volumen de celdas por banco y la recuperación del circuito correspondiente a R_{FV} 99,86% y R_M 3,09%.
- Separación del sólido desde el concentrado no metálico mediante separador centrífugo, 3 etapas de lavado con agua a una razón de 30% sólidos y 2 etapas de lavado con etanol a una razón S/L (v/v) de 0,25 para obtener un residuo sólido no metálico final con un 12% de humedad. Y separación del sólido desde el relave metálico mediante harnero con malla 2 mm.

El balance másico del proceso de flotación de fibra de vidrio se muestra en la Figura 25, donde a partir de 36,67 kg/h de placas metálicas y no metálicas obtenidas del proceso anterior se obtiene un concentrado no metálico (32,1% NM) y un relave metálico (1,69% M). Posteriormente el relave pasa por un harnero para obtener 21,07 kg/h de sólido con 79,88% Cu, 0,17% Au y 0,12% Ag que son dirigidos hacia el proceso de molienda, el concentrado NM ingresa a un separador centrífugo para obtener como residuos sólidos del proceso 15,79 kg/h conteniendo 87,16% FRP y 4,59% plásticos.

Tabla 20: Determinación del número de celdas por banco

Banco	Ref. [80]		N° celdas	R FV calculada	Error	N° celdas real	R _{FV} real	R _M real	Volumen celda [L]
	R _{FV}	R _M							
1	93,74%	10,89%	2,1	93,74%	0	2	92,97%	9,66%	13,6
2	99,61%	10,89%	4,2	99,61%	0	4	99,51%	0,93%	3,0
3	98,81%	1,19%	3,3	98,81%	0	3	98,14%	3,00%	5,7
							99,86%	3,09%	

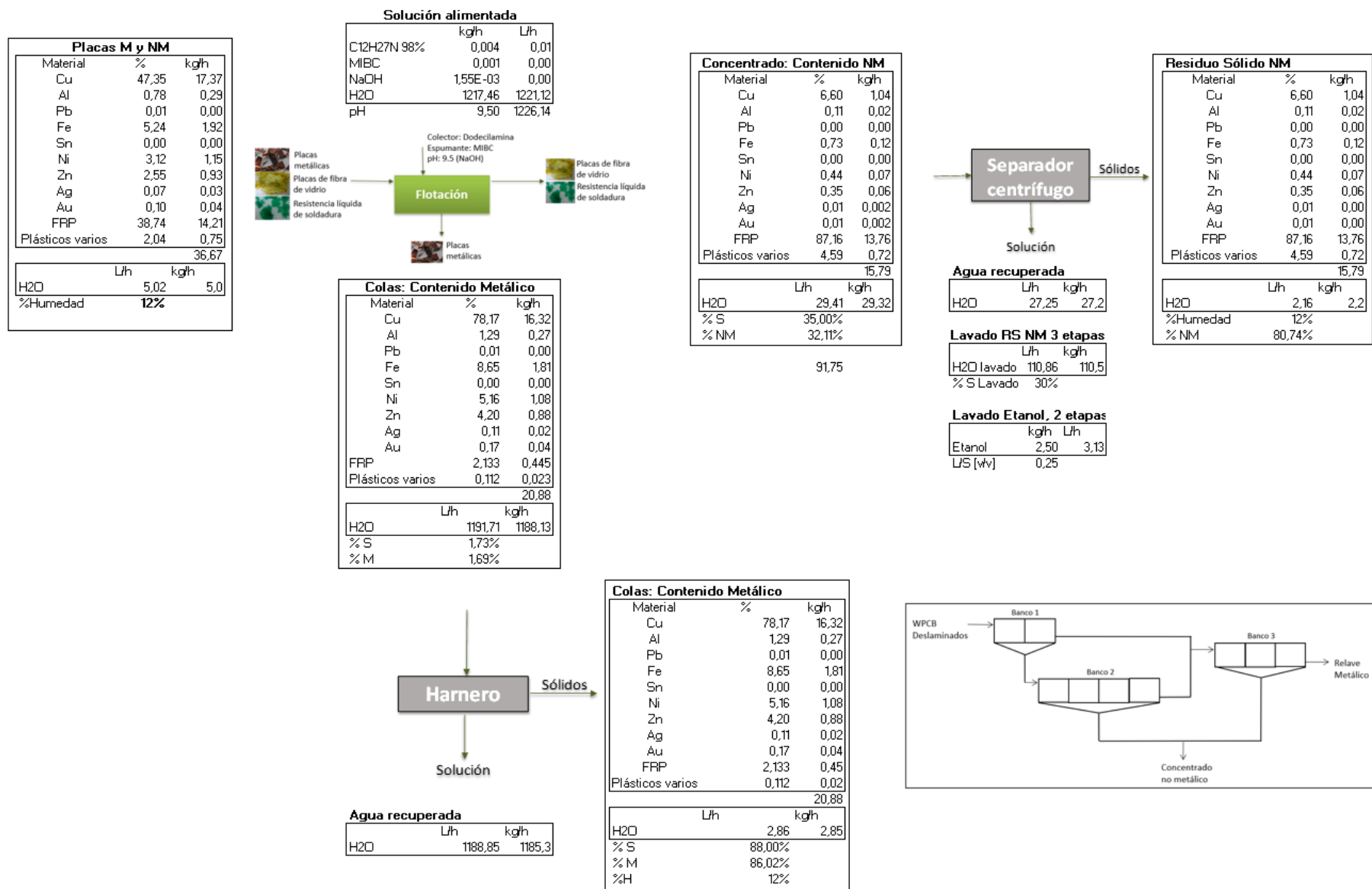


Figura 25: Balance másico del proceso de Flotación FRP

5. Molienda 2 MM

En la Figura 26 se muestra el balance másico del proceso de molienda de las placas metálicas hasta el tamaño requerido para el proceso de lixiviación posterior (2 mm), para ello se considera la operación del molino de martillos con pérdidas de material del 3%, y humedad del 12%. Al molino ingresan 20,88 kg/h de placas metálicas que pasan por las cuchillas de corte hasta obtener un producto bajo 2 mm que es dirigido hacia la lixiviación LX1.

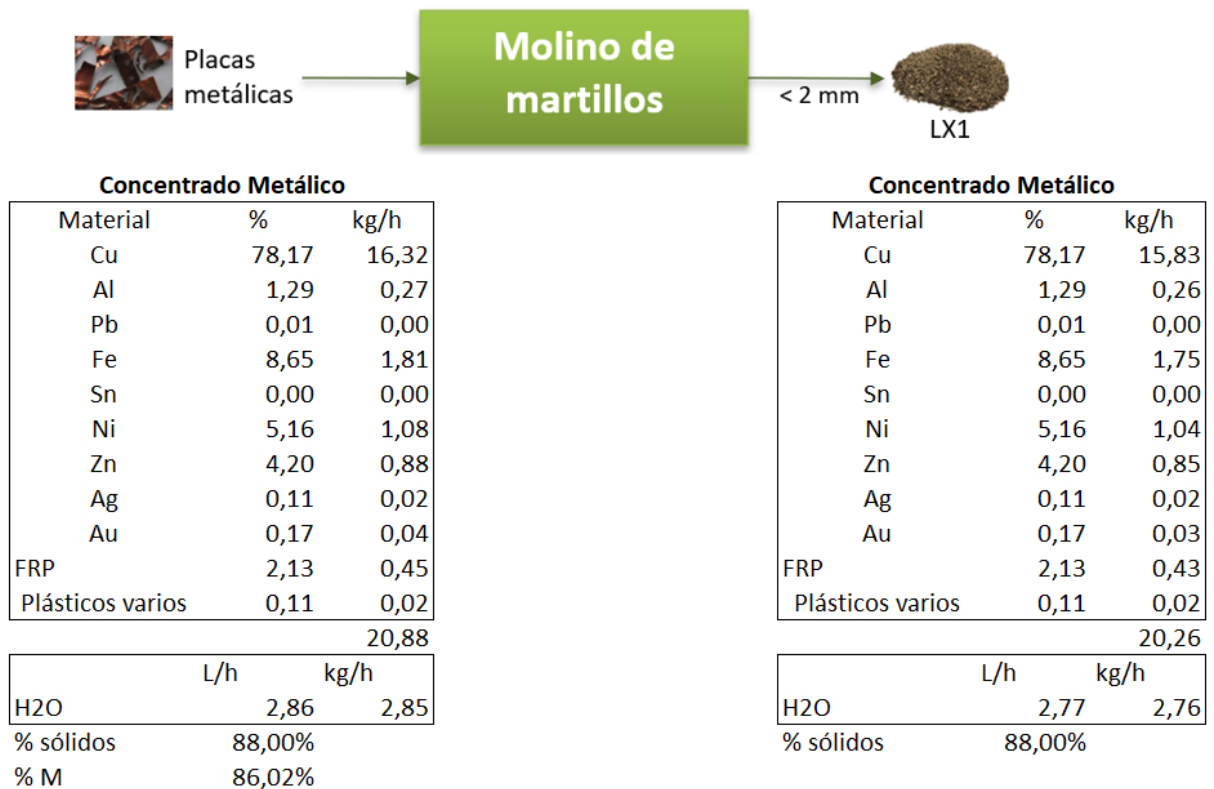


Figura 26: Balance másico proceso Molienda 2 mm

6. Lixiviación LX1

A partir de los resultados para la lixiviación en 3 pasos se determinó el contenido metálico extraído en 2 pasos de lixiviación y la composición correspondiente al residuo sólido, determinando que durante el proceso se logra extraer un 96,57%Cu (77,41% y 19,16% en el primer y segundo paso de lixiviación) entre otros elementos como se muestra en la Tabla 21. Con ello y por medio de las

reacciones de lixiviación de los diversos metales con H_2SO_4 y H_2O_2 (reacciones (3) y (4)) y la composición del WMPPCB de ingreso al proceso se desarrolló el balance másico.

Tabla 21: Contenido metálico extraído en 2 pasos de lixiviación LX1

	Al	Cu	Fe	Sn	Ni	Zn	Pb	Ag	Au
P01 LX	33,78%	77,41%	61,40%	44,44%	56,52%	81,91%	1,49%	25,38%	0%
P02 LX	27,94%	19,16%	12,72%	26,98%	26,09%	13,83%	1,49%	22,37%	0%
R.S	38,28%	3,43%	25,88%	28,58%	17,39%	4,26%	97,02%	52,25%	100,00%
R total	61,72%	96,57%	74,12%	71,42%	82,61%	95,74%	2,98%	47,75%	0,00%

No se requirieron consideraciones adicionales al proceso de lixiviación como tal, sin embargo, dentro del proceso de separación centrífuga se estableció un 12% de humedad retenida por el residuo sólido y 3 etapas de lavado del residuo sólido con agua a un 30% sólidos ya que éste posteriormente será tratado para la extracción de metales preciosos en la LX2, además de considerar una eficiencia del 98%.

Como se observa en la Figura 27 ingresan 20,26 kg/h de sólidos al proceso de lixiviación con H_2SO_4 y H_2O_2 , para lixiviar este flujo son requeridos en el primer paso de lixiviación 202,6 L/h de una solución 2 M H_2SO_4 y 1,7 M H_2O_2 para luego de 3 horas lograr extraer, como muestra la Tabla 21, un 77,41% Cu, 81,91% Zn, 61,40% Fe entre otros metales. Finalizado el primer paso de LX1 se separan los sólidos del PLS por medio de un separador centrífugo resultando 185,57 L/h de PLS (PLS P1) y 5,84 kg/h de residuos sólidos con un 70,04% Cu que ingresan al segundo paso de lixiviación.

Finalizado el segundo paso de lixiviación, desarrollado a las mismas condiciones que en el primer paso, se logra una recuperación total de 96,57% Cu, 95,74% Zn y 82,61% Ni entre otros metales (valores en la Tabla 21) obteniendo desde el segundo paso de lixiviación 50,62 L/h de PLS y 1,42 kg/h de residuos sólidos conteniendo un 39,3% Cu, 2,48% Au y 0,88% Ag que es dirigido posteriormente al proceso de lixiviación de metales preciosos. El flujo de PLS final del proceso corresponde a 242,3 L/h conteniendo principalmente Cu y Fe en solución con concentraciones de 61,8 y 5,25 g/L respectivamente será dirigido hacia el proceso de cementación de Cu.

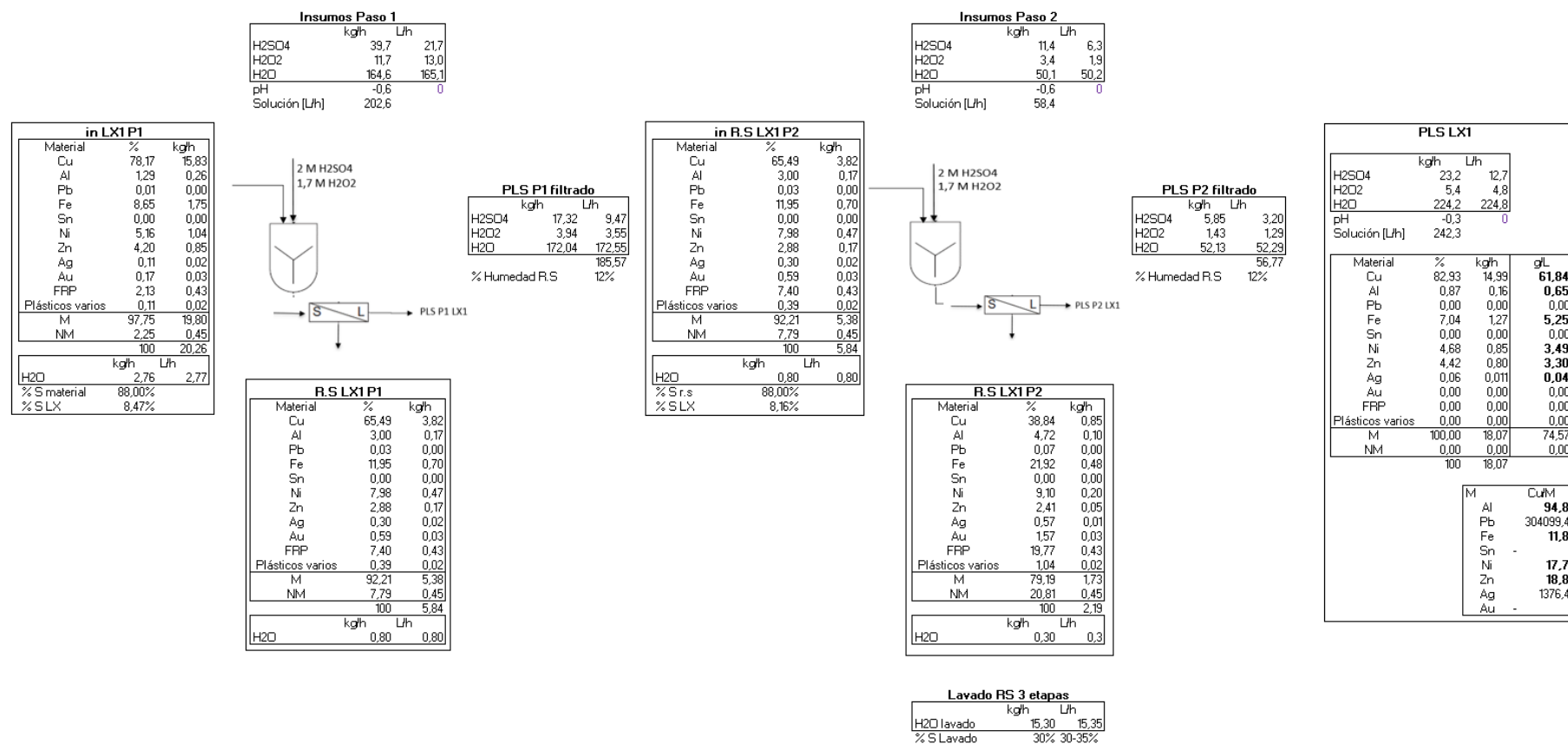


Figura 27: Balance másico del proceso de Lixiviación LX1

7. Cementación de Cu

A partir de los resultados de Birloaga [46] se determinó la concentración necesaria de polvo de Zn para precipitar el Cu junto con otros metales desde el PLS obtenido del proceso de LX1, de así para el PLS LX1 con 66,4 g/L de cobre en solución son requeridos 76,8 g/L de polvo de Zn.

Para la neutralización con NaOH se consideró un pH igual a 4 para llevar a cabo el proceso de cementación de Cu. También se consideraron etapas de lavado del cemento de Cu resultante, primero 3 etapas de lavado con agua al 30% sólidos y posteriormente 2 etapas de lavado con etanol con razón S/L (v/v) de 0,25, y eficiencia del 97%.

En la Figura 28 se observa el balance másico del proceso, donde primeramente el PLS P1 ingresa a una etapa de neutralización con 18,9 kg/h de NaOH, posteriormente el PLS con un pH igual a 4 pasa a un segundo donde se lleva a cabo como tal el proceso de cementación mediante la adición de 17 kg/h de polvo de zinc para obtener luego de 15 minutos 16,56 kg/h de cemento de Cu con un 87,56% Cu.

La solución residual del proceso de cementación de cobre que contiene 71,95 g/L de zinc en solución ingresa al proceso de precipitación de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ para lo cual son requeridos 29,4 kg/h de H_2SO_4 [81] logrando obtener, luego de transcurrida 1 hora, 70,96 kg/h de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como subproducto del proceso y 198,4 L/h de una solución residual con 2,44 g/L Cu.

8. Molienda del residuo sólido

En la Figura 29 se muestra el balance másico del proceso de molienda del residuo sólido hasta el tamaño requerido para el proceso de segunda lixiviación (0,3 mm), para ello se considera la operación del molino vertical con pérdidas de material del 3%, y humedad del 12%. Ingresan 2,19 kg/h de residuos sólidos con tamaño bajo 2 mm al molino vertical para generar un producto bajo 0,3 mm que es dirigido hacia la lixiviación LX2.

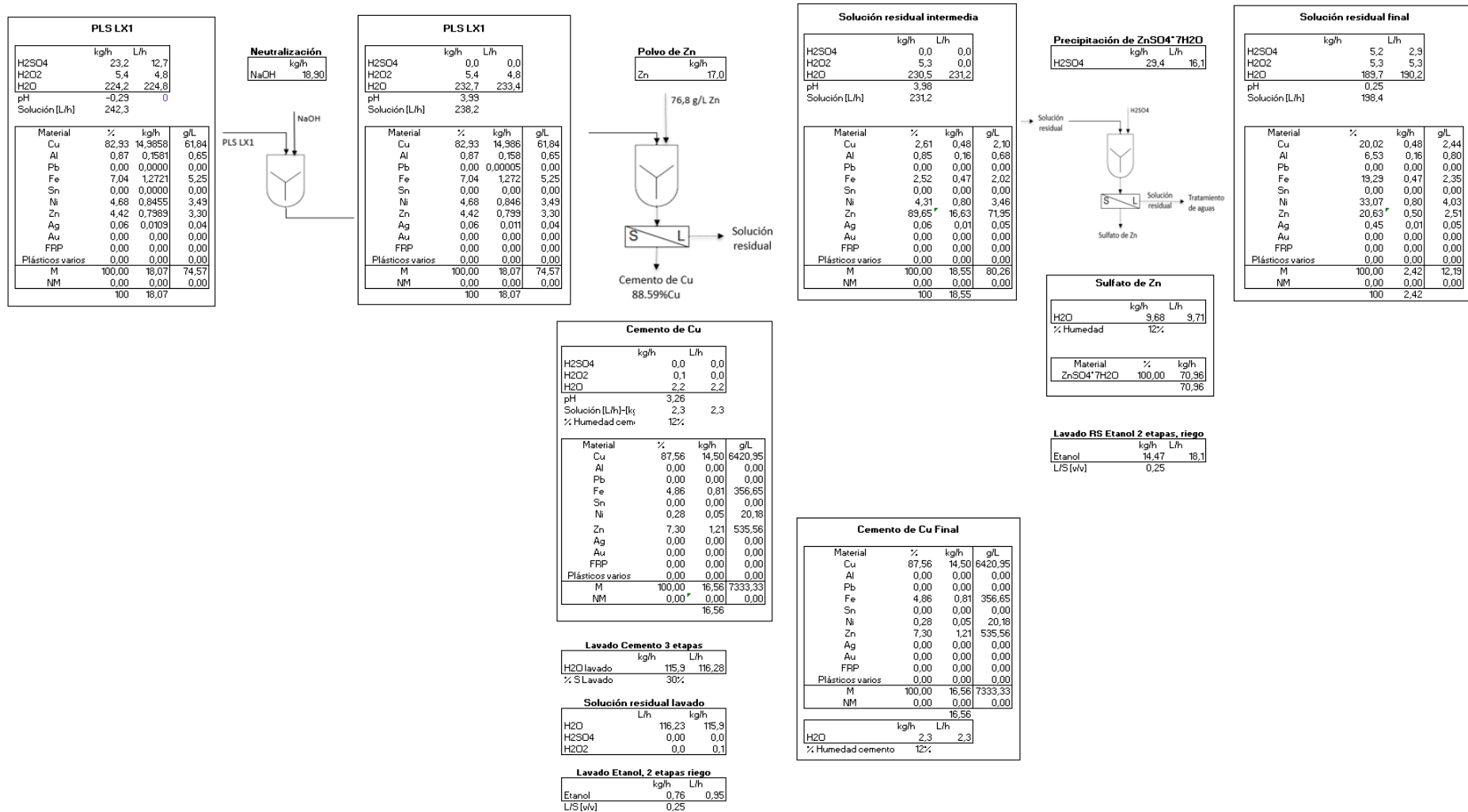


Figura 28: Balance másico del proceso de Cementación de Cu y precipitación de sulfato de zinc heptahidratado

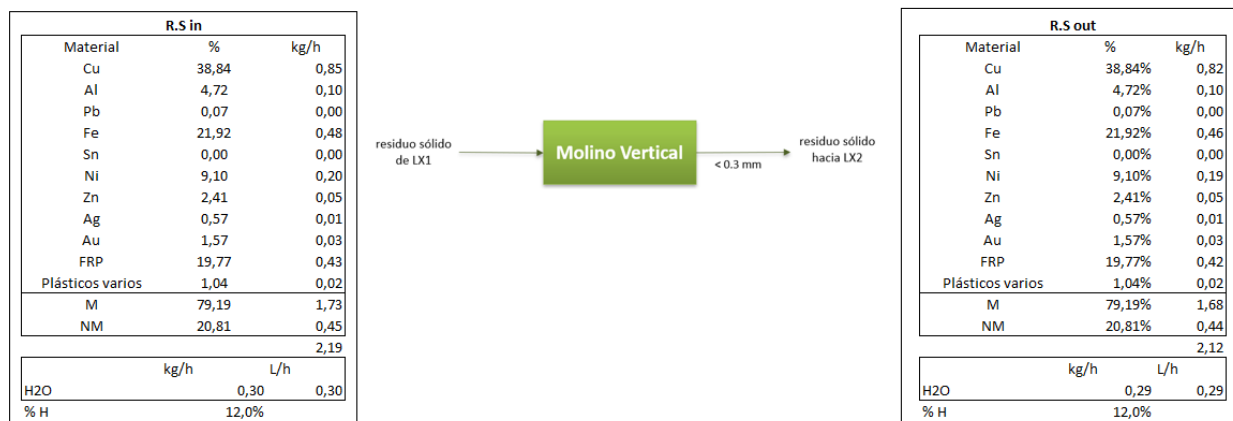


Figura 29: Molienda del residuo sólido, 0.3 mm

9. Lixiviación LX2

Adicional a los datos obtenidos de los resultados de Birloaga [39] [46] se consideró la no descomposición de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ en base a los mismos resultados, donde el autor menciona que las características favorables para la estabilidad de la Tiourea ($\text{TU} < 24 \text{ g/L}$, 6 g/L Fe^{3+} y 22°C) corresponden a las concentraciones y temperatura utilizadas. También se descartó la ocurrencia de la reacción de TU con Cu^{2+} ya que el residuo sólido de LX1 que ingresa a este proceso pasa anteriormente por 3 etapas de lavado. El lavado del residuo sólido se consideró en 3 etapas con agua a un 30% sólidos, obteniendo una humedad final del residuo sólido final del 12%. Y se consideró una eficiencia del 98%.

El balance másico del proceso se presenta en la Figura 30, donde ingresan al primer paso de lixiviación 2,12 kg/h conteniendo 1,57% Au y 0,57% Ag que son tratados con 21,2 L/h de una solución con 20 g/L $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$, 6 g/L Fe^{3+} y 0,1 M H_2SO_4 obteniendo un residuo sólido con 0,34% Au y 0,26% Ag que ingresa junto al PLS al segundo paso de lixiviación. En el segundo paso de lixiviación solo se añaden 5 g/L de $\text{CS}(\text{NH}_2)_2$ donde luego de transcurrida 1 hora es posible obtener 2,08 kg/h de residuo sólido final con 0,144% Au y 0,137% Ag, y el PLS final (PLS LX2) correspondiente con 20,7 L/h conteniendo 1,5 g/L Au y 0,4 g/L Ag que se dirige hacia el proceso de precipitación de Au y Ag.

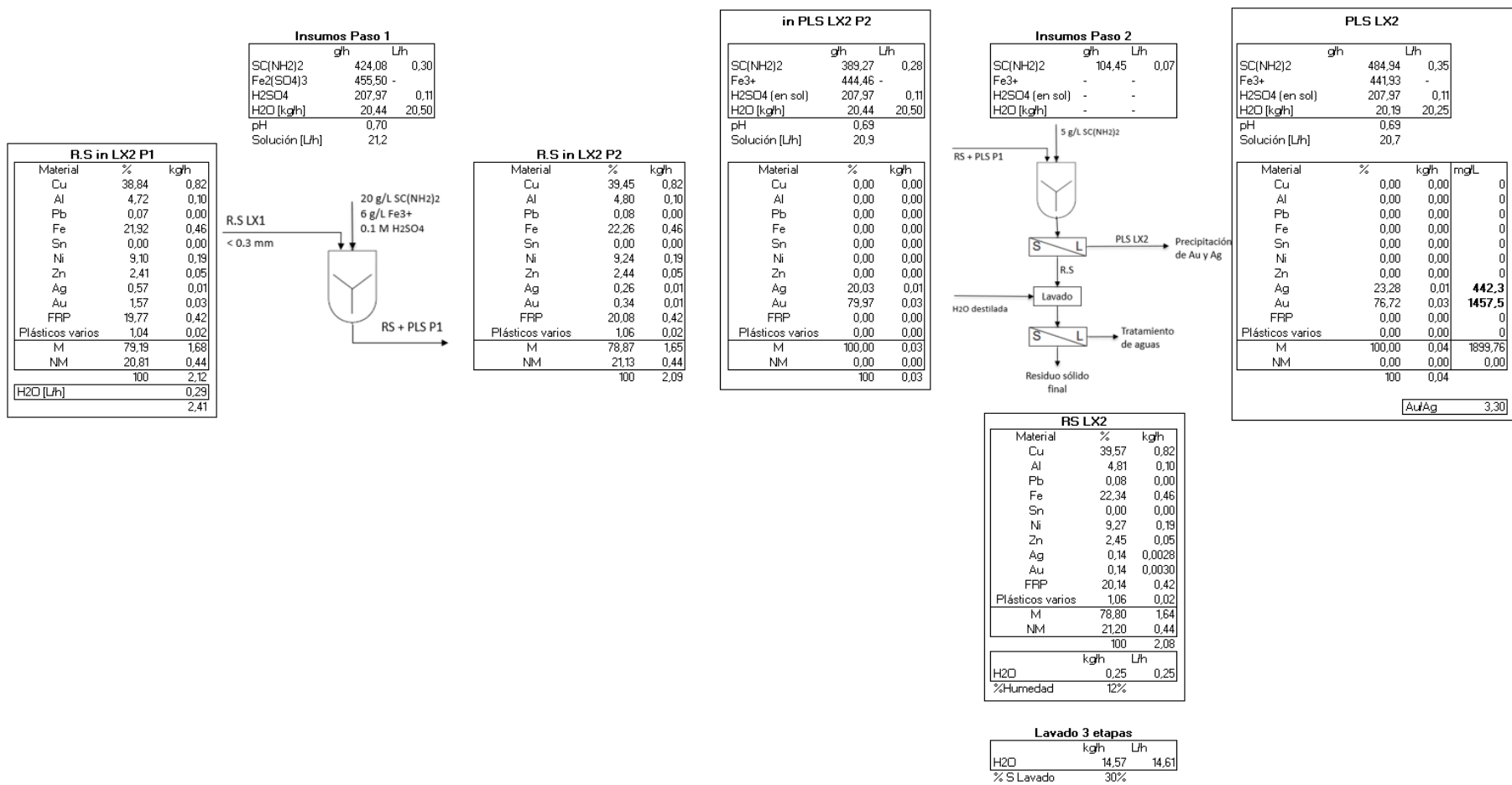


Figura 30: Balance másico del proceso de Lixiviación LX1

10. Precipitación de Au y Ag

Producto de la diferencia de concentraciones en el PLS de referencia [32] y el PLS LX2 del proceso propuesto, se determinó el porcentaje en exceso del NaBH_4 referencial (considerando un 10% de exceso de OH^-) para con ello determinar la concentración de NaBH_4 acorde al PLS LX2 cuyo valor resultó en 251,3 g/L. Adicionalmente se consideró el lavado del precipitado de Au y Ag, 3 etapas de lavado con agua al 30% sólidos y 2 etapas de lavado con etanol a una razón S/L (v/v) de 0,25. Eficiencia del 97%. En la Figura 31 se observa que a partir del PLS LX2 es posible obtener 0,038 kg/h de precipitado de Au y Ag conteniendo un 76,8% Au y 23,2% Ag, y una solución residual del proceso con 43,8 mg/L Au y 15,4 mg/L Ag.

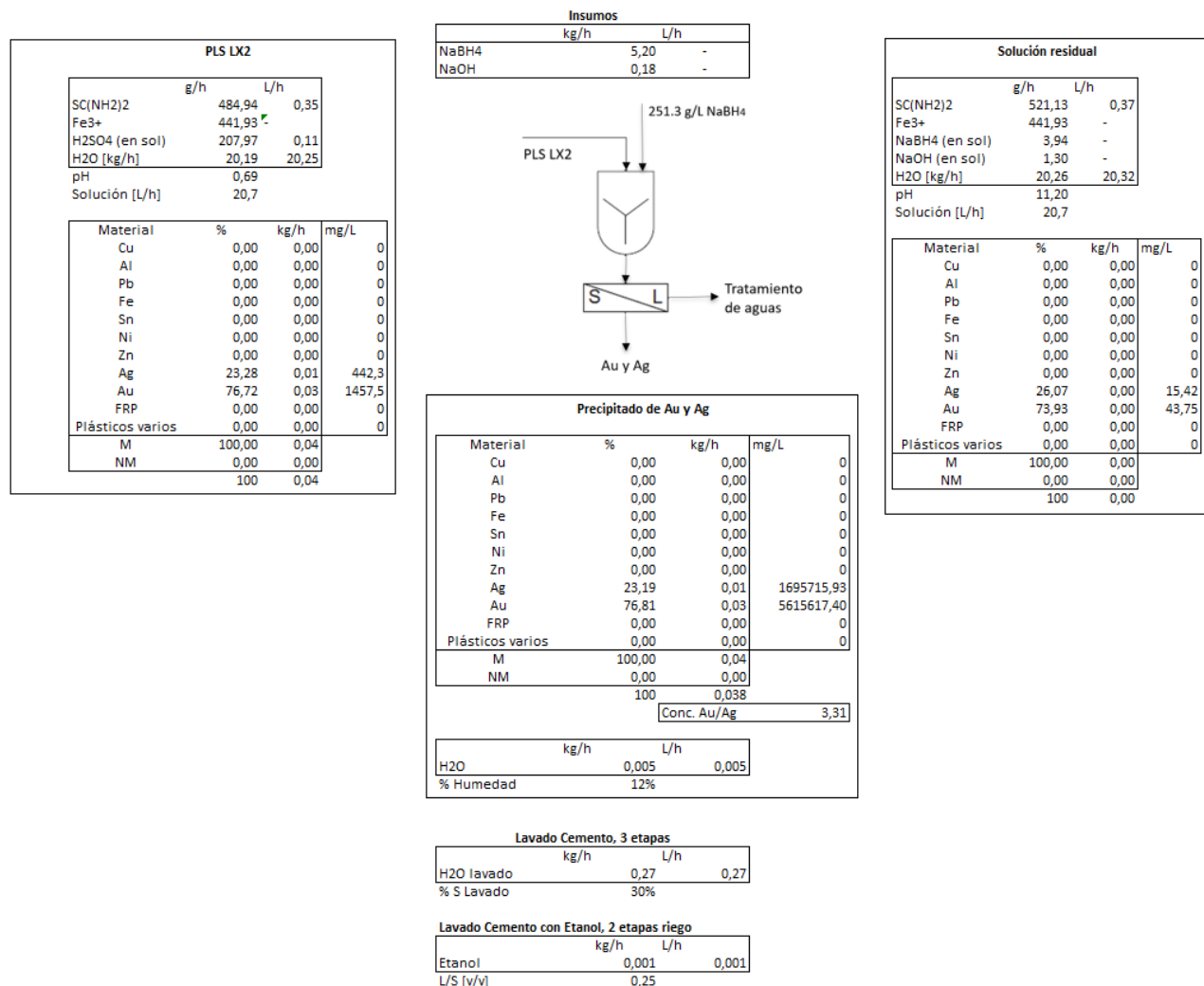


Figura 31: Balance proceso de precipitación Au y Ag

Tanto los residuos sólidos como líquidos del proceso propuesto serán entregados, siguiendo las regulaciones legales impuestas por la Ley N° 19.300/97: Ley de Bases del Medio Ambiente [87], a compañías de tratamiento autorizadas generando eficiencia en el uso de los recursos e impacto positivo en el medio ambiente. A continuación, se detallan los sólidos y soluciones residuales dispuestas a ser tratadas por las mismas y sus respectivas características.

Figura 32: Sólidos residuales del proceso propuesto

Figura 33: Soluciones residuales del proceso propuesto

4.5 Diagrama de flujo del proceso completo

A partir de los procesos mencionados anteriormente y junto a los balances másicos para cada uno de ellos se fijó el diagrama de flujo del proceso completo que se muestra en la Figura 34.

De esta forma, los WMPPCB ingresan primeramente al proceso de desmontaje con MSA donde se lleva a cabo la disolución de la soldadura Pb-Sn quedando los WPCB y los EC libres para pasar al proceso de molienda, por medio de un molino de martillos se obtiene un material bajo 4 mm que ingresa al proceso de deslaminación con DMSO donde se disuelve la resina epóxica y posteriormente se obtiene la misma como un sólido residual susceptible a reciclaje y placas metálicas y no metálicas. Para separar las placas metálicas de las no metálicas, el WMPPCB deslaminado va a una flotación de fibra de vidrio en la cual se obtiene un concentrado no metálico también susceptible a reciclaje y un relave metálico que es sometido a molienda para obtener un tamaño bajo 2 mm e ingresar al proceso de lixiviación LX1.

Desde el proceso de lixiviación de Cu o LX1 se obtiene un PLS que pasa a cementarse con polvo de zinc para generar cemento de cobre como producto final, posteriormente desde la solución residual del proceso de cementación que posee alto contenido de zinc se precipita $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ como subproducto. El residuo sólido de LX1 es tratado por un molino vertical alcanzando un tamaño bajo 0,3 mm para ingresar al proceso de LX2, donde se lixivian los metales preciosos contenidos en este generando un sólido residual final y un PLS a partir del cual se precipita Au y Ag obteniendo el segundo producto del proceso propuesto un precipitado de Au y Ag.

A partir del proceso propuesto se logra extraer el 81,0%Cu, 75,7%Au y 33,6%Ag, de ésta forma, al alimentar el proceso propuesto con 46,4 kg/h de WMPPCB, y mediante los procesos anteriormente señalados, es posible obtener como productos 16,56 kg/h de Cemento de Cu (87,6% Cu) y 38 g/h de Precipitado de Au y Ag (76,8% Au y 23,2% Ag), como subproducto del proceso se obtienen 71,0 kg/h de sulfato de zinc heptahidratado, además el proceso propuesto permite la comercialización de los residuos sólidos del proceso de deslaminación y flotación (6,64 kg/h epoxi y 13,76 kg/h FRP respectivamente).

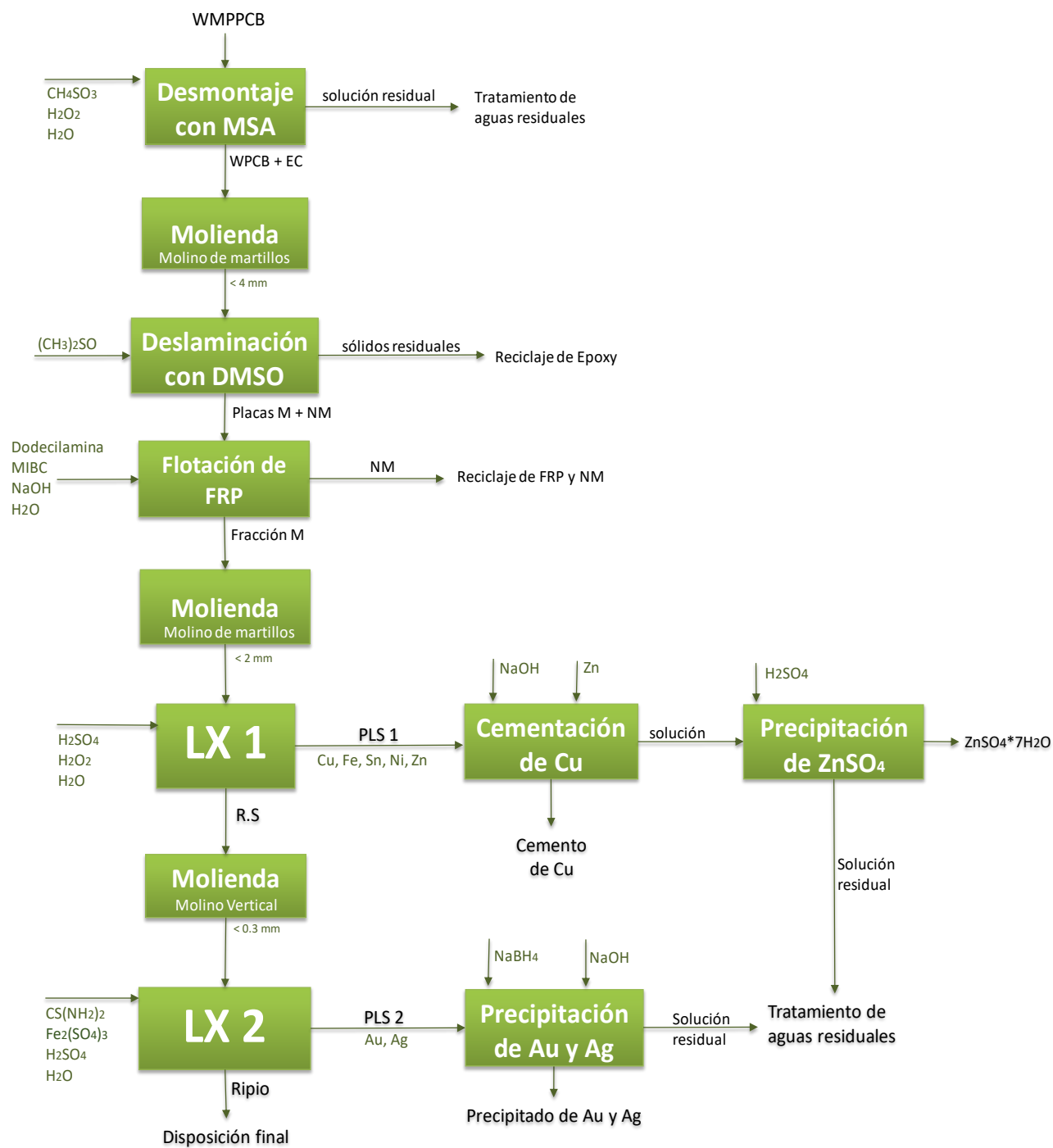


Figura 34: Diagrama de flujo del proceso completo para el tratamiento de WMPPCB

CAPITULO V: EVALUACIÓN ECONOMICA

5.1 Equipos requeridos

En la Tabla 22 se presentan los equipos requeridos para cada uno de los procesos para el tratamiento de los WMPPCB. Estos equipos comprenden reactores agitados para llevar a cabo la disolución, lixiviación y precipitación de ciertos componentes, molinos de martillos y verticales para la reducción de tamaño, celdas de flotación para separar las fracciones metálicas de las no metálicas, y harneros y separadores centrífugos para separar sólidos y líquidos.

Como también se muestra en la Tabla 22 los mayores costos corresponden a los equipos de molienda. En cuanto a los procesos con mayor inversión, la flotación de FRP, cementación de Cu y deslaminación comprenden el 20%, 16% y 12% del costo total en equipos para el proceso propuesto.

Tabla 22: Equipos requeridos para cada proceso empleado para el tratamiento de WMPPCB

Proceso Unitario	Flujo alimentación	Equipos
Desmontaje	WMPPCB = 46,4 kg/h	- Reactor agitado Volumen = $232,1 \text{ L/h} \times 45/60 \text{ h} = 174,08 \text{ L}$ Reactor industrial agitado de acero inoxidable marca RAYEN modelo RST200 [88] de 200 L, construido con acero inoxidable austenítico 316L, 60 cm de diámetro, 80 cm de alto y 3 mm de espesor, motor de 0,75 kW y 200 rpm. US\$ 1.930 - Harnero, abertura 2 mm $A = 44,66/1000 \text{ ton/h} \times 4 / 0,49 = 0,365 \text{ m}^2$ Harnero vibratorio portátil de EDEMET [89] modelo hap-153 de 3 mallas de poliuretano de 45x90 cm. Área efectiva de 0,368 m² US\$ 5.376
Reducción de Tamaño (<4 mm)	WPCB = 44,7 kg/h 12% humedad	Molino de martillos Molino de martillos de Mill Powder Tech [90] para material de reciclaje ambiental modelo HM-3 con capacidad de 40-100 kg/h, finura 4 mm, motor de 5 HP y velocidad de rotación de 3.500 rpm.

		US\$ 14.000
Deslaminación	WPCB = 43,3 kg/h	- Reactor agitado enchaquetado 145°C Volumen= 303,22 L/h * 1 h = 303,22 L Reactor industrial agitado y enchaquetado de acero inoxidable marca RAYEN modelo RST310 [88] de 310 L, construido con acero inoxidable austenítico 316L, 70 cm de diámetro, 80 cm de altura, 3 mm de espesor. Provisto del mecanismo de calefacción mediante vapor de agua y chaqueta de 75 cm con 5 cm para preservación de temperatura. Motor 0,75 Kw y 63 rpm. US\$ 4.080 - Harnero, lavado, abertura 2 mm $A = 36,67/1000 \text{ ton/h} * 4 / 0,49 = 0,3 \text{ m}^2$ Harnero vibratorio portátil de EDEMET [89] modelo hap-14 de 3 mallas de poliuretano de 30x120 cm. Área efectiva de 0,327 m² US\$ 5.225 - Reactor agitado enchaquetado 145°C regeneración DMSO Volumen = 303,22 L/h * 1 h = 303,22 L Reactor industrial agitado y enchaquetado de acero inoxidable marca RAYEN modelo RST310 [88] de 310 L, construido con acero inoxidable austenítico 316L, 70 cm de diámetro, 80 cm de altura, 3 mm de espesor. Provisto del mecanismo de calefacción mediante vapor de agua y chaqueta de 75 cm con 5 cm para preservación de temperatura. Motor 0,75 Kw y 63 rpm US\$ 4.080 - Harnero, lavado R.S, abertura 1 mm $A = 6,64/1000 \text{ ton/h} * 4 / 0,31 = 0,085 \text{ m}^2$ Harnero vibratorio portátil de EDEMET [89] modelo hap-12 de 2 mallas de poliuretano de 30x60 cm. Área efectiva de 0,164 m² US\$ 3.259
Flotación FRP	Placas M y NM = 36,7 kg/h	Celdas Celdas convencionales de China FTM Crusher [91], comprenden 2 celdas de 15 L, 4 celdas de 3 L y 3 celdas de 6 L US\$ 17.900

		• Harnero M, abertura 2 mm Contenido M (S) = 21,07 kg/h $A = 21,07/1000 \text{ ton/h} * 4 / 0,49 = 0,172 \text{ m}^2$ Harnero vibratorio portátil de EDEMET [89] modelo hap-13 de 3 mallas de poliuretano de 30x90 cm. Área efectiva de 0,245 m² US\$ 4.220 • Separador centrífugo R.S NM = 15,61 kg/h; Solución ácida = 29,07 L/h Separador centrífugo de EWATER [92] modelo WL-100*500 con capacidad de 0,01 – 0,5 m³/h con diámetro y longitud de tambor de 100 y 500 mm, 6200 RPM, motor 2,75 kW y etapa de lavado del sólido con agua incorporado. US\$ 6.700
Molienda M (<2 mm)	Concentrado M = 23,9 kg/h	• Molino de martillos Molino de martillos de Mill Powder Tech [90] para material de reciclaje ambiental modelo HM-1 con capacidad de 20-50 kg/h, finura 2 mm, motor de 2 HP y velocidad de rotación de 3.500 rpm. US\$ 10.000
LX1 19.900	Concentrado M = 23,3 kg/h	• Reactor agitado $P1 = 207,1 \text{ L/h} * 3 \text{ h} = 621,3 \text{ L}$ $P2 = 53,4 \text{ L/h} * 3 \text{ h} = 160,2 \text{ L}$ Reactor industrial agitado de acero inoxidable marca RAYEN modelo RST650 y RST200 [88] de 650 y 200 L respectivamente, contruidos con acero inoxidable austenítico 316L, 90 y 60 cm de diámetro, 90 y 80 cm de alto, 3 mm de espesor, motor de 1,5 y 0,75 kW y 200 rpm. US\$ 2.560 y US\$ 1.930 = US\$ 4.490 • Separador centrífugo $P1(S) = 5,27 \text{ kg/h}$; Solución ácida = 186,81 L/h $P2(S) = 1,42 \text{ kg/h}$; Solución ácida = 50,62 L/h 2 separador centrífugo de EWATER [92] modelos WL-250*1000 y WL-100*500 con capacidad de 0,5 – 5 y 0,01 – 0,5 m³/h, diámetro de tambor de 250 y 100 mm, longitud del tambor de

		1000 y 500 mm, 5400 y 6200 RPM, motor 2,75 kW y etapa de lavado del sólido con agua incorporado. US\$ 8.710 y US\$ 6.700 = US\$ 15.410
Cementación de Cu	PLS = 237,4 L/h	Reactor agitado Neutralización = $237,43 \text{ L/h} \times 10/60 \text{ h} = 39,6 \text{ L}$ Cementación Cu = $233,7 \text{ L/h} \times 15/60 \text{ h} = 58,4 \text{ L}$ Precipitación $\text{ZnSO}_4 = 243,26 \text{ L/h} \times 1 \text{ h} = 243,3 \text{ L}$ Reactor industrial agitado de acero inoxidable marca RAYEN modelo RST50, RST100 y RST300 [88] de 50, 100 y 300 L respectivamente, construidos con acero inoxidable austenítico 316L, 45, 50 y 70 cm de diámetro, 40, 60 y 80 cm de alto y 3 mm de espesor, motor de 0,55, 0,65 y 0,75 kW y 200 rpm. US\$ 1.600, US\$1.830 y US\$ 2.040 = US\$ 5.470 Separador centrífugo Cemento de Cu = 17,43 kg/h; Solución alcalina = 227,18 L/h $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O} = 79,23 \text{ kg/h}$; Solución ácida = 187,42 L/h 2 separador centrífugo de EWATER [92] modelo WL-250*1000 con capacidad de 0,5 – 5 m³/h con diámetro y longitud de tambor de 250 y 1000 mm, 5400 RPM, motor 2,75 kW y etapa de lavado del sólido con agua incorporado. US\$ 8.710/unidad x 2 = US\$ 17.420
Molienda R.S (<0.3 mm)	R.S LX1 = 1,6 kg/h	Molino de Vertical Molino vertical de Mill Powder Tech [93] para material de reciclaje ambiental modelo VM-2 con capacidad de 20 kg/h, finura 0.3 mm, motor 2-3 HP. US\$ 4.000
LX2	R.S LX1 = 1,6 kg/h	Reactor agitado P1 = $14,01 \text{ L/h} \times 1 \text{ h} = 14,01 \text{ L}$ P2 = $13,65 \text{ L/h} \times 1 \text{ h} = 13,65 \text{ L}$ 2 reactor industrial agitado de acero inoxidable marca RAYEN modelo RST50 [88] de 50 L, construido con acero inoxidable austenítico 316L, 45 cm de diámetro, 40 cm de alto y 3 mm de espesor, motor de 0,55 kW y 200 rpm. US\$/unidad 1.600 = US\$ 3.200 Separador centrífugo

		Sólidos P2 = 1,34 kg/h; Solución ácida = 27,22 L/h Separador centrífugo de EWATER [92] modelo WL-100*500 con capacidad de 0,01 – 0,5 m³/h con diámetro y longitud de tambor de 100 y 500 mm, 6200 RPM, motor 2,75 kW y etapa de lavado del sólido con agua incorporado. US\$ 6.700
Cementación Au y Ag	PLS LX2 = 13,5 L/h	Reactor agitado Volumen = 13,49 L/h * 15/60 h = 3,37 L Reactor industrial agitado de acero inoxidable marca RAYEN modelo RST50 [88] de 50 L, construido con acero inoxidable austenítico 316L, 45 cm de diámetro, 40 cm de alto y 3 mm de espesor, motor de 0,55 kW y 200 rpm. US\$ 1.600 Separador centrífugo Sólidos = 0,04 kg/h; Solución ácida = 13,49 L/h Separador centrífugo de EWATER [92] modelo WL-100*500 con capacidad de 0,01 – 0,5 m³/h con diámetro y longitud de tambor de 100 y 500 mm, 6200 RPM, motor 2,75 kW y etapa de lavado del sólido con agua incorporado. US\$ 6.700
TOTAL EQUIPOS		US\$ 141.760

5.2 Requerimientos de materiales, agua y reactivos

La materia prima para el proceso corresponde a las tarjetas de circuitos impresos de aparatos de telefonía móvil de desecho las cuales son comercializadas por centros de gestión de RAEEs y que a su vez representan la mayor fuente de ingresos del SSGG, su valor comercial fluctúa entre los 2.500 y 3.500 US\$/ton [94]. El valor de venta de las PCB es función del contenido de metales preciosos, por ende, debido a que los WMPPCB poseen mayor cantidad de estos es que se considera un valor de compra de 3.500 US\$/ton, así para un flujo de ingreso de WMPPCB a planta de 46,4 kg/h corresponde un costo anual de US\$ 1.423.253.

En la Tabla 23 se muestran los requerimientos de agua para cada proceso y los flujos de agua recuperada en los mismos, de aquí es posible notar que el agua recuperada corresponde con un 67,4% del agua requerida para el proceso completo y por ende los mayores flujos de agua fresca corresponden a los procesos de deslaminación, LX1 y desmontaje con valores de 304, 211 y 175 L/h correspondientemente. Respecto al costo económico para un consumo de 720,8 L/h de agua fresca, se consideraron los valores informados por Aguas Andinas [95] con un valor de 0,000551 US\$/L y por ende el costo anual en agua tiene un valor de US\$ 3.479.

Tabla 23: Requerimiento de agua para el proceso

	[kg/h]	[L/h]
Agua requerida	2187,69	2194,27
Desmontaje	175,30	175,83
Deslaminación	303,22	304,13
Flotación FRP	1327,99	1331,98
LX1	229,97	230,67
Cementación de Cu	115,93	116,28
LX2	35,00	35,11
Precipitación Au y Ag	0,27	0,27
Agua recuperada	1469,06	1473,48
Flotación FRP	1322,99	1326,97
LX1	15,30	15,35
Cementación de Cu	115,93	116,28
LX2	14,57	14,61
Precipitación Au y Ag	0,27	0,27
Consumo (agua fresca)	718,63	720,80
Valor [US\$/año]	3.479	

Por consiguiente, en la Tabla 24 se muestran los requerimientos de reactivos para cada proceso, el precio del reactivo correspondiente y el costo anual que supone su consumo, donde es posible notar que los mayores costos corresponden al consumo de polvo de zinc utilizado para el proceso de cementación de cobre con un valor de 7.392.851,4 US\$/año y ácido metanosulfónico necesario en el proceso de desmontaje con un valor de 1.613.962,3 US\$/año los cuales corresponden con un 70,8% y 15,4% del total de los costos en reactivos.

Tabla 24: Requerimiento de reactivos para el proceso. [96] - [97]

Reactivos requeridos				Precio reactivo		Valor
Puesta en marcha		[kg]	[L]	[US\$/kg]	[US\$/L]	[US\$/año]
(CH ₃) ₂ SO	Deslaminación	333,66	303,22	1,86 [96]		618,9
Consumo		[kg/h]	[L/h]			
	Desmontaje	3,95	3,56	-	3,50 [98]	564.733,9
H ₂ O ₂	LX1	15,09	14,89			
	Total	19,04	18,45			
CH ₄ SO ₃	Desmontaje	78,07	52,72	-	103,25 [99]	1.613.962,3
(CH ₃) ₂ SO	Deslaminación	6,67	6,06	1,86 [96]	-	108.439,6
C ₁₂ H ₂₇ N				121,31	-	4.676,5
98%	Flotación FRP	0,004	0,005	[100]		
Metil isobutil carbinol					25,34 [101]	151,1
	Flotación FRP	0,001	0,001			
	Flotación FRP	0,002	-	0,33 [102]	-	54.332,8
NaOH	Cementación de Cu	18,90	-			
	Precipitación Au y Ag	0,18	-			
	Total	19,084	-			
	LX1	51,19	27,97	0,23 [103]	-	162.830,5
H ₂ SO ₄	Cementación de Cu	29,42	16,08			
	LX2	0,21	0,11			
	Total	80,82	44,16			
Polvo Zn	Cementación de Cu	17,04	-	49,52 [104]	-	7.392.851,4
SC(NH ₂) ₂	LX2	0,53	0,38	10,8 [105]	-	13.889,6
Fe ₂ (SO ₄) ₃	LX2	0,46	-	3 [106]	-	11.970,4
NaBH ₄	Precipitación Au y Ag	5,20	-	6 [107]	-	273.504,4
	Deslaminación	2,11	2,65	1,4 [97]	-	273.504,4
	Flotación FRP	2,50	3,13			
C ₂ H ₆ O	Cementación de Cu	15,22	19,08			
	Precipitación Au y Ag	0,00	0,00			
	Total	19,84	24,86			
Valor Total [US\$/año]				10.444.654,6		

5.3 Valor de los productos y subproductos

- **Cemento de Cu**

El cemento de cobre producido será comercializado a la Empresa Nacional de la Minería ENAMI, la que para adquirir minerales y productos mineros establece sus tarifas de compra en base a referencias económicas de mercado y los costos de maquila en los que incurre al procesar dichos minerales o productos, entre los principales costos de maquila se encuentran cargos por refinación, fusión y pérdidas metalúrgicas en base a los costos de operación de una planta modelo estándar. De esta forma, mensualmente y conforme al mes anterior ENAMI [108] establece las tarifas de compra de precipitados de cobre, en la Figura 35 se puede observar la variación en la tarifa acorde a los meses durante los años 2021-2022 y de acuerdo con lo cual la tarifa base se ha encontrado sobre los 5.000 US\$/tms y la tarifa escala sobre los 70 US\$/tms.1% con promedios para el período 2021 – junio 2022 de 5.636,23 US\$/tms y 88,16 US\$/tms.1%

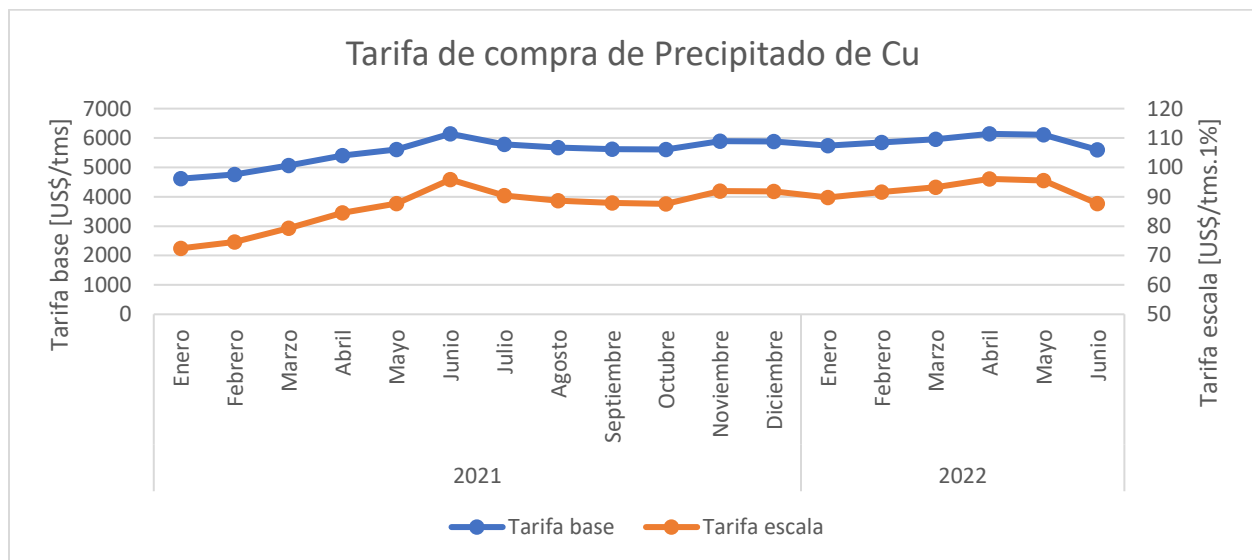


Figura 35: Gráfico variación de la tarifa de compra de precipitado de Cu establecida por ENAMI [108]

Adicionalmente se aplican cobranzas del fondo de estabilización y crédito tarifa individual como pago conforme a los beneficios otorgados por el ministerio de hacienda para estabilizar los precios de compra de minerales cuando el precio del cobre se encuentra bajo (permitiendo generar beneficios económicos a los mineros), estos cobros no han variado y corresponden a

6,35 y 2,12 US\$/tms.1% respectivamente. Cabe señalar que el crédito tarifa individual solo se efectúa a productores de gran escala y por ende no es aplicable en este caso.

Los máximos aceptables de impurezas establecidos por ENAMI se muestran en la Tabla 25 respecto a los cuales el cemento de Cu obtenido del proceso que posee un 90,2% Cu, 5% Fe, 0,3% Ni y 4,5%Zn no se encuentra sujeto a castigos por impurezas, sin embargo, con un 12% de humedad recibe castigo por estar sobre la tolerancia del 10% para precipitados de Cu.

Tabla 25: Castigos por impurezas para minerales y productos de fundición publicados por ENAMI. Junio 2022 [108]

Impureza	Tolerancia	Máximo aceptable	Castigo sobre tolerancia, US\$ por cada:		
			0,10%	1%	10 ppm
Arsénico	0,2%	0,6%	2,00	-	-
Antimonio	0,1%	0,5%	2,00	-	-
Zinc	6,0%	10,0%	0,10	-	-
Plomo	0,5%	4,0%	0,20	-	-
Magnesita	0,8%	5,0%	0,50	-	-
Cromita	0,1%	0,8%	1,00	-	-
Cloro	0,5%	2,5%	4,00	-	-
Mercurio	5 ppm	100 ppm	-	-	1,50
Cadmio	50 ppm	120 ppm	-	-	1,50
Bismuto	Rangos y castigos son publicados en cada Agencia				
Humedad	10%	12%		2,00	

A partir de lo anterior es posible calcular el precio de compra del cemento de cobre obtenido del proceso según la ecuación (20, donde la tarifa base y cobranzas se hacen conforme al tonelaje comercializado, y tanto la tarifa escala como el castigo por impurezas y humedad se realiza de acuerdo con las tolerancias estipuladas anteriormente.

$$\begin{aligned}
 \text{Precio compra}_{pp\ Cu} &= \text{Tarifa}_{base} + \text{Tarifa}_{escala} - \text{Cobranzas} - \text{Castigo}_{impurezas,H} \quad (20)
 \end{aligned}$$

Por tanto, el ingreso por venta del cemento de cobre producido anualmente corresponde a:

$$\begin{aligned} \text{Ingresos}_{pp\ Cu} = & \left[145,08 \frac{\text{tms}}{\text{año}} * 5.636,23 \frac{\text{US\$}}{\text{tms}} \right] + \left[145,08 \frac{\text{tms}}{\text{año}} * (87,6 - 65)\% * 88,16 \frac{\text{US\$}}{\text{tms. 1\%}} \right] \\ & - \left[145,08 \frac{\text{tms}}{\text{año}} * (87,6 - 65)\% * (6,35) \frac{\text{US\$}}{\text{tms. 1\%}} \right] \\ & - \left[145,08 \frac{\text{tms}}{\text{año}} * (12 - 10)\% * 2 \frac{\text{US\$}}{\text{tms. 1\%}} \right] = 1.084.895,8 \text{ US\$/año} \end{aligned}$$

- **Precipitado de Au y Ag**

Debido a que el producto obtenido comprende un 77,13% Au y 22,87% Ag precipitados de forma elemental se considerará el precio de venta acorde al contenido metálico propiamente tal. ENAMI cuenta con poder de compra para oro metálico, pero no para plata metálica por tanto serán considerados los valores informados por Cochilco [109]. En la Figura 36 se puede observar la variación del precio del oro y plata durante los años 2020-2022 que muestra una leve tendencia al aumento y promedios de 57,53 US\$/gr Au y 0,74 US\$/gr Ag.

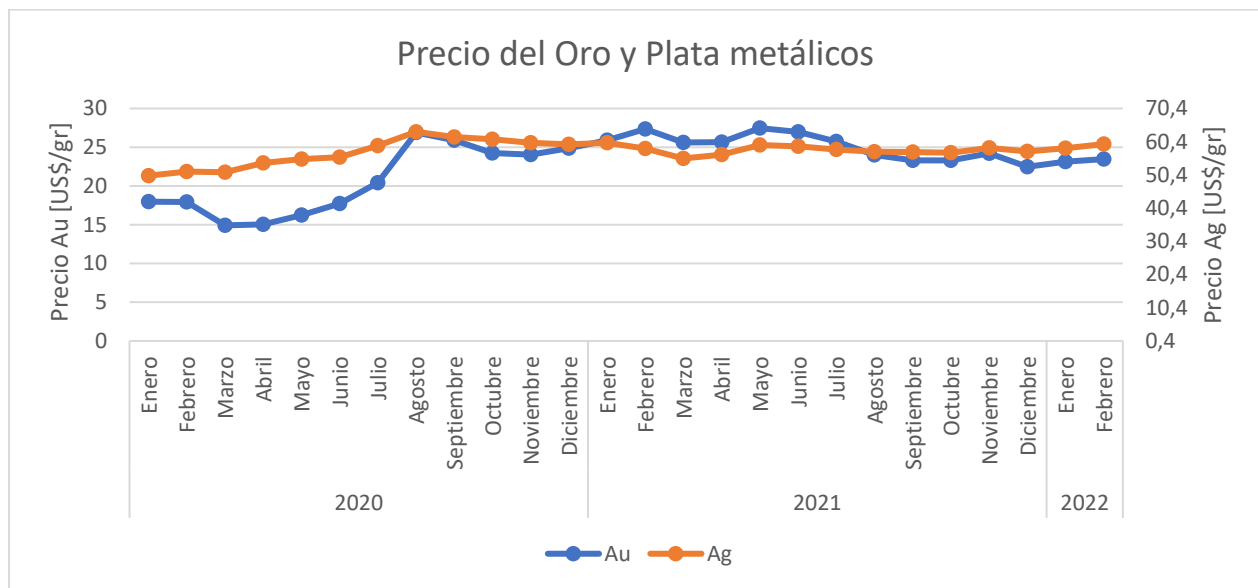


Figura 36: Gráfico variación mensual del precio del Oro y la Plata. Cochilco [109]

Por consiguiente, los ingresos por venta del Oro y plata obtenidos del proceso corresponden a:

$$\begin{aligned} Ingresos_{Au,Ag} &= \left[256,44 * 10^3 \frac{gr\ Au}{año} * 57,53 \frac{US\$}{gr\ Au} \right] + \left[77,44 * 10^3 \frac{gr\ Ag}{año} * 0,74 \frac{US\$}{gr\ Ag} \right] \\ &= 14.808.838,1\ US\$/año \end{aligned}$$

- **Sulfato de Zinc Heptahidratado**

El $ZnSO_4 \cdot 7H_2O$ será comercializado en la industria agrícola para su uso como fertilizante, el valor comercial de este subproducto del proceso se encuentra entre 1,22 y 1,86 US\$/kg [110] [111], por lo cual para los 70,96 kg/h de sulfato de zinc heptahidratado producido los ingresos por su venta corresponden a 957.131.45 US\$/año.

- **Plásticos**

La resina epóxica puede ser comercializada como subproducto para su utilización en la industria artística especialmente para artesanías con encapsulados de madera y bisutería donde el valor comercial fluctúa entre los 28,4 y 39,3 US\$/kg [112]. Sin embargo, debido a que la resina epoxi obtenida del proceso ya ha pasado por un proceso de curado durante la fabricación de la PCB, se deben considerar precios de venta menores ya que requerirá de temperaturas altas para su reciclaje, por lo cual se considerará el precio de venta como un 50% del valor comercial. Así, como se obtienen 6,64 kg/h de resina epoxi desde el proceso de deslaminación, el ingreso por venta de esta corresponde a 984.968,5 US\$/año.

La fibra de vidrio (FRP) es susceptible a reciclaje por medio de la separación química de la resina y fibra de vidrio y posterior reutilización de dichos componentes, tal proceso de reciclaje es de bajo costo energético [113] por lo cual se considerará el precio de venta como un 60% del valor comercial de la fibra de vidrio (11,3 – 15,4 US\$/kg [114]). De esta forma al obtener 13,76 kg/h de FRP desde el proceso de flotación, el ingreso por venta de FRP corresponde a 965.729,1 US\$/año.

5.4 Tratamiento de sólidos y soluciones residuales

Como se mencionó con anterioridad, el tratamiento de los sólidos y soluciones residuales del proceso será delegado a empresas externas. Como se mencionó en la sección anterior, tanto la resina epoxi como la FRP que corresponden con los residuos sólidos de los procesos de deslaminación y flotación serán comercializados como subproductos del proceso y por ende los sólidos residuales a tratar solo corresponderán a el residuo sólido del segundo proceso de lixiviación o LX2.

A partir de los valores establecidos para la disposición de Respel PUCV el costo de tratamiento total de los residuos sólidos y líquidos corresponde a 5.722.931,7 US\$/año. El detalle de los costos de tratamiento de residuos sólidos y líquidos se muestra en la Tabla 26 donde es posible observar que el 72,3% del costo total corresponden al tratamiento de la solución residual del proceso de desmontaje, la cual representa un flujo de 249,6 kg/h conteniendo 2,4 g/L de Pb^{2+} .

Tabla 26: Costos para el tratamiento de sólidos y soluciones residuales del proceso

Procedencia		Clasificación	US\$/año	
Sólidos residuales	LX2	Sólido con metales pesados	\$	18.407,3
	Desmontaje	Solución con metales pesados	\$	4.138.165,7
Soluciones residuales	Cementación de Cu	Solución ácida	\$	910.433,3
	Precipitación de Au y Ag	Solución alcalina	\$	103.367,3
	Lavado (deslaminación y cementación)	Solvente orgánico no halogenado	\$	552.558,2
Total			\$	5.722.931,7

5.5 Indicadores económicos

Para evaluar económicamente la implementación de la planta de tratamiento de WMPPCB conforme al proceso propuesto se emplearon los cuatro indicadores económicos principales para la evaluación de proyectos [115]: valor presente neto (VAN), tasa interna de retorno (TIR), relación costo beneficio (RCB) y período de recuperación de capital o pay back (PR).

Primeramente, para calcular el flujo económico que se muestra en la Tabla 27 se consideró una proyección de 5 años, luego los ingresos por venta de productos y subproductos corresponden a los calculados en los puntos anteriores.

Dentro de los costos de inversión, para el costo de maquinaria y equipos, se consideró un 50% del costo de los equipos como el valor de equipos complementarios a los principales como bombas, correas y otros. Los costos en edificaciones y terreno se estimaron como el 40% y 150% de los costos de maquinaria y equipos respectivamente. Los insumos para la puesta en marcha corresponden a 333,7 kg del reactivo dimetilsulfóxido, más una semana de consumo referido a agua y reactivos.

Para los costos de operación, adicional a los costos de insumos y tratamiento de sólidos y soluciones residuales calculados anteriormente, se consideraron costos en mano de obra, otros servicios y otros gastos generales. Dentro de la mano de obra se estimaron 4 operadores y un guardia en turnos rotativos y 2 administrativos a cargo de un gerente con sueldos mensuales de US\$ 519, US\$ 865 y US\$1.730. Otros servicios se estimaron como un 30% de los costos de mano de obra, para otros gastos generales se consideró durante el primer año igual a un 2,5% de los costos en agua y reactivos y posteriormente como un 2% de los mismos. Los costos en capacitación se estimaron como el 2% de los costos en maquinaria y equipos.

Como se muestra en la Tabla 27, los mayores ingresos corresponden a la venta de cemento de oro y plata donde los ingresos por venta de oro corresponden con un 78,8% de los ingresos totales, y los mayores costos de operación son los costos de agua y reactivos seguidos por los costos de tratamiento de sólidos y soluciones residuales que corresponden con un 58,2% y 31,9% del total de los costos de operación. Aun así, los ingresos superan a los egresos o inversiones obteniendo flujos de caja positivos para período estimado.

Tabla 27: Flujo económico para el proceso propuesto. US\$

US\$	Año 1	Año 2	Año 3	Año 4	Año 5
INVERSIÓN [US\$]	\$ 817.650	\$ -	\$ -	\$ -	\$ -
Maquinaria y equipos	\$ 212.640				
Terreno y edificaciones	\$ 404.016				
Insumos Puesta en marcha	\$ 200.994				
INGRESOS [US\$]	\$ 18.801.563	\$ 18.801.563	\$ 18.801.563	\$ 18.801.563	\$ 18.801.563
Cemento de Cu	\$ 1.084.896	\$ 1.084.896	\$ 1.084.896	\$ 1.084.896	\$ 1.084.896
Cemento de Au y Ag	\$ 14.808.838	\$ 14.808.838	\$ 14.808.838	\$ 14.808.838	\$ 14.808.838
Sulfato de zinc heptahidratado	\$ 957.131	\$ 957.131	\$ 957.131	\$ 957.131	\$ 957.131
Resina epóxica	\$ 984.968	\$ 984.968	\$ 984.968	\$ 984.968	\$ 984.968
Fibra de vidrio	\$ 965.729	\$ 965.729	\$ 965.729	\$ 965.729	\$ 965.729
COSTOS DE OPERACIÓN [US\$]	\$ 17.995.420	\$ 17.939.567	\$ 17.939.567	\$ 17.939.567	\$ 17.939.567
WMPPCB	\$ 1.423.253	\$ 1.423.253	\$ 1.423.253	\$ 1.423.253	\$ 1.423.253
Agua y reactivos	\$ 10.448.753	\$ 10.448.134	\$ 10.448.134	\$ 10.448.134	\$ 10.448.134
Tratamiento se S.S residuales	\$ 5.722.932	\$ 5.722.932	\$ 5.722.932	\$ 5.722.932	\$ 5.722.932
Mano de obra	\$ 103.854	\$ 103.854	\$ 103.854	\$ 103.854	\$ 103.854
Capacitaciones	\$ 31.156	\$ 31.156	\$ 31.156	\$ 31.156	\$ 31.156
Otros servicios	\$ 4.253	\$ 1.276	\$ 1.276	\$ 1.276	\$ 1.276
Otros gastos generales	\$ 261.219	\$ 208.963	\$ 208.963	\$ 208.963	\$ 208.963
FLUJO DE CAJA	\$ (11.507)	\$ 861.995	\$ 861.995	\$ 861.995	\$ 861.995

El valor presente neto, como se observa en la Tabla 28, se calculó para tasas de oportunidad del 8%, 12% y 17% resultando en VAN positivos para cada una de ellas, por tanto, no se está asumiendo ningún riesgo para cualquiera de estas tres tasas de oportunidad, aun así, un inversionista prefiere tasas de oportunidad sobre el 10% por lo cual se optó por fijar un valor del 12%. La tasa interna de retorno, como se muestra en la Tabla 29, resultó ser 55,7%, valor sumamente alto y superior a la tasa de oportunidad mostrando la viabilidad del proceso planteado.

Tabla 28: Valor actual neto calculado para tasas de oportunidad del 8%, 12% y 17%

	VAN (8%)		VAN (12%)		VAN (17%)	
Inversión Inicial	\$	-817.650	\$	-817.650	\$	-817.650
Año 1	\$	-10.654	\$	-10.274	\$	-9.835
Año 2	\$	739.022	\$	687.177	\$	629.699
Año 3	\$	684.280	\$	613.551	\$	538.205
Año 4	\$	633.592	\$	547.814	\$	460.004
Año 5	\$	586.660	\$	489.119	\$	393.166
TOTAL	\$	1.815.249	\$	1.509.738	\$	1.193.589

Tabla 29: Tasa interna de retorno calculada

Inversión Inicial	\$	-817.650
Año 1	\$	-7.391
Año 2	\$	355.637
Año 3	\$	228.432
Año 4	\$	146.726
Año 5	\$	94.245
TIR		55,7%

Adicionalmente se calculó la relación costo beneficio obteniendo un valor de 1,14 (ver Tabla 30) y el período de recuperación de capital que resultó en 0,96 años o bien 11,6 meses demostrando otra vez la viabilidad del proceso planteado para el tratamiento de WMPPCB.

Tabla 30: Relación costo – beneficio calculada

	Ingresos		Egresos		RCB
	\$	94.007.815	\$	90.571.340	1,04
VAN (12%)	\$	73.629.794	\$	64.630.388	1,14

Adicionalmente se determinó la influencia del tonelaje de alimentación sobre el VAN y TIR del proyecto, para ello, como se muestra en la Figura 37, se presentan cinco casos. El primero de ellos con una alimentación de 16,94 ton/año corresponde a la alimentación estimada de la planta, donde como se mencionó con anterioridad el porcentaje de recolección de aparatos de telefonía móvil asciende al 50% del total de Chile. Los casos posteriores corresponden con un porcentaje de recolección de aparatos de telefonía móvil del 40%, 30%, 26,6% y 25% respectivamente.

A partir de ello, es posible notar que para obtener un VAN positivo es necesario asegurar una alimentación a planta sobre 9,02 ton/año, es decir, recolectar sobre el 26,6% de los aparatos de telefonía móvil desechados en Chile.

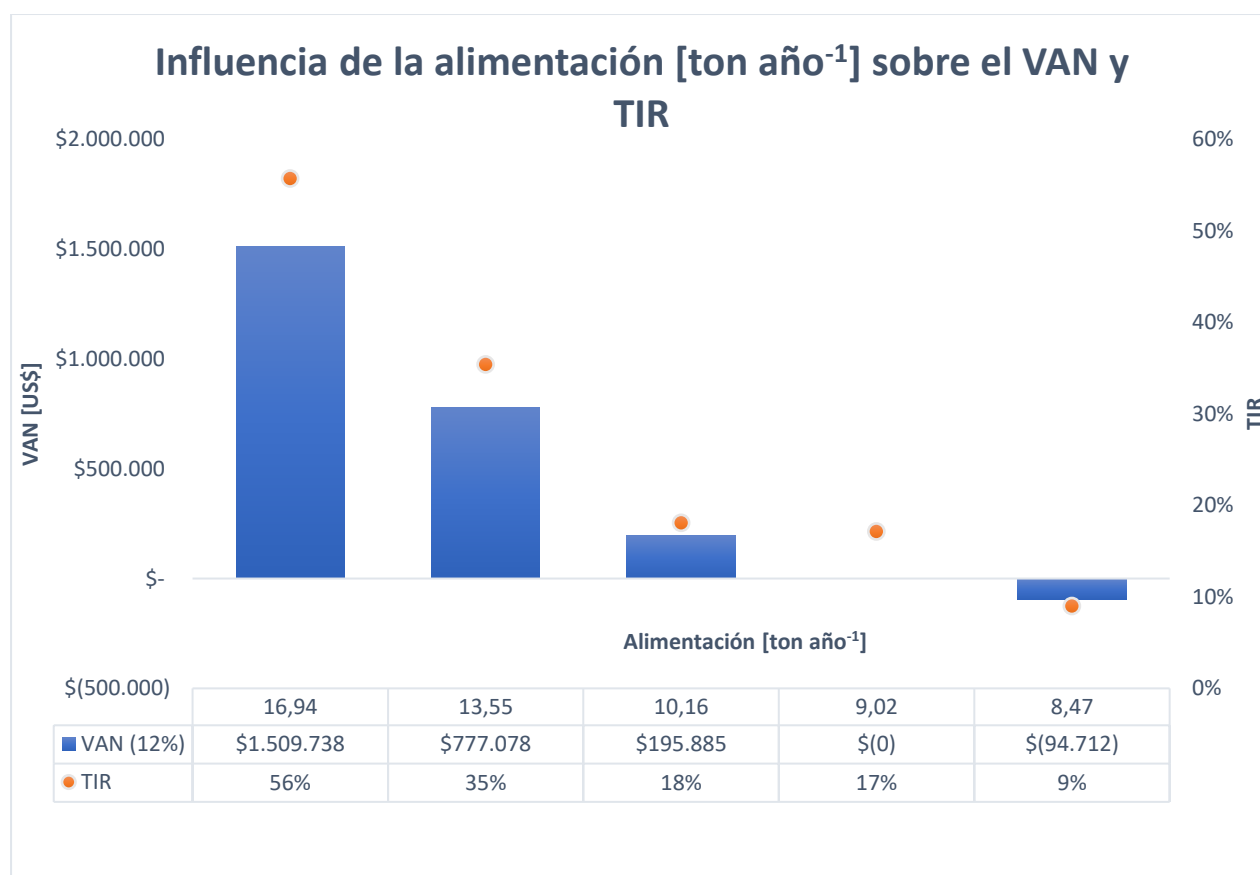


Figura 37: Gráfico Influencia del tonelaje de alimentación sobre VAN y TIR del proceso propuesto

CAPITULO VI: CONCLUSIONES Y RECOMENDACIONES

En este trabajo de memoria se llevó a cabo la formulación de un proceso completo para la extracción de Cu, Au y Ag desde tarjetas de circuitos impresos de aparatos de telefonía móvil de desecho. Para ello el proceso propuesto, en el marco de la ley 20.920, comprende el tratamiento del 50% de los WMPPCB importados a Chile mediante procesos de enriquecimiento no convencionales que incluyen desmontaje de los EC - PCB, deslaminación del PCB y flotación de la fracción no metálica, extracción del contenido metálico mediante un doble proceso de lixiviación (lixiviación de Cu y lixiviación de metales) y generación de cemento de Cu y precipitado de Au – Ag como productos finales.

A partir de los resultados se observó que el proceso propuesto logra extraer el 78,9%Cu, 73,7%Au y 34,1%Ag. De esta forma, al tratar 46,4 kg/h de WMPPCB es posible obtener 16,5 kg/h de cemento de cobre con 85,7%Cu, 0,04 kg/h de precipitado de Au – Ag compuesto por 76,7% Au y 23,3% Ag, y 67,8 kg/h de $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$, además de permitir una recuperación del 67,2% de agua de procesos.

Los mayores ingresos corresponden a la venta de oro (78,8% del total), y los mayores costos de operación comprenden la compra de polvo de zinc para el proceso de cementación de Cu (41,2% del total) y el tratamiento de la solución residual del proceso de deslaminación (23,19% del total). La inversión para el proceso propuesto es de US\$ 817.650, tanto el flujo de caja como el VAN son positivos, para una tasa de oportunidad del 12% el VAN tiene un valor de US\$ 1.509.738. Para obtener un VAN positivo es necesario asegurar una alimentación a planta sobre 9,02 ton/año. El TIR alcanza un valor del 55,7%, la RCB es 1,14% y el PR alcanza un año, por tanto, esta alternativa de tratamiento de WMPPCB es económicamente viable ya que el costo de oportunidad del inversionista supera la inversión para una proyección de 5 años.

Así, el tratamiento de WMPPCB en Chile mediante el proceso propuesto es factible técnica y económicamente, siendo capaz de generar cemento de Cu y precipitados de Au y Ag como productos comercializables y sulfato de zinc heptahidratado como subproducto del proceso, además de permitir la comercialización de resina epóxica y FRP contenidos en sólidos residuales.

Entre las principales recomendaciones para trabajos futuros se encuentran comprobar experimentalmente la efectividad del proceso propuesto para identificar posibles mejoras y analizar la posibilidad de generar subproductos de Pb y/o Sn a partir de la solución residual del proceso de desmontaje.

CAPITULO VII: REFERENCIAS

- [1] C. Baldé, V. Forti, V. Gray, R. Kuehr y P. Stegman, «The Global E-waste Monitor 2017,» United Nations University (UNU). International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA), Vienna, 2017.
- [2] Unión Internacional de Telecomunicaciones (UIT), Universidad de las Naciones Unidas (UNU), «THE GLOBAL E-WASTE STATICS PARTNERSHIP,» NETPULSE-Holanda, [En línea]. Available: <https://globalewaste.org/statistics/country/chile/2019/>. [Último acceso: 4 enero 2021].
- [3] G. Fernández, «Minería Urbana y la gestión de los residuos electrónicos, 1a Edición,» Buenos Aires, Grupo Uno, 2013, pp. 59-66.
- [4] Y. Zhang, S. Liu, H. Xie, X. Zeng y J. Li, «Current Status on Leaching precious Metals from Waste Printed Circuits Boards,» *Procedia Environmental Sciences*, vol. 16, pp. 560-568, 2012.
- [5] Á. Brú, «Recuperación de metales a partir de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos. Medellín (Colombia),» Medellín, 2020.
- [6] J. Yu y M. Ju, «Analysis of material and energy consumption of mobile phones in China,» *Energy Policy*, vol. 38, nº 8, pp. 4135-4141, 2010.
- [7] Ministerio del Medioambiente, «Ley 20.920,» Biblioteca del Congreso Nacional de Chile, Santiago, 2016.
- [8] E2BIZ INVESTIGACION, «Antecedentes para la elaboración de análisis económicos de metas de recolección y valorización para "Aparatos eléctricos y electrónicos",» Chile, 2019.
- [9] MIDAS CHILE, «MIDAS Reciclamos futuro con energías limpias,» 2019. [En línea]. Available: <https://www.midaschile.cl/servicios/>. [Último acceso: 8 Julio 2021].
- [10] R. Montero, «Diseño del proceso de recuperación de metales de procesadores y tarjetas de circuitos impresos de computadoras descartadas mediante lixiviación en columna,» Quito, 2012.

- [11] M. Arshadi y S. M. Yaghmaei, «Content evaluation of different waste PCBs to enhance basic metals recycling,» *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 139, pp. 298-306, 2018.
- [12] D. Chaverra y O. Restrepo, «Extracción de cobre a partir de tarjetas de circuito impreso de residuos electrónicos,» *Revista Colombiana de Materiales*, vol. 5, pp. 233-238, 2014.
- [13] M. Bretschger y E. Shanley, «Concentrated Hydrogen Peroxide, A paper presented at the Ninety-second General Meeting held at Boston,» Boston, 1947.
- [14] IDEAM, «documentacion.ideam.gov.co,» [En línea]. Available: <http://documentacion.ideam.gov.co/openbiblio/bvirtual/018903/Links/Guia4.pdf>. [Último acceso: 09 11 2020].
- [15] H. Li, J. Eksteen y E. Oraby, «Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): Current status and perspectives - A review,» *Resources, Conservation & Recycling*, vol. 139, pp. 122-139, 2008.
- [16] R. Liu, R. Shieh, R. Yeh y C. Lin, «The general utilization of scrapped PC board,» *Waste Management*, vol. 29, nº 11, pp. 2842-2845, 2009.
- [17] E. Yazici y H. Deveci, «Cupric chloride leaching (HCl–CuCl₂–NaCl) of metals from waste printed circuit boards (WPCBs),» *International Journal of Mineral Processing*, vol. 134, pp. 89-96, 2015.
- [18] H. Deveci, E. Yazici y A. Bas, «Cementation of silver from synthetic leach solution of waste of printed circuit boards (WPCB),» de *XXVIII International Mineral Processing Congress Proceedings*, 2016.
- [19] C. Calgaro, D. Schlemmer, M. d. Silva, E. Maziero, E. Tanabe y D. Beertuol, «Fast copper extraction from printed circuit boards using supercritical carbon dioxide,» *Waste Management*, vol. 45, pp. 289-297, 2015.
- [20] Y. Xiao, Y. Yang, J. v. d. Berg, J. Sietsma, H. Agterhuis, G. Visser y D. Bol, «Hydrometallurgical recovery of copper from complex mixtures of end-of-life shredded ICT products,» *Hydrometallurgy*, vol. 140, pp. 128-134, 2013.

- [21] K. Liu, Z. Zhang y F.-S. Zhang, «Direct extraction of palladium and silver from waste printed circuit boards powder by supercritical fluids oxidation-extraction process,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 318, pp. 216-223, 2016.
- [22] F.-R. Xiu, Y. Qi y F.-S. Zhang, «Leaching of Au, Ag, and Pd from waste printed circuit boards of mobile phone by iodide lixiviant after supercritical water pre-treatment,» *Waste Management*, vol. 41, pp. 134-141, 2015.
- [23] A. Anand, M. Kumar, V. Kumar y R. Sahu, «Recycling of Precious Metal Gold from Waste Elestical and Electronic Equipments (WEEE); A review,» *Mineral Processing Technology*, 2013.
- [24] H. Cui y C. Anderson, «Literature Review of Hydrometallurgical Recycling of Printed Circuit Boards (PCBs),» *Journal of Advanced Chemical Engineering*, vol. 6, pp. 142-152, 2016.
- [25] J. Cui y L. Zhang, «Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 158, pp. 228-254, 2008.
- [26] M. Kaya, «Recovery of metals and nonmetals from electronic waste by physical and chemical recycling processes,» *Waste Management*, vol. 57, pp. 64-90, 2016.
- [27] D. Pant, D. Joshi, M. Upreti y R. Kotnala, «Chemical and biological extraction of metals present in E waste: A hybrid technology,» *Waste Management*, vol. 32, nº 5, pp. 979-990, 2012.
- [28] J. Huang, M. Chen, H. Chen, S. Chen y Q. Sun, «Leaching behavior of copper from waste printed circuit boards with Brønsted acidic ionic liquid,» *Waste Management*, vol. 34, nº 2, pp. 483-488, 2014.
- [29] M. Kumar, J.-c. Lee, M.-S. Kim, J. Jeong y K. Yoo, «Leaching of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) using sulfuric and nitric acids,» *Environmental Engineering and Management*, vol. 13, nº 10, pp. 1601-1607, 2014.
- [30] P. Melo, H. Veit y A. Moura, «Leaching of gold and silver from printed ciucuit board of mobile phones,» *School of Mines Magazine*, vol. 68, nº 1, pp. 61-68, 2015.

- [31] M. Sahin, A. Akcil, C. Erust, S. Altynbek, C. Sekhar y A. Tuncuk, «A Potential Alternative for Precious Metal Recovery from E-waste: Iodine Leaching,» *Separation Science and Technology*, vol. 50, nº 16, pp. 2587-2595, 2015.
- [32] A. Behnamfard, M. Mehdi y F. Veglio, «Process development for recovery of copper and precious metals from waste printed circuit boards with emphasize on palladium and gold leaching and precipitation,» *Waste Management*, vol. 33, nº 11, pp. 2354-2363, 2013.
- [33] E.-y. Kim, M.-s. Kim, J.-c. Lee, J. Jeong y B. Pandey, «Leaching kinetics of copper from waste printed circuit boards by electro-generated chlorine in HCl solution,» *Hydrometallurgy*, vol. 107, nº 3-4, pp. 124-132, 2011.
- [34] Y. Lim, O.-h. Kwon, J. Lee y K. Yoo, «The ammonia leaching of alloy produced from waste printed circuit boards smelting process,» *Geosystems Engineering*, vol. 16, nº 3, pp. 216-224, 2013.
- [35] A. Tripathi, M. Kumar, D. Sau, A. Agrawal, S. Chakravarty y T. Mankhand, «Leaching of Gold from the Waste Mobile Phone Printed Circuit Boards (PCBs) with Ammonium Thiosulphate,» *International Journal of Metallurgical Engineering*, vol. 1, nº 2, pp. 17-21, 2012.
- [36] E. Yazici y H. Deveci, «Extraction of metals from waste printed circuit boards (WPCBs) in H₂SO₄–CuSO₄–NaCl solutions,» *Hydrometallurgy*, vol. 139, pp. 30-38, 2013.
- [37] E. Yazici y H. Deveci, «Ferric sulphate leaching of metals from waste printed circuit boards,» *International Journal of Mineral Processing*, vol. 133, pp. 39-45, 2014.
- [38] F. Xie, D. Dreisinger y J. Lu, «The novel application of ferricyanide as an oxidant in the cyanidation of gold and silver,» *Minerals Engineering*, vol. 21, nº 15, pp. 1109-1114, 2008.
- [39] I. Birloaga, I. D. Michelis, F. Ferella, M. Buzatu y F. Veglio, «Study on the influence of various factors in the hydrometallurgical processing of waste printed circuit boards for copper and gold recovery,» *Waste Management*, vol. 33, pp. 935-941, 2013.
- [40] H. Yang, J. Liu y J. Yang, «Leaching copper from shredded particles of waste printed circuit boards,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 187, pp. 393-400, 2011.

- [41] I. Birloaga, V. Coman, B. Kopacek y F. Veglio, «An advanced study on the hydrometallurgical processing of waste computer printed circuit boards to extract their valuable content of metals,» *Waste Management*, vol. 34, pp. 2581-2586, 2014.
- [42] E. Trabal, «Estabilidad y descomposición de las disoluciones de peróxido de hidrógeno,» de *Conferencia Nacional de Enseñanza Textil (CIETEX)*, 1974.
- [43] L. Jing-ying, X. Xiu-li y L. Wen-quan, «Thiourea leaching gold and silver from the printed circuit boards of waste mobile phones,» *Waste Management*, vol. 32, pp. 1209-1212, 2012.
- [44] R. Yu-Wan, J. D. Miller y J. Li, «Thiohydrometallurgical processes for gold recovery,» 2005. [En línea]. Available: https://www.researchgate.net/publication/286499105_Thiohydrometallurgical_processes_for_gold_recovery/stats. [Último acceso: 18 10 2021].
- [45] B. Foley, P. Kavanagh y N. Smalley, «Recovery of noble metals by lixiviation with thiourea controlled acidic solution». U.S Patente WO2000068446A1, 2000.
- [46] I. Birloaga y F. Veglio, «Study of multi-step hydrometallurgical methods to extract the valuable content of gold, silver and copper from waste printed circuit boards,» *Journal of Environmental Chemical Engineering*, vol. 4, nº 1, pp. 20-29, 2016.
- [47] A. Kasper, «Caracterizacao e reciclagem de materiais presentes em sucatas de telefones celulares,» Porto Alegre, 2011.
- [48] B. Wu, Y. Chan, A. Middendorf, X. Gu y H. Zhong, «Assessment of toxicity potential of metallic elements in discarded electronics: A case study of mobile phones in China,» *Journal of Environmental Sciences*, vol. 20, pp. 1403-1408, 2008.
- [49] J. Huisman, «QWENTY and Eco-Efficiency analysis on cellular phone treatment in Sweden,» TU Delft, 2004.
- [50] E. Maris, P. Botané, P. Wavrer y D. Froelich, «Characterizing plastics originating from WEEE: A case study in France,» *Minerals Engineering*, vol. 76, pp. 28-37, 2015.

- [51] L. Rodríguez y S. Casanovas, «Diagnóstico y cuantificación de aparatos eléctricos y electrónicos con contenido COP y metales pesados que se comercializan en Chile,» Ministerio del Mediambiente, Santiago, 2015.
- [52] CHILERECICLA, «CHILERECICLA,» HOSTITO CHILE, [En línea]. Available: <http://www.chilerecicla.com/reciclaje.html>. [Último acceso: 8 Julio 2021].
- [53] DEGRAF, «DEGRAF,» Carlos Román, 2021. [En línea]. Available: <https://degraf.cl/>. [Último acceso: 8 Julio 2021].
- [54] RECYCLA, «RECYCLA Chile Innovación en Medio Ambiente,» 2018. [En línea]. Available: <http://www.recycla.cl/>. [Último acceso: 8 Julio 2021].
- [55] J. Neira, L. Favret, M. Fuji, R. Miller, S. Mahdavi y V. Blass, «End-of-Life Management of Cell Phones in the United States,» 2006.
- [56] A. Barnwal, S. Vishvakarma y N. Dhawan, «Comparison of different routes for recovery of metals from electronic scrap,» *Materials Today*, vol. 5, pp. 17046-17054, 2018.
- [57] H. Duan, K. Hou, J. Li y X. Zhu, «Examining the technology acceptance for dismantling of waste printed circuit boards in light of recycling and environmental concerns,» *Journal of Environmental Management*, vol. 92, nº 3, pp. 392-399, 2011.
- [58] J. Wang, J. Guo y Z. Xu, «An environmentally friendly technology of disassembling electronic components from waste printed circuit boards,» *Waste Management*, vol. 53, pp. 218-224, 2016.
- [59] T. A. d. Jesus y R. d. G. Casqueira, «Caracterizacao e beneficiamento primario de placas de circuito impresso (PCI) de telefones celulares,» *Teccen*, vol. 8, nº 2, pp. 53-64, 2015.
- [60] 3E Machinery Co., «3E,» [En línea]. Available: <http://3e-machines.com/2018/11-pcb-board-recycling-plant.html>. [Último acceso: 16 Agosto 2021].
- [61] «Mill POWDER TECH SOLUTIONS,» 2021. [En línea]. Available: <https://www.mill.com.tw/es/item/pcb-shredded.html>. [Último acceso: 17 Agosto 2021].
- [62] J. Cui y E. Forssberg, «Mechanical Recycling of Waste Electrical and Electronic Equipment: A Review,» *Journal of Hazardous Materials*, vol. 99, nº 3, pp. 243-263, 2003.

- [63] G. Chao, W. Hui, L. Wei, F. Jiangang y Y. Xin, «Liberation characteristic and physical separation of printed circuits board (PCB),» *Waste Management*, vol. 31, pp. 2161-2166, 2011.
- [64] U. Jadhav y H. Hocheng, «Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces,» *CIENTIFIC REPORTS*, vol. 5, 2015.
- [65] X. Zhang, J. Guan, Y. Guo, Y. Cao, J. Guo, H. Yuan, R. Su, B. Liang, G. Gao, Y. Zhou, J. Xu y Z. Guo, «Effective dismantling of waste printed circuit board assembly with methanesulfonic acid containing hydrogen peroxide,» *Environmental Progress & Sustainable Energy*, vol. 36, nº 3, pp. 873-878, 2017.
- [66] M. Jung, K. Yoo y R. Diaz, «Dismantling of Electric and Electronic Components from Waste Printed Circuit Boards by Hydrochloric Acid Leaching with Stannic Ions,» *Materials Transactions*, vol. 58, nº 7, pp. 1076-1080, 2017.
- [67] E. Yildirim, J. Onwudili y P. Williams, «Chemical REcycling of Printed Circuit Board Waste by Depolymerization in Sub-an Supercritical Solvents,» *Waste and Biomass Valorization*, vol. 6, pp. 959-965, 2015.
- [68] P. Zhu, Y. Chen, L. Wang, G. Qian, M. Zhou y J. Zhou, «A novel approach to separation of waste printed circuit board using dimethyl sulfoxide,» *International Journal of Environmental Science and Technology*, vol. 10, pp. 175-180, 2012.
- [69] P. Zhu, Y. Chen, L. wang, M. Zhou y J. Zhou, «The separation of waste printed circuit board by dissolving bromine epoxy resin using organic solvent,» *Waste Management*, vol. 33, nº 2, pp. 484-488, 2013.
- [70] H. Verma, K. Singh y T. Mankhand, «Dissolution and separation of brominated epoxy resin of waste printed circuit board by using di-methyl formamide,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 139, pp. 586-596, 2016.
- [71] A. Tuncuk, V. Stazi, A. Akcil, A. Yazici y H. Deveci, «Aqueous metal recovery techniques from e-scrap: Hydrometallurgy in recycling,» *Minerals Engineering*, vol. 25, nº 1, pp. 28-37, 2012.

- [72] Z. Wu, W. Yuan, J. Li, X. Wang, L. Liu y J. Wang, «A critical review on the recycling of copper and precious metals from waste printed circuit boards using hydrometallurgy,» *Frontiers of Environmental Science & Engineering*, vol. 11, nº 8, 2017.
- [73] M. Gurung, B. Babu, H. Kawakita, K. Ohto y K. Inoue, «Recovery of gold and silver from spent mobile phones by means of acidothiurea leaching followed by adsorption using biosorbent prepared from persimmon tannin,» *Hydrometallurgy*, vol. 133, pp. 84-93, 2013.
- [74] C. Yang, J. Li, Q. Tan, L. Liu y Q. Dong, «Green Process of Metal Recycling: Coprocessing Waste Printed Circuit Boards and Spent Tin Stripping Solution,» *ACS Sustainable Chemistry & Engineering*, vol. 5, pp. 3524-3534, 2017.
- [75] A. Kumari, M. Kumar, J.-c. Lee y R. Prasad, «Clean process for recovery of metals and recycling of acid from the leach liquor of PCBs,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 112, pp. 4826-4834, 2016.
- [76] M. Lekka, I. Masavetas, A. Benedetti, A. Moutsatsou y L. Fedrizzi, «Gold recovery from waste electrical and electronic equipment by electrodeposition: A feasibility study,» *Hydrometallurgy*, vol. 157, pp. 97-106, 2015.
- [77] L. Diaz, T. Lister, J. Parkman y G. Clark, «Comprehensive process for the recovery of value and critical materials from electronic waste,» *Journal of Cleaner Production*, vol. 125, pp. 236-244, 2016.
- [78] Kumar, Holuszko y Espinosa, «E-waste: An overview on generation, collection, legislation and recycling practices,» *Resources, Conservation and Recycling*, vol. 122, pp. 32-42, 2017.
- [79] F. Berardi, «Riesgos laborales para los gestores refuncionalizadores de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos - RAEEs,» Buenos Aires, 2021.
- [80] J. Olivera, «Optimización del proceso de reciclado de tarjetas de circuitos impresos - PCB,» Universidad Tecnológica de la Mixteca, OAXACA, 2013.
- [81] B. Li, Y. Wei, H. Wang, Y. Yang y Y. Yin, «Preparation of $\text{ZnSO}_4 \cdot 7\text{H}_2\text{O}$ and separation of zinc from blast furnace sludge by leaching purification crystallization method,» Toronto, 2018.

- [82] Banco Central de Chile, «Indicadores de Comercio Exterior,» 2005-2021.
- [83] T13, «T13,» 2014. [En línea]. Available: <https://www.t13.cl/noticia/tendencias/bbc/tecnologia/cuanto-tiempo-podria-durar-un-celular-si-no-existiera-la-obsolencia-programada>. [Último acceso: 7 septiembre 2021].
- [84] D. Nogales, «LA TERCERA,» [En línea]. Available: <https://www.latercera.com/pulso-pm/noticia/chile-importa-mas-de-us-700-millones-en-celulares-solo-en-los-primeros-meses-de-2021/NOEW4DDF4NH3BFVNB5X2FRBM4Y/>. [Último acceso: 7 septiembre 2021].
- [85] «boo BAIQIANCHENG,» Shenzhen Baiqiancheng Electronic Co. Ltda, 22 Junio 2020. [En línea]. Available: <http://es.pcba-emsfactory.com/info/company-knowledge-47726911.html>. [Último acceso: 26 Junio 2022].
- [86] «SBM SHIBANG MACHINERY,» 2019. [En línea]. Available: <https://molinochile.com/Solutions/funcionamiento-de-un-molino-de-martillos.html#:~:text=Molino%20de%20martillo%20es%20adecuado%20para%20aplastar%20todo,mpa%20y%20la%20humedad%20no%20m%C3%A1s%20de%2015%25..>. [Último acceso: 26 Junio 2022].
- [87] Ministerio del Medioambiente del Gobierno de Chile, «HIDRONOR Gestión y Tratamiento de Residuos,» 9 Marzo 1994. [En línea]. Available: <https://www.hidronor.cl/normativas-ambientales/#:~:text=La%20gesti%C3%B3n%20eficiente%20y%20segura%20de%20residuos%20industriales%2C,Chile.%20Ley%20N%C2%BA%2019.300%2F97%3A%20Bases%20del%20Medio%20Ambiente.?msclkid=de83e3dccf3a11ecbc29e8328bb9f740>. [Último acceso: 3 Mayo 2022].
- [88] RE RAYEN, «RAYEN TANK,» [En línea]. Available: <http://www.rayentank.com/products/mixing-tank-ID4.html>. [Último acceso: 18 Mayo 2022].
- [89] EDEMET, «EDEMET Maquinaria Industrial,» [En línea]. Available: <https://www.edemet.cl/index.php?pag=2&o=c&id=5>. [Último acceso: 12 Mayo 2022].
- [90] Mill POWDER TECK, «Mill POWDER TECK,» 2022. [En línea]. Available: <https://www.mill.com.tw/es/product/Molino-vertical/6.html>. [Último acceso: 25 Mayo 2022].

- [91] «Alibaba,» 2022. [En línea]. Available: https://spanish.alibaba.com/p-detail/Gold-60770631811.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_image.66e4125b3NXFkk&s=p. [Último acceso: 27 Mayo 2022].
- [92] «Alibaba,» 2022. [En línea]. Available: https://spanish.alibaba.com/p-detail/Solid-1600247389418.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_image.4204245asvv1n1&s=p. [Último acceso: 10 Junio 2022].
- [93] Mill POWDER TECH, «Mill POWDER TECK,» 2022. [En línea]. Available: <https://www.mill.com.tw/es/product/Turbo-Mill/1.html>. [Último acceso: 25 Abril 2022].
- [94] K. Fajardo, «Estudio de factibilidad para el montaje de una planta de reciclaje de residuos eléctricos y electrónicos en Cartagena,» Medellín, 2013.
- [95] AGUAS ANDINAS, «AGUAS ANDINAS,» 2022. [En línea]. Available: <https://www.aguasandinas.cl/documents/20450/52092/Tarifas%20Vigentes%20-%20Aguas%20Andinas.pdf>. [Último acceso: 10 Junio 2022].
- [96] «Shanghai Kean Technology Co.,» 2022. [En línea]. Available: https://spanish.alibaba.com/p-detail/Wholesale-1600277858806.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_image.4cb62442yck0nb&s=p. [Último acceso: 9 Junio 2022].
- [97] Shandong Baovi Energy Technology Co. Ltd, «Shandong Baovi Energy Technology Co. Ltd,» [En línea]. Available: https://spanish.alibaba.com/p-detail/Ethyl-60815639642.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.96bf1a86Ce66G3. [Último acceso: 10 Junio 2022].
- [98] «Huanqiang Chemical,» [En línea]. Available: https://spanish.alibaba.com/product-detail/per%C3%B3xido-de-hidr%C3%B3geno-al-50-antioxidante-300016968519.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_image.7c1419f0hOeYeq. [Último acceso: 9 Junio 2022].
- [99] Laboratorium Discounter, «Laboratorium Discounter,» [En línea]. Available: <https://www.laboratoriumdiscounter.nl/es/acido-metanosulfonico-995-para-sintesis.html>. [Último acceso: 9 Junio 2022].

- [100] Fisher Scientific, «Fisher Scientific,» [En línea]. Available: <https://www.fishersci.es/shop/products/dodecylamine-98-thermo-scientific/p-124473#?keyword=Dodecilamina>. [Último acceso: 9 Junio 2022].
- [101] Fisher Scientific, «Fisher Scientific,» [En línea]. Available: <https://www.fishersci.es/shop/products/4-methyl-2-pentanol-99-thermo-scientific-6/p-3736972#?keyword=4%20metil%20-%202%20pentanol>. [Último acceso: 9 Junio 2022].
- [102] Longking chem , « Longking chem,» [En línea]. Available: https://spanish.alibaba.com/p-detail/Caustic-60669053796.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.16259732qk7SmD. [Último acceso: 10 Junio 2022].
- [103] Shijiazhuang Xinlongwei Chemical Co. Ltd, «Shijiazhuang Xinlongwei Chemical Co. Ltd,» [En línea]. Available: https://es.made-in-china.com/co_sjzxlwchem/product_ISO-Industrial-Sulfuric-Acid-Price-H2so4-98-_egsyrying.html. [Último acceso: 9 Junio 2022].
- [104] Fisher Scientific, «Fisher Scientific,» [En línea]. Available: <https://www.fishersci.es/shop/products/zinc-technical-powder-3/p-7073664#?keyword=POLVO%20ZINC>. [Último acceso: 9 Junio 2022].
- [105] Vadequímica, «Vadequímica,» [En línea]. Available: <https://www.vadequimica.com/tiourea-25kg.html>. [Último acceso: 10 Junio 2022].
- [106] Bluwat Chemicals, «Bluwat Chemicals,» [En línea]. Available: https://spanish.alibaba.com/p-detail/Ferric-1600252605374.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.6b576244kxujD0. [Último acceso: 10 Junio 2022].
- [107] ChemFine International Co Ltd, «ChemFine International Co Ltd,» [En línea]. Available: https://spanish.alibaba.com/p-detail/Sodium-60804504415.html?spm=a2700.galleryofferlist.normal_offer.d_title.22c557f1JwWES4&s=p. [Último acceso: 10 Junio 2022].
- [108] ENAMI - Empresa Nacional de la Minería, «ENAMI,» 2022. [En línea]. Available: <https://www.enami.cl/EnamiTransparente/Pages/Historico-Tarifas.aspx>. [Último acceso: 7 Junio 2022].

- [109] Cochilco, «COCHILCO,» 2022. [En línea]. Available: <https://www.cochilco.cl/Paginas/Estadisticas/Bases%20de%20Datos/Precio-de-los-Metales.aspx>. [Último acceso: 6 Junio 2022].
- [110] COPEVAL, «COPEVAL,» [En línea]. Available: <https://www.copeval.cl/fertilizantes/fertilizante-copeval-sulfato-de-zinc-soluble-25-kg-29007.html>. [Último acceso: 10 Junio 2022].
- [111] CALS, «CALS,» [En línea]. Available: <https://calstiendavirtual.cl/sulfato-de-zinc>. [Último acceso: 11 Junio 2022].
- [112] Resina EPÓXICA, «R. Resina EPÓXICA,» 2022. [En línea]. Available: https://resina-epoxica.cl/?s=resina+epoxica&post_type=product. [Último acceso: 9 Junio 2022].
- [113] The European Commission, «euronews,» 2019. [En línea]. Available: <https://es.euronews.com/next/2019/03/11/aprendiendo-a-reciclar-miles-de-toneladas-de-fibra-de-vidrio>. [Último acceso: 9 Junio 2022].
- [114] FibraTec, «FibraTec Desarrollo Tecnológico en Materiales Compuestos,» 2022. [En línea]. Available: <https://www.fibratec.cl/categoria-producto/fibras/>. [Último acceso: 9 Junio 2022].
- [115] S. Ospina y C. Lenis, «Procedimiento para la evaluación económica de proyectos en la etapa de formulación,» Santiago de Cali, 2016.

CAPITULO VIII: ANEXOS

ANEXO A: Tablas y figuras adicionales utilizadas para definir datos del estudio.

Tabla 31: Composición elemental de los aparatos de telefonía móvil en base a los estudios de Wu [48] y Huisman [49].

Material	%		
	Wu [48]		Huisman [49]
	Muestra MP 1998	Muestra MP 2003	Muestra MP 1999-2003
Al	11.04	12.04	2.91
Fe	10.54	6.36	8.04
Cu	8.47	8.73	14.23
Co	6.23	5.14	0.00
Zn	0.93	0.10	0.64
Ni	0.84	0.83	1.12
Sn	0.49	0.59	0.69
Cr	0.37	0.68	0.34
Pb	0.28	0.16	0.30
Mg	0.1234	0.0016	0
Br	0	0	0.9407
Ag	0.0677	0.0886	0.2439
Mn	0.0550	0.0595	0
Ba	0.0423	0.1028	0
Nd	0.0404	0.1452	0
Pt/Ta	0	0.000	0.0400
Sb	0.0307	0.0087	0.0840
Au	0.0170	0.0165	0.0380
Pd	0.0064	0.0049	0.0150
Cl	0	0	0.0060
Ti	0.0057	0.0352	0
Be	0.0045	0.0025	0.0030
W	0.0036	0.0007	0.0000
Bi	0.0021	0.0010	0.0310
As	0.0017	0.0039	0.0010

Cd	0.0003	0.0002	0.0004
Hg	0.0001	0	0
Metales	39.6	35.1	29.7
Plástico	39.7	43.2	59.6
Cerámico	12.3	12.6	0
Vidrio	0.0	0.00	10.6
Epoxy	5.98	6.71	0.15
Otros	2.36	2.38	0

Tabla 32: Estimación de teléfonos celulares dispuestos anualmente para su reciclaje.

Año	Celulares importados [unidades] [82]	Celulares desechados [unidades]	Celulares a reciclaje	
			Unidades	Toneladas
2015	10669000	11808000	5904000	
2016	8976000	8841000	4420500	
2017	9293000	10669000	5334500	
2018	9471000	8976000	4488000	
2019	8110000	9293000	4646500	789,9
2020	8779000	9471000	4735500	805,0
2021	9673000	8110000	4055000	689,4
2022	11607600	8779000	4389500	746,2
2023	13929120	9673000	4836500	822,2
2024	16714944	11607600	5803800	986,6
2025	20057933	13929120	6964560	1184,0
2026	24069519	16714944	8357472	1420,8
2027	28883423	20057933	10028966	1704,9
2028	34660108	24069519	12034760	2045,9
2029	41592129	28883423	14441712	2455,1
2030	49910555	34660108	17330054	2946,1