



UNIVERSIDAD DE CHILE  
FACULTAD DE CIENCIAS FÍSICAS Y MATEMÁTICAS  
DEPARTAMENTO DE INGENIERÍA DE MINAS

ADICIÓN DE RESIDUOS DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESO A HORNO DE  
CONVERSIÓN DE COBRE EN CHILE: EFECTOS SOBRE EL PROCESO Y EL  
PRODUCTO A ESCALA DE LABORATORIO

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

KEVIN FLORES CÁCERES

PROFESOR GUÍA:  
LEANDRO VOISIN ARAVENA

MIEMBROS DE LA COMISIÓN:  
MANUEL CARABALLO MONGUE  
MELANIE COLET LAGRILLE

Este trabajo ha sido parcialmente financiado por Fundación Chilenter

SANTIAGO DE CHILE  
2017



RESUMEN DE LA MEMORIA PARA OPTAR  
AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS  
POR: KEVIN FLORES CÁCERES  
FECHA: 2017  
PROF. GUÍA: SR. LEANDRO VOISIN ARAVENA

## ADICIÓN DE RESIDUOS DE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESO A HORNO DE CONVERSIÓN DE COBRE EN CHILE: EFECTOS SOBRE EL PROCESO Y EL PRODUCTO A ESCALA DE LABORATORIO

Chile es, además de una potencia mundial en minería, uno de los productores de cobre anódico y catódico más grandes del mundo. Sin embargo, en los últimos años se ha enfrentado a diversos problemas, tales como mayores restricciones ambientales, poca disponibilidad de agua y aumento del precio de la energía, que han comprometido su competitividad a nivel global. Por otro lado, el país tampoco sigue la tendencia global con respecto al cobre obtenido de fuentes secundarias: mientras que a nivel global este representa un 30 % de la demanda total, en Chile no se produce tratamiento de fuentes secundarias. Así, esta investigación busca determinar el potencial técnico del tratamiento de chatarra de placas de circuito impreso, mediante su adición a horno de conversión de cobre, para así aumentar el valor del negocio por medio de la recuperación de los elementos valiosos que contiene.

Se caracterizó una muestra de chatarra de placas de circuito impreso provista por Fundación Chilenter. Se encontró que un 17.94 % de la muestra correspondía a metal, y que posee un 15 % de cobre, además de aproximadamente 250 ppm de plata, 58 ppm de oro y 27 ppm de paladio, por lo que posee un atractivo económico por los elementos valiosos que contiene. Luego se realizaron cuatro pruebas de equilibrio termodinámico, utilizando metal blanco y escoria de conversión obtenidas de la industria, a las cuales se le agregó distintas cantidades de metal proveniente de la muestra de placas de circuito impreso. Se realizó un caso base y pruebas con adición de 5 %, 10 % y 15 % de la alimentación como metal de la chatarra. Durante las pruebas en las que se agregó chatarra se formó una tercera fase, un botón metálico, producto de sedimentación en conjunto con una saturación de cobre de parte de la mata. Dado que en el proceso industrial sólo se sangra la escoria del horno, se consideró el producto de la prueba como la suma de la mata de cobre y del botón metálico. Los principales hallazgos fueron que el cobre añadido en la chatarra no se une a la mata, pero queda en el reactor como parte del producto; que la escoria disminuyó su contenido de cobre a medida que se aumentó el dopaje de chatarra, provocado por una disminución en su contenido de magnetita; que de los metales preciosos, la plata se concentra en la mata de cobre, mientras que el oro no cambia su ley, que la concentración de paladio en la mata fue extremadamente baja y que para el platino no se contó con suficientes datos como para seguir adelante con los estudios; y que de las impurezas, el arsénico siguió a la mata, el antimonio se quedó en la escoria y en el botón y que el plomo se concentró en la escoria.

Se concluye que la adición de chatarra puede tener efectos positivos sobre una operación, aunque se necesita estudiar otros aspectos. Se sugiere que esta investigación continúe para nuevas fuentes de chatarra de placas de circuito impreso, así como considerando pretratamiento y estudio de polvos y gases, además de redefinir la cantidad de chatarra añadida.



ABSTRACT TO THE THESIS TO OBTAIN  
THE DEGREE OF CIVIL MINING ENGINEER  
AUTHOR: KEVIN FLORES CÁCERES  
DATE: 2017  
THESIS ADVISOR: LEANDRO VOISIN ARAVENA

ADDITION OF WASTE PRINTED CIRCUIT BOARDS TO COPPER CONVERSION  
FURNACE IN CHILE: EFFECTS ON PROCESS AND PRODUCT AT LABORATORY  
SCALE

Chile, besides being a mining world power, is one of the largest anodic and cathodic copper producers worldwide. However, in recent years, it has faced many problems, such as increased environmental restrictions, low availability of water and rising energy prices, which have compromised its competitiveness globally. On the other hand, the country also does not follow the global trend regarding copper obtained from secondary sources: while at global level this represents 30% of total demand, in Chile there is no treatment of copper from secondary sources. Thus, this research seeks to determine the technical potential of the treatment of waste printed circuit boards, by adding it to a copper conversion furnace, in order to increase the business value by recovering the valuable elements it contains.

A waste printed circuit boards sample, provided by Chilenter Foundation, was characterized. It was found that 17.94% of the sample corresponded to metal, 15% is copper, and it possesses approximately 250 ppm of silver, 58 ppm gold and 27 ppm palladium, stating its economic attractiveness due to the valuable elements that contains. Then, four thermodynamic equilibrium tests were performed, using industrial white metal and conversion slag, to which different amounts of metal were added from the waste sample. A base case and tests with addition of 5%, 10% and 15% of the feed as scrap metal were performed. During the tests in which scrap was added, a third phase was formed, a metallic bullion, product of sedimentation along with white metal saturation of copper. Since during industrial process only slag is tapped, product was stated as the sum of matte and metallic bullion formed during the tests. Main findings were that copper added alongside scrap doesn't add to the matte, but stays at the reactor as part of the product; that slag decreased its copper content as scrap adding increased, by means of magnetite decrease as well; that amongst precious metals, silver concentrates to the matte, while gold doesn't change its behaviour depending on scrap adding, palladium grades were extremely low, and platinum data was scarce enough to give up its study; and amongst impurities, arsenic stays with the matte, while antimony went to slag and bullion and lead went to slag.

It is concluded that the addition of waste printed circuit board scrap can have positive effects on an operation, although other aspects need to be studied. It is suggested that this investigation continue for new sources of PCB scrap, as well as considering pre-treatment and dust and gas study, in addition to redefining the amount of scrap added.



Dedico esta memoria a Eduardo, a quien le hubiese gustado verla terminada.





# Agradecimientos

Hay muchas personas que aportaron a la realización de esta memoria, cada una a su manera.

En primer lugar quiero agradecer a Leandro y a Manuel, por creer en este descabellado proyecto y aportar a él no sólo con lo material, sino con sus conocimientos y apoyo. A Melanie por el gran favor. A la gente de Chilenter, por proporcionar la muestra para esta investigación, pero por sobre todo por la labor que realizan a diario.

A Marco, que me brindó su ayuda en todos los procedimientos de mis experimentos, y por su buena onda. A Julio, Camila y el resto del equipo del Laboratorio por la buena disposición y buena onda este año.

A Nicole, sin cuya incansable labor y maravillosa disposición seguiría seguramente perdido en la tormenta de la burocracia universitaria.

A Julio y Lorena, quienes me han dado todo, y a quienes amo a pesar de no decírselos lo suficiente. A Julio, Renzo, Carmen y Kelly, por ser tan distintos y a la vez conformar entre todos un solo núcleo y a quienes amo.

A Mauricio, Osvaldo y Sebastián, por permanecer unidos todos estos años y por todo lo que ello significa. Son mis hermanos y los amo.

A Aldo, Benjamín y Camilo, por haberme acompañado estos largos nueve años conformando el grupo más disfuncional que haya visto la Universidad, y a quienes considero hermanos. A Fernando por sus trolleos, y a Esteban por llegar tarde a todo. A Lorenzo, Armando, Alejandro y Felipe, por tantas entrañables noches de juegos. A Verónica y Nelly, por todo el cariño y por darnos un hogar donde mantenernos unidos.

A Fabián, por los café con leche con Toddys donde la Sonia, a Rodrigo y los chelacréditos, y al resto de los mineros 2009 por estar unidos en la vejez. A Rodolfo por creer que me gana en Tenis. A Valeria, por ser como es. A Sebastián, por la buena onda y la foto de Chagres.

A Alejandro y a mi equipo de Taekwondo, por enseñarme que la perseverancia puede llevarte a superar tus límites, por cursi que suene, y que nunca es muy tarde para practicarla.

Por último, a Cristina, sin la cual esta memoria no existiría ni yo sería la persona que soy hoy. Es gracias a ella que hoy intento vivir, por sobre todas las cosas, en buena fe.



# Tabla de Contenido

<b>1. Introducción</b>	<b>1</b>
1.1. Contexto . . . . .	1
1.2. Descripción del problema . . . . .	2
1.3. Objetivos . . . . .	2
1.3.1. Objetivo general . . . . .	2
1.3.2. Objetivos específicos . . . . .	3
1.4. Alcances . . . . .	3
<b>2. Revisión Bibliográfica</b>	<b>4</b>
2.1. Proceso de conversión de cobre . . . . .	4
2.1.1. Aspectos termodinámicos del proceso . . . . .	9
2.2. Comportamiento de elementos menores en el proceso . . . . .	9
2.2.1. Coeficiente de distribución para procesamiento de cobre primario . . . . .	13
2.2.2. Coeficiente de distribución para procesamiento de cobre secundario . . . . .	14
2.3. Convertidor Peirce-Smith . . . . .	14
2.4. Chatarra electrónica y su reciclaje en Chile . . . . .	16
2.4.1. Minería urbana . . . . .	16
2.4.2. Residuos de aparatos eléctricos y electrónicos y residuos electrónicos . . . . .	17
2.4.3. Ley 20.920 de Reciclaje . . . . .	17
2.4.4. Chilenter . . . . .	19
2.4.5. Placas de Circuito Impreso . . . . .	19
2.5. Tratamiento pirometalúrgico de RAEE y PCB . . . . .	23
2.5.1. Casos a escala industrial . . . . .	23
2.5.2. Casos a escala de laboratorio . . . . .	26
2.6. Técnicas de análisis . . . . .	27
2.6.1. Microscopía óptica . . . . .	27
2.6.2. XRF . . . . .	27
2.6.3. XRD . . . . .	28
2.6.4. ICP-MS . . . . .	29
<b>3. Metodología</b>	<b>30</b>
3.1. Procedimiento . . . . .	30
3.1.1. Experimento 1: Formación y caracterización de botón metálico . . . . .	31
3.1.2. Experimento 2: Pruebas de equilibrio y dopaje de chatarra . . . . .	32
3.2. Instrumentos y equipos . . . . .	33
3.2.1. Horno de laboratorio . . . . .	33

3.2.2. Equipos de muestreo y análisis . . . . .	34
3.3. Selección de elementos de interés . . . . .	38
<b>4. Resultados</b>	<b>40</b>
4.1. Experimento 1: Formación y caracterización de botón metálico . . . . .	40
4.1.1. Pretratamiento de placas de circuito impreso . . . . .	40
4.1.2. Fusión de chatarra de placas de circuito impreso . . . . .	41
4.1.3. Caracterización de botón metálico . . . . .	43
4.1.4. Porcentaje de metal en la muestra . . . . .	44
4.1.5. Fluorescencia de Rayos X . . . . .	44
4.1.6. Análisis microscópico . . . . .	45
4.2. Experimento 2: Pruebas de equilibrio y dopaje de chatarra . . . . .	47
4.2.1. Caracterización de escoria y metal blanco . . . . .	47
4.2.2. Diseño del experimento . . . . .	53
4.2.3. Prueba 1: Caso Base . . . . .	55
4.2.4. Prueba 2: Enriquecimiento de 5 % . . . . .	60
4.2.5. Prueba 3: Enriquecimiento de 10 % . . . . .	67
4.2.6. Prueba 4: Enriquecimiento de 15 % . . . . .	74
4.2.7. Análisis elemental por ICP y corrección de valores de XRF . . . . .	82
<b>5. Análisis de Resultados</b>	<b>88</b>
5.1. Caracterización de chatarra PCB . . . . .	88
5.2. Escorias y matas recibidas y formadas . . . . .	89
5.3. Comportamiento de elementos de interés . . . . .	90
5.3.1. Cobre, azufre, hierro, silicio, aluminio . . . . .	91
5.3.2. Plata, oro, paladio, platino . . . . .	97
5.3.3. Arsénico, antimonio, plomo . . . . .	99
5.3.4. Consideraciones con el dopaje de chatarra . . . . .	103
<b>6. Conclusiones y recomendaciones</b>	<b>105</b>
6.1. Principales hallazgos . . . . .	105
6.2. Trabajo futuro . . . . .	107
<b>Bibliografía</b>	<b>109</b>
<b>A. Fotografías de las placas de circuito impreso seleccionadas</b>	<b>115</b>
<b>B. Resultados de análisis XRF para todas las muestras</b>	<b>119</b>
<b>C. Microfotografías</b>	<b>128</b>
<b>D. Resultados de ICP para matas y escorias</b>	<b>139</b>

# Índice de Tablas

2.1. Distribución de impurezas en Convertidor Peirce-Smith. . . . .	16
2.2. Contenido de metales de placas de circuito impreso, por distintas fuentes. . .	23
3.1. Especificaciones de la pistola de XRF Delta premium. . . . .	36
3.2. Especificaciones de difractómetros de sobremesa Rigaku Miniflex. . . . .	37
4.1. Número de placas recibidas y masa asociada. . . . .	41
4.2. Placas elegidas como muestra y su masa luego de retirar elementos de Al y Fe.	41
4.3. Composición elemental del botón metálico formado en el Experimento 1. . .	45
4.4. Composición elemental de la escoria utilizada en los experimentos 2. . . . .	48
4.5. Resultados de XRD de la escoria alimentada a los experimentos 2. . . . .	50
4.6. Composición elemental de la mata de cobre utilizada en los experimentos 2. .	51
4.7. Resultados de XRD de la mata de cobre alimentada a los experimentos 2. . .	53
4.8. Cantidad base alimentada a las pruebas de equilibrio termodinámico. . . . .	55
4.9. Dimensiones de crisoles de alúmina utilizados para las pruebas de equilibrio.	55
4.10. Resultados XRF para mata y escoria de la prueba 1. . . . .	57
4.11. Resultados de XRD para la escoria generada en la prueba 1. . . . .	60
4.12. Resultados de XRD para la mata de cobre generada en la prueba 1. . . . .	60
4.13. Resultados XRF para mata, escoria y botón de la prueba 2. . . . .	62
4.14. Resultados de XRD para la escoria generada en la prueba 2. . . . .	66
4.15. Resultados de XRD para la mata de cobre generada en la prueba 2. . . . .	67
4.16. Resultados XRF para mata, escoria y botón de la prueba 3. . . . .	69
4.17. Resultados de XRD para la escoria generada en la prueba 3. . . . .	73
4.18. Resultados de XRD para la mata de cobre generada en la prueba 3. . . . .	74
4.19. Resultados XRF para mata, escoria y botón de la prueba 4. . . . .	76
4.20. Resultados de XRD para la escoria generada en la prueba 4. . . . .	81
4.21. Resultados de XRD para la mata de cobre generada en la prueba 4. . . . .	81
4.22. Matriz de validación para cobre y metales preciosos. . . . .	83
4.23. Matriz de validación para metales base. . . . .	84
4.24. Matriz de validación para metales base (continuación). . . . .	85
4.25. Concentraciones corregidas de elementos de interés para todas las fases . . .	86
4.26. Concentraciones corregidas de elementos de interés para todas las fases (con- tinuación). . . . .	86
5.1. Concentración de elementos de interés en la chatarra estudiada. . . . .	88
B.1. Resultados de análisis XRF para todos los materiales estudiados. . . . .	120

B.2. Resultados de análisis XRF para todos los materiales estudiados (continuación).	121
B.3. Resultados de análisis XRF para todos los materiales estudiados (continuación).	122
B.4. Resultados de análisis XRF para todos los materiales estudiados (continuación).	123
B.5. Resultados de análisis XRF para todos los materiales estudiados (continuación).	124
B.6. Resultados de análisis XRF para todos los materiales estudiados (continuación).	125
B.7. Resultados de análisis XRF para todos los materiales estudiados (continuación).	126
B.8. Resultados de análisis XRF para todos los materiales estudiados (continuación).	127
D.1. Resultados ICP para matas de experimentos 1 y 2. . . . .	140
D.2. Resultados ICP para escorias de experimentos 1 y 2. . . . .	140

# Índice de Ilustraciones

2.1. Diagrama de Ellingham para oxidación a distintas temperaturas. . . . .	5
2.2. Diagrama de fases del sistema FeO- SiO <sub>2</sub> . . . . .	6
2.3. Diagrama de fases del sistema FeOx-CaO-SiO <sub>2</sub> a 1250°C. . . . .	6
2.4. Diagrama de fases del sistema Cu-S a 1200°C. . . . .	8
2.5. Diagrama de fases del sistema Cu-Fe-S a 1250°C. . . . .	8
2.6. Distribución de cobre entre la escoria y la mata. . . . .	9
2.7. Convertidor Peirce-Smith de Fundición Chagres en operación. . . . .	15
2.8. Diagrama esquemático de Convertidor Peirce-Smith, vistas de perfil. . . . .	15
2.9. Posiciones del Convertidor Peirce Smith mientras carga mata, sopla y descarga. . . . .	15
2.10. Pirámide de jerarquía de residuos. . . . .	18
2.11. Placa de circuito impreso <i>single-sided</i> . . . . .	20
2.12. Placas de circuito impreso <i>double-sided</i> : (i) sin PTH. (ii) con PTH. . . . .	21
2.13. Placa de circuito impreso <i>multi-layer</i> con 4 capas. . . . .	21
2.14. Flowsheet de la planta Hoboken, de Umicore. . . . .	25
2.15. Flowsheet de la planta Rönnskar, de Boliden. . . . .	26
2.16. Microscopio óptico y sus partes. . . . .	28
3.1. Procedimiento secuencial de la investigación. . . . .	30
3.2. Horno de laboratorio a utilizar en las pruebas de equilibrio. . . . .	33
3.3. Cortador rotatorio. . . . .	34
3.4. Pulverizador de bolas Fritsch Pulverisette 6. . . . .	35
3.5. Microscopio polarizante Nikon Labophot2-Pol. . . . .	38
4.1. Placas de circuito impreso de la muestra una vez reducidas de tamaño. . . . .	42
4.2. Elementos cerámicos sin fundir. . . . .	43
4.3. Botón metálico formado después de la segunda fusión. . . . .	44
4.4. Microfotografía 1 del botón metálico formado en el experimento 1. . . . .	46
4.5. Microfotografía 2 del botón metálico formado en el experimento 1. . . . .	46
4.6. Microfotografía 3 del botón metálico formado en el experimento 1. . . . .	47
4.7. Microfotografía 1 de la escoria alimentada al experimento 2. . . . .	49
4.8. Microfotografía 2 de la escoria alimentada al experimento 2. . . . .	49
4.9. Microfotografía 1 de la mata alimentada al experimento 2. . . . .	52
4.10. Microfotografía 2 de la mata alimentada al experimento 2. . . . .	52
4.11. Microfotografía 3 de la mata alimentada al experimento 2. . . . .	53
4.12. Muestra de fases de escoria (derecha) y metal blanco (izquierda) de la prueba 1. . . . .	56
4.13. Microfotografía 1 del metal blanco formado en la prueba 1 del experimento 2. . . . .	57

4.14. Microfotografía 2 del metal blanco formado en la prueba 1 del experimento 2.	58
4.15. Microfotografía 1 de la escoria formada en la prueba 1 del experimento 2. . .	59
4.16. Microfotografía 2 de la escoria formada en la prueba 1 del experimento 2. . .	59
4.17. Muestra de metal blanco con botón formado, pertenecientes a la prueba 2. .	61
4.18. Microfotografía 1 del metal blanco formado en la prueba 2 del experimento 2.	63
4.19. Microfotografía 2 del metal blanco formado en la prueba 2 del experimento 2.	63
4.20. Microfotografía 1 de la escoria formada en la prueba 2 del experimento 2. . .	64
4.21. Microfotografía 2 de la escoria formada en la prueba 2 del experimento 2. . .	65
4.22. Microfotografía 1 del botón metálico formado en la prueba 2 del experimento 2.	65
4.23. Microfotografía 2 del botón metálico formado en la prueba 2 del experimento 2.	66
4.24. Muestra de metal blanco con botón metálico formados en la prueba 3. . . . .	68
4.25. Microfotografía 1 del metal blanco formado en la prueba 3 del experimento 2.	69
4.26. Microfotografía 2 del metal blanco formado en la prueba 3 del experimento 2.	70
4.27. Microfotografía 1 de la escoria formada en la prueba 3 del experimento 2. . .	70
4.28. Microfotografía 2 de la escoria formada en la prueba 3 del experimento 2. . .	71
4.29. Microfotografía 3 de la escoria formada en la prueba 3 del experimento 2. . .	72
4.30. Microfotografía 1 del botón metálico formado en la prueba 3 del experimento 2.	72
4.31. Microfotografía 2 del botón metálico formado en la prueba 3 del experimento 2.	73
4.32. Fase de metal blanco junto a botón metálico formados en la prueba 4. . . . .	75
4.33. Microfotografía 1 del metal blanco formado en la prueba 4 del experimento 2.	76
4.34. Microfotografía 2 del metal blanco formado en la prueba 4 del experimento 2.	77
4.35. Microfotografía 3 del metal blanco formado en la prueba 4 del experimento 2.	78
4.36. Microfotografía 1 de la escoria formada en la prueba 4 del experimento 2. . .	78
4.37. Microfotografía 2 de la escoria formada en la prueba 4 del experimento 2. . .	79
4.38. Microfotografía 3 de la escoria formada en la prueba 4 del experimento 2. . .	79
4.39. Microfotografía 1 del botón metálico formado en la prueba 4 del experimento 2.	80
4.40. Microfotografía 2 del botón metálico formado en la prueba 4 del experimento 2.	80
A.1. Fotografía de placa número 1. . . . .	115
A.2. Fotografía de placa número 4. . . . .	115
A.3. Fotografía de placa número 7. . . . .	116
A.4. Fotografía de placa número 8. . . . .	116
A.5. Fotografía de placa número 9. . . . .	116
A.6. Fotografía de placa número 10. . . . .	117
A.7. Fotografía de placa número 12. . . . .	117
A.8. Fotografía de placa número 19. . . . .	118
C.1. Microfotografía 4 del botón metálico formado en el experimento 1. . . . .	129
C.2. Microfotografía 3 del botón metálico formado en la prueba 2 del experimento 2.	129
C.3. Microfotografía 3 del botón metálico formado en la prueba 3 del experimento 2.	130
C.4. Microfotografía 4 del botón metálico formado en la prueba 3 del experimento 2.	130
C.5. Microfotografía 3 del botón metálico formado en la prueba 4 del experimento 2.	131
C.6. Microfotografía 4 del botón metálico formado en la prueba 4 del experimento 2.	131
C.7. Microfotografía 3 de la escoria alimentada al experimento 2. . . . .	132
C.8. Microfotografía 3 de la escoria formada en la prueba 1 del experimento 2. . .	132
C.9. Microfotografía 4 de la escoria formada en la prueba 1 del experimento 2. . .	133
C.10. Microfotografía 3 de la escoria formada en la prueba 2 del experimento 2. . .	133



C.11. Microfotografía 4 de la escoria formada en la prueba 3 del experimento 2. . .	134
C.12. Microfotografía 4 de la escoria formada en la prueba 4 del experimento 2. . .	134
C.13. Microfotografía 4 de la mata alimentada al experimento 2. . . . .	135
C.14. Microfotografía 5 de la mata alimentada al experimento 2. . . . .	135
C.15. Microfotografía 3 del metal blanco formado en la prueba 1 del experimento 2.	136
C.16. Microfotografía 3 del metal blanco formado en la prueba 2 del experimento 2.	136
C.17. Microfotografía 3 del metal blanco formado en la prueba 3 del experimento 2.	137
C.18. Microfotografía 4 del metal blanco formado en la prueba 4 del experimento 2.	137
C.19. Microfotografía 5 del metal blanco formado en la prueba 4 del experimento 2.	138
C.20. Microfotografía 6 del metal blanco formado en la prueba 4 del experimento 2.	138



# Capítulo 1

## Introducción

### 1.1. Contexto

La minería es una de las principales actividades económicas de Chile, representando el tercer trimestre de 2016 el 7.7% del PIB nacional. La minería del cobre, ocupando el 86.6% del total de las actividades mineras, produjo el año 2015 5,764 kton de cobre fino, posicionando a Chile como el mayor productor de cobre del mundo, con un 29.9% de la producción a nivel global. En particular, ese mismo año se produjeron 1,496 kton de cobre fino en las 7 fundiciones de cobre del país [1]. Estas cifras contemplan solamente el cobre obtenido de fuentes primarias; la obtención de cobre a partir de fuentes secundarias (también denominadas minas urbanas) no tiene lugar en el país a nivel industrial.

La minería del cobre en Chile se ha enfrentado a diversos desafíos en los últimos años. El descenso abrupto del precio del cobre - el llamado fin del súper ciclo -, además de factores como la disminución de la disponibilidad de agua, el aumento de los precios de la energía, y una ciudadanía cada vez más empoderada han impactado en la cartera de proyectos, disminuyendo el monto de inversión en minería del cobre de unos 80 mil millones de dólares el 2014 a unos 43 mil millones de dólares el 2016. Asimismo, la minería chilena ha empezado a mostrar signos de envejecimiento, como son la disminución de la ley promedio de los yacimientos y una mayor dureza del mineral [2]. Esto aumenta el consumo energético por tonelada de cobre y, con él, su costo. Esta situación ha hecho que la competitividad de esta industria se vea disminuida con respecto a otros países productores del metal rojo, amenazando la posición de Chile en este ámbito. Como respuesta a esto, distintas mineras nacionales han iniciado planes de disminución de costos para volver a una posición competitiva en el escenario mundial.

Por otro lado, durante las últimas décadas se ha desarrollado la idea de considerar los metales ya extraídos de las minas como recursos susceptibles de ser aprovechados nuevamente como materia prima. Estimaciones del consumo de commodities mineros hacia el 2050 indican que la demanda mundial de metales como el cobre, oro, plata, etc. excederá con creces los recursos mineros conocidos actualmente [3], por lo que el volver a incorporar material proveniente de productos en desuso a la línea productiva surge como una alternativa natural para satisfacer esta demanda en el futuro.

## 1.2. Descripción del problema

Chile tiene un importante problema con respecto a la generación de residuos: ésta ha aumentado en el tiempo en vez de disminuir. Sólo en 2015 se produjeron 16.9 millones de toneladas, frente a las 11.6 millones producidas el año 2000 [4]. En particular, la generación de residuos de aparatos eléctricos y electrónicos es un tema preocupante para el país y para el mundo. El año 2014 se generaron en Chile 176 mil toneladas de chatarra electrónica, lo que equivale a una tasa de 9.9 kg generados por habitante, la más alta de Latinoamérica [5]. Esto hace que el reciclaje de este tipo de residuos sea una opción especialmente atractiva en el país, además de conllevar beneficios tanto ambientales [6] como económicos [7]. El procesamiento pirometalúrgico ha sido una alternativa para recuperar metales no ferrosos y preciosos desde chatarra electrónica durante las últimas dos décadas [8], por lo cual el aprovechamiento de las fundiciones de cobre chilenas para procesar chatarra electrónica surge como una opción natural, digna de ser revisada.

Un tipo de chatarra electrónica en particular, los residuos de placas de circuito impreso, presenta características que lo hacen interesante de estudiar. A pesar de representar aproximadamente un 3% en peso del total de chatarra electrónica, es su fracción más atractiva económicamente; estos residuos pueden poseer concentraciones de metales preciosos más de 10 veces superiores a las de los minerales desde los cuales se extraen [9].

A nivel mundial, la práctica del procesamiento de chatarra electrónica en fundiciones ha sido desarrollada durante décadas, obteniendo en el camino la información necesaria para una óptima operación de los equipos involucrados. Sin embargo, en Chile estos datos no han sido recabados debido a la ausencia del desarrollo de procesamiento de material secundario en fundiciones nacionales, menos aún el de chatarra electrónica. Es preciso, así, obtener información acerca de las características de los elementos relevantes para el proceso de reciclaje de chatarra electrónica (equipos disponibles, origen de los materiales, etc) propias del escenario nacional, para poder evaluar tanto la posibilidad de procesamiento como el beneficio económico que puede traer a la industria metalúrgica chilena, primer paso para su eventual desarrollo.

## 1.3. Objetivos

### 1.3.1. Objetivo general

Estudiar la viabilidad técnica de la recuperación de metales contenidos en chatarra de placas de circuito impreso (PCB) en horno de conversión de cobre, a través de pruebas a escala de laboratorio, para el caso chileno.

### 1.3.2. Objetivos específicos

- Establecer el estado del arte del procesamiento de chatarra de placas de circuito impreso mediante procesos pirometalúrgicos de producción primaria de cobre.
- Clarificar el escenario actual del reciclaje de chatarra electrónica en Chile y el mundo.
- Caracterizar el metal contenido en una muestra placa de circuito impreso proveniente de un gestor de residuos electrónicos de la industria nacional.
- Estudiar el impacto sobre la formación de especies metálicas y minerales en las fases formadas en conversión de cobre de la adición de distintas cantidades de chatarra de placas de circuito impreso a la alimentación del proceso.
- Estudiar la distribución mata/escoria de elementos valiosos contenidos en la chatarra al ser añadida a un horno de laboratorio, emulando las condiciones operacionales de un horno de conversión de cobre.

## 1.4. Alcances

Los alcances de este trabajo intentan acotar el tema de modo de estudiar el posible aprovechamiento de chatarra electrónica recolectada en el país usando los procesos que se encuentran operando hoy en día, de modo de generar un valor agregado a un proceso ya existente y sin una inversión de capital extra.

- La investigación se centrará en el estudio de placas de circuito impreso, excluyendo otros tipos de residuos eléctricos y electrónicos, como equipos eléctricos, cables, ampolletas, etc. Esto es por el alto contenido de metales valiosos usados en los productos electrónicos.
- Debido a limitaciones en los equipos disponibles, no se estudiarán los flujos de gases y polvos formados durante la operación de los hornos. Se recalca, sin embargo, su importancia tanto en el ámbito ambiental (no se podrán medir las emisiones de compuestos nocivos para el medio ambiente) como en el técnico (pérdida de polvos metálicos que se van a los gases).
- Existen procesos de tratamiento de chatarra electrónica a través de una combinación de procesos pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos (proceso de fusión seguido de lixiviación del producto y posterior tratamiento por electrometalurgia). Estos no serán revisados en este trabajo.
- La investigación se orientará a conversión mediante uso de Convertidor Peirce-Smith (CPS), a pesar de la existencia de otros equipos de conversión de cobre. Esto debido a la ausencia de estos últimos en la industria nacional del cobre.
- No se utilizarán equipos de reducción de tamaño para el tratamiento de las placas, optando por una reducción de tamaño manual. Asimismo, tampoco se utilizará ningún tipo de separación mecánica.

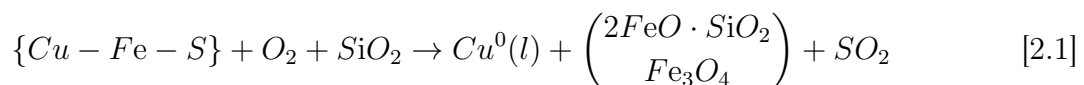
# Capítulo 2

## Revisión Bibliográfica

### 2.1. Proceso de conversión de cobre

Dentro de los procesos del tratamiento pirometalúrgico del cobre, la conversión es una etapa intermedia de remoción de impurezas mediante oxidación. Es alimentada por el producto de la etapa de fusión, la cual entrega una mata fundida compuesta de principalmente cobre, hierro y azufre, además de impurezas menores como plomo, arsénico, antimonio y otros [10]. Esta mata es oxidada a altas temperaturas, en una o dos etapas de soplado de aire enriquecido, para remover principalmente hierro y azufre, obteniendo como producto un cobre blíster de alta pureza (99% Cu), la cual continúa su tratamiento en las etapas de refinación y electro refinación. Además, el proceso produce una escoria silicatada de hierro fundida, la cual es enviada a tratamiento de escorias para recuperar el cobre que pueda contener; y dióxido de azufre en estado gaseoso, el cual es enviado a la planta de tratamiento de gases para recuperación de ácido sulfúrico [11]. Las reacciones de oxidación del hierro y del azufre son exotérmicas, y el calor que generan es el utilizado para el proceso; es decir, este es autotermal. La tecnología predominante de esta etapa es el horno Convertidor Peirce-Smith (CPS), aunque existen otros equipos capaces de realizar este proceso.

La reacción global del proceso de conversión de cobre se muestra en la Ecuación (2.1) :



En la cual el primer término de los reactantes corresponde a la mata fundida proveniente de fusión, el segundo al oxígeno contenido en el aire enriquecido y el tercero al fundente añadido al proceso; el primer término de los productos corresponde al cobre blíster, el segundo término a la escoria líquida con magnetita sólida, y el último a la salida de gases. La remoción de las impurezas principales, hierro y azufre, se produce por la mayor afinidad de éstos con el oxígeno que con el cobre, permitiendo que se oxiden preferentemente antes de la formación de óxido de cobre. Asimismo, la reacción de estas impurezas no se produce al mismo tiempo, sino que responde a la diferencia de reductibilidad de los sulfuros de la mata ( $Cu_2S$  y  $FeS$ ) a la temperatura de operación del proceso, produciéndose primero la oxidación del hierro y

luego la del azufre de la calcosina; esto se puede deducir a partir del diagrama de Ellingham [12], presentado en la Figura 2.1.

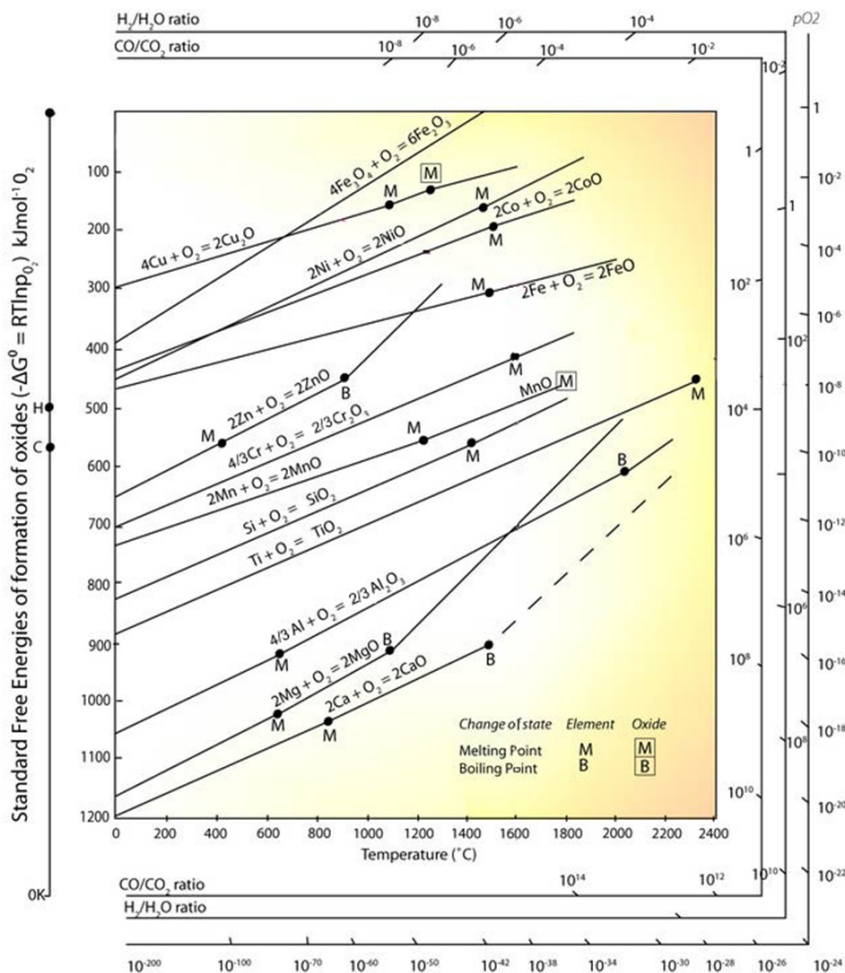


Figura 2.1: Diagrama de Ellingham para oxidación a distintas temperaturas.

Por esta razón, la remoción del hierro y del azufre presentes en la mata del proceso de fusión se realiza en dos etapas consecutivas:

**Soplado a escoria:** Esta etapa busca la remoción del hierro, presente en forma de pirrotina ( $\text{FeS}$ ) en la mata, mediante su oxidación, formando wustita ( $\text{FeO}$ ) y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), además de la formación de dióxido de azufre. Estos dos compuestos ferríticos tienen puntos de fusión superiores a la temperatura del proceso ( $1377^\circ\text{C}$  y  $1597^\circ\text{C}$  respectivamente), por lo que se añade sílice ( $\text{SiO}_2$ ) como fundente, formando junto a la wustita fayalita ( $2\text{SiO}_2 \cdot \text{FeO}$ ), resultando una escoria con un punto de fusión menor acompañada de cristales de magnetita. Esto se puede apreciar de manera simplificada en el diagrama de fases binario  $\text{FeO}-\text{SiO}_2$  (Figura 2.2, [13]); sin embargo, especies como óxido de calcio ( $\text{CaO}$ ), óxido de magnesio ( $\text{MgO}$ ) y alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ) también juegan un rol importante en propiedades de la escoria tales como la liquidez o la formación de especies sólidas, por lo que se hace necesario el estudio de diagramas de fase ternarios tales como el de  $\text{FeO}_x-\text{CaO}-\text{SiO}_2$  (Figura 2.3, [14]) a

la presión parcial de oxígeno y a la temperatura adecuada para determinar la composición de trabajo idónea para la operación.

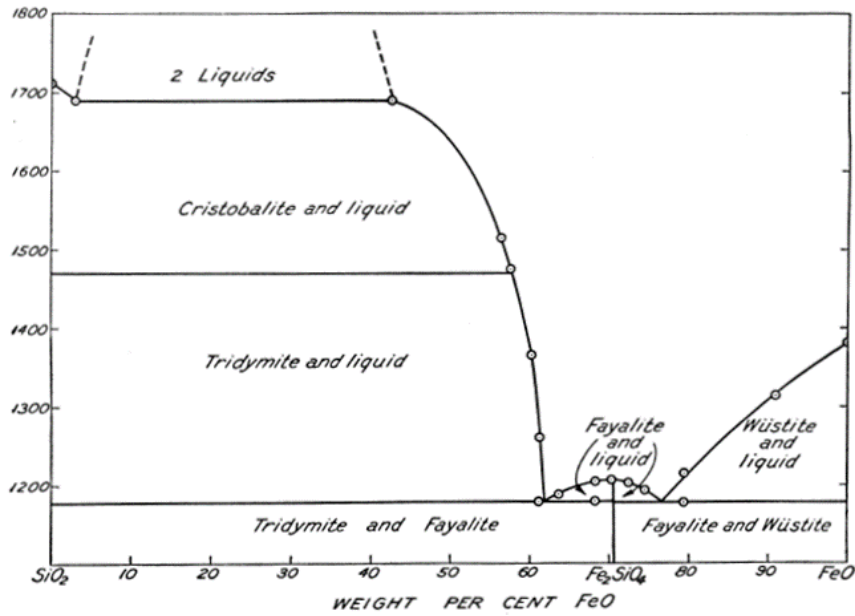


Figura 2.2: Diagrama de fases del sistema FeO- SiO<sub>2</sub>.

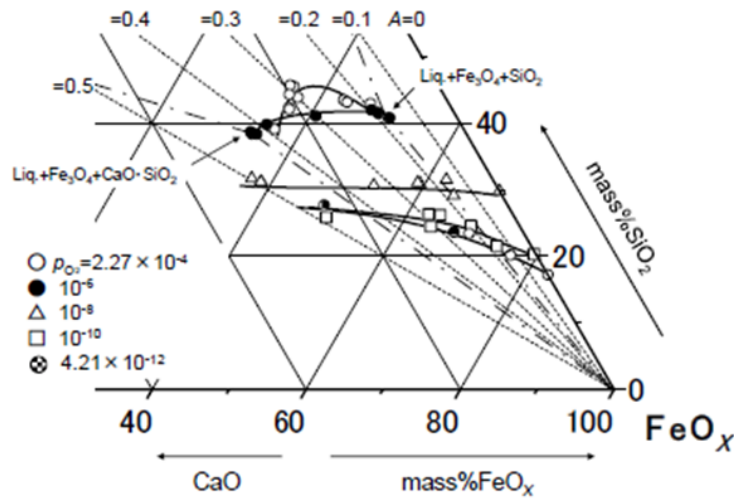
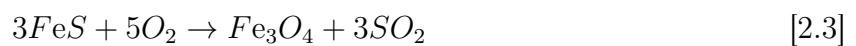


Figura 2.3: Diagrama de fases del sistema FeO<sub>x</sub>-CaO-SiO<sub>2</sub> a 1250°C.

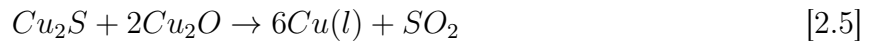
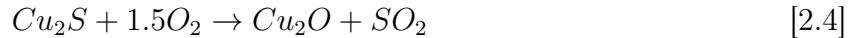
Las reacciones que ocurren en esta etapa son las siguientes:





El soplado a escoria se lleva a cabo mediante cargas y descargas consecutivas, a través de los cuales se enriquece el contenido de cobre de la mata presente en el reactor. La escoria se retira por medio de sangrado o basculado, dependiendo del tipo de reactor utilizado. Este proceso dura hasta llegar a una concentración de hierro de aproximadamente 1 %, momento en el que se realiza una descarga final de escoria del equipo. Una sobreoxidación de la escoria puede llevar a la formación de cuprita (CuO), fenómeno denominado espumado. El producto de esta etapa se denomina metal blanco, y es tratado en el siguiente paso.

**Soplado a cobre** También llamado soplado a metal, en esta etapa se remueve el azufre de la mata para formar dióxido de azufre (SO<sub>2</sub>), obteniendo una fase de cobre metálico llamado cobre blíster como producto. Las reacciones que tienen lugar en el soplado a cobre son las siguientes:



Es esta etapa se pueden distinguir tres pasos que tienen lugar de manera consecutiva (Figura 2.4, [15]):

- El primer soplado genera una fase de calcosina deficiente en azufre, sin formar aún cobre metálico (Ecuación 2.6). Esta etapa dura hasta que el azufre disminuye a un 19.6 % (punto b).



- A medida que se continúa soplando aire enriquecido, se forma cobre metálico líquido, con un contenido de azufre de 1 %. Esta fase de metal fundido se va al fondo del reactor mientras continúa la oxidación del metal blanco, formando otra fase inmiscible con la anterior.
- La concentración de azufre decae a tal punto que acaba la zona de inmiscibilidad de ambas fases, desapareciendo la formada por metal blanco fundido y quedando una concentración global de azufre de un 1 % (punto c). El resto del soplado remueve el resto del azufre presente (punto d).

Para la mata de cobre procesada en esta etapa unitaria, es de gran importancia el estudio del diagrama de fases ternario Cu-Fe-S (Figura 2.5, [16]), ya que este describe la formación de especies sólidas y fases líquidas a través de las distintas etapas de remoción de hierro y azufre hasta llegar a la formación del cobre blíster. Lo deseable durante la operación es realizar la remoción de hierro desplazándose a través de la zona con presencia de m2 solamente (fase líquida de cobre); una vez concluida esta etapa, realizar la remoción de azufre entrando a la zona de m1 + m2 (fase líquida de cobre en equilibrio con una fase sólida de cobre), hasta llegar a la zona donde solamente se encuentra cobre. Operar con parámetros que no cumplan con lo anterior puede ocasionar la formación de especies indeseadas durante el proceso y generar complicaciones, tales como pérdida de inmiscibilidad de las fases, mayor volumen de escoria, mayor atrapamiento mecánico de cobre, etc.

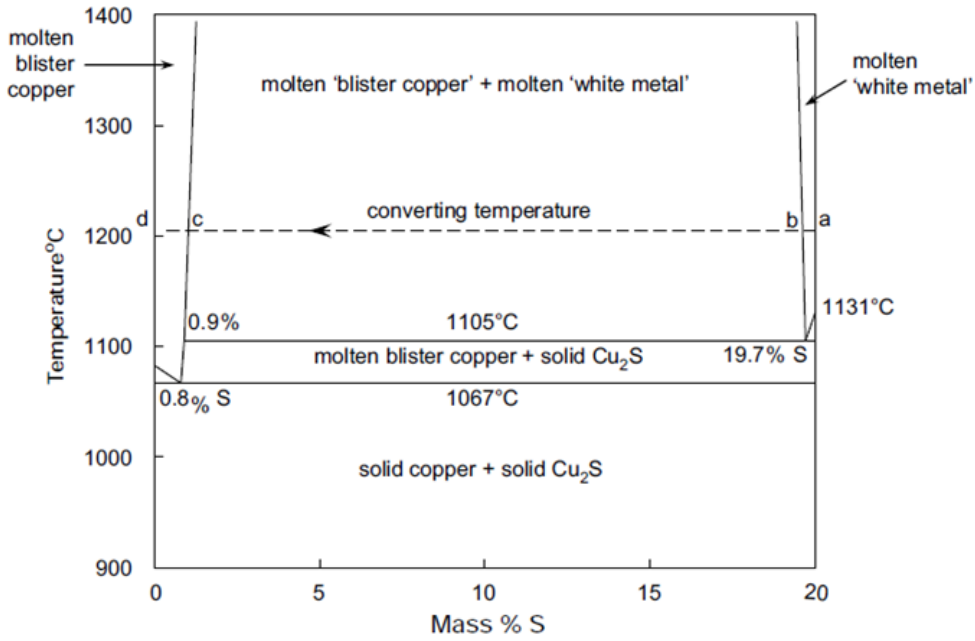


Figura 2.4: Diagrama de fases del sistema Cu-S a 1200°C.

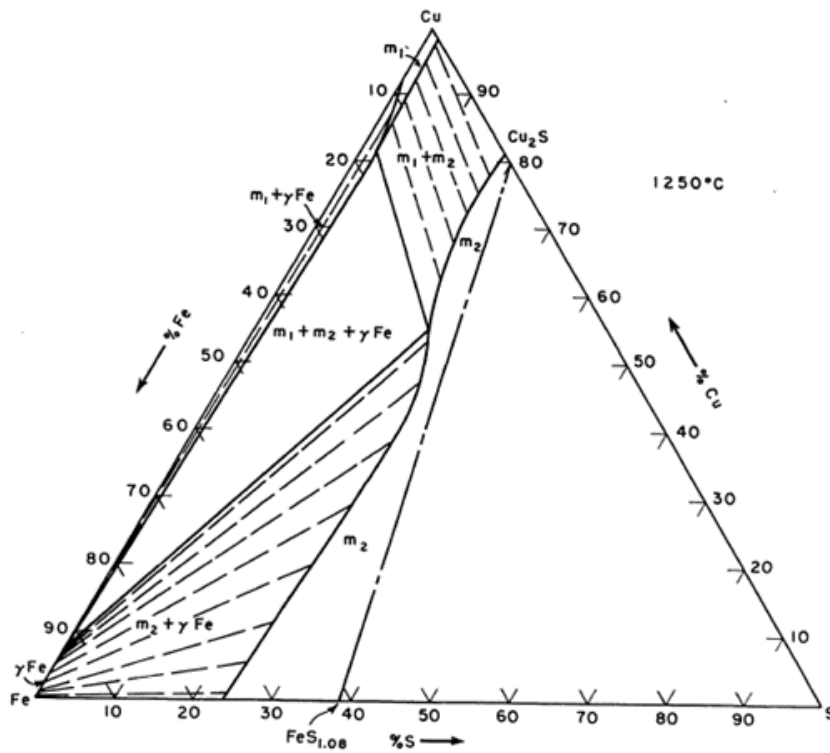


Figura 2.5: Diagrama de fases del sistema Cu-Fe-S a 1250°C.

### 2.1.1. Aspectos termodinámicos del proceso

Existen ciertas consideraciones que deben tenerse durante los procesos de obtención de cobre por vía pirometalúrgica, relacionados con aspectos termodinámicos que determinan el comportamiento de elementos y especies en particular.

El porcentaje de cobre de la escoria es un factor muy relevante a considerar, por el gasto que debe efectuarse más tarde en recuperar el metal de ella en etapas especialmente dedicadas a ello. Este muestra una dependencia de varios factores, entre los cuales se encuentra el grado de cobre de la mata, la presión parcial de oxígeno y la del dióxido de azufre ( $\text{SO}_2$ ), entre otros [17]. En particular, se observa que el porcentaje de cobre en la escoria permanece bajo 1% para matas con un grado hasta de 65%; luego de este punto, se aprecia un aumento exponencial del grado de cobre en la escoria a medida que aumenta el de mata (Figura 2.6).

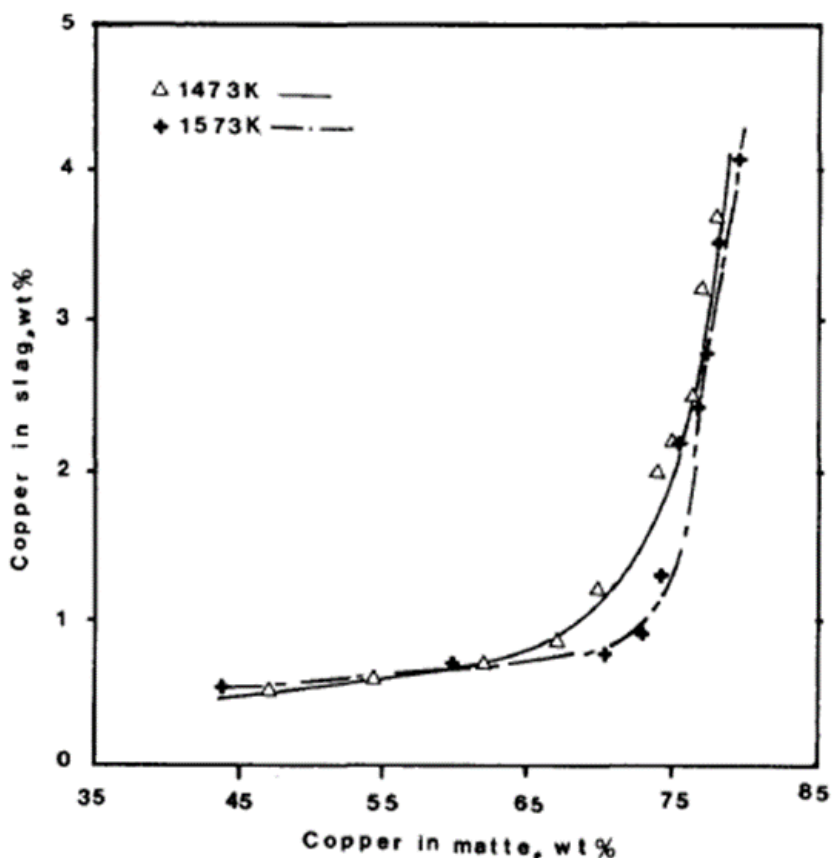


Figura 2.6: Distribución de cobre entre la escoria y la mata.

## 2.2. Comportamiento de elementos menores en el proceso

En el proceso de conversión de cobre los elementos principales, como se vio anteriormente, son cobre, hierro y azufre en la mata, además de silicio, calcio, magnesio y aluminio en la escoria. Sin embargo, no son los únicos presentes en las distintas fases formadas. Decenas

de otros elementos ingresan al proceso, provenientes principalmente del producto de fusión tratado, que se distribuyen entre la mata, la escoria y los polvos y gases formados y que afectan sus propiedades físicas y químicas. Adicional a esto, muchos de ellos poseen un alto valor económico, por lo que su recuperación a lo largo del proceso de obtención del metal principal es deseada; y otros muchos son perjudiciales tanto para las etapas aguas abajo del proceso como para el ambiente y/o la salud de las personas, por lo cual se desea que no sigan a etapas posteriores del proceso. Es así que el conocimiento del comportamiento de estos elementos menores, tanto de los valiosos como de las impurezas, es de vital importancia para una buena operación. En particular, conocer la distribución entre la escoria y la mata de cobre (coeficiente denominado  $L^{e/m}$ ) es importante para conocer el valor agregado por los elementos valiosos que se concentran en la mata (y, por consiguiente, el valor que se pierde por los valiosos que se concentran en la escoria) y el impacto sobre el proceso de las impurezas que se concentran en la fase rica en cobre.

Para entender el comportamiento de estos elementos menores, es conveniente estudiarlos como solutos disueltos en una solución (las fases fundidas). Así, la interacción de éstos con el solvente y con otros solutos (otros elementos menores) es la que determinará de qué manera se distribuirán entre estas dos fases distintas. Esta interacción depende no de la concentración del elemento exactamente, sino de su actividad. La actividad viene a representar la concentración efectiva del elemento, en términos de las reacciones que puedan generar con el solvente, y dependerá del resto de los solutos presentes en el sistema. Conocer esta actividad se hace necesario para conocer el comportamiento de los distintos elementos.

Cuando se está tratando con soluciones ideales, la actividad obedece a la Ley de Raoult:

$$a_i = X_i \quad [2.7]$$

En la cual  $X_i$  equivale a la fracción molar de la especie  $i$  en la solución. Una solución ideal, en este caso, debe cumplir con que los componentes en solución sean física y químicamente similares, lo que causa que no haya interacciones entre ellos. Esto se cumple rara vez, lo que da lugar a que la actividad no cumpla con la Ecuación 2.7, provocando desviaciones a la idealidad de la Ley de Raoult. Para describir esto, se define el coeficiente de actividad,  $\gamma_i$ , como la razón  $a_i/X_i$ . Este coeficiente es mayor a 1 si la interacción entre soluto y solvente es atractiva, y menor a 1 si es repulsiva.

En soluciones infinitamente diluidas, la actividad del componente  $i$  es directamente proporcional a su fracción molar, comportamiento descrito por la Ley de Henry:

$$a_i = \gamma^\circ \times X_i \quad [2.8]$$

Donde  $\gamma^\circ$  se define como el coeficiente de actividad del componente  $i$  en la solución infinitamente diluida. Dado que los elementos menores tienen concentraciones muy bajas con respecto al solvente en procesos de conversión y refinado, del orden de partes por millón, es más adecuado considerar la Ley de Henry en vez de la Ley de Raoult en estos casos.

En el caso de que existan más componentes (dos o más solutos y un solvente), el coeficiente

de actividad del componente  $i$  cambiará producto de la interacción del resto de los solutos con él y con el solvente. Este cambio se produce en función de la fracción molar de los componentes de la solución; así, es posible realizar una expansión de Taylor de  $\ln(\gamma_i)$  en función de estas últimas:

$$\begin{aligned} \ln \gamma_i = & \ln \gamma_i^\circ + X_2 \frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta X_2} + X_3 \frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta X_3} + X_4 \frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta X_4} + \dots + X_c \frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta X_c} \\ & + \sum_{i=2}^c \left( \frac{1}{2} \frac{\delta^2 \ln \gamma_i}{\delta X_i^2} X_i^2 + \frac{1}{6} \frac{\delta^3 \ln \gamma_i}{\delta X_i^3} X_i^3 + \dots \right) \\ & + \sum_{\substack{i=2 \\ j=3}}^c \left( \frac{\delta^2 \ln \gamma_i}{\delta X_i X_j} X_i X_j \right) + \dots \end{aligned} \quad [2.9]$$

Así, el parámetro de interacción para el efecto del soluto  $j$  en el soluto  $i$ ,  $\varepsilon_i^j$ , se define según la Ecuación 2.10:

$$\lim_{x_i \rightarrow 1} \left( \frac{\delta \ln \gamma_i}{\delta X_j} \right)_{T,p,X_{k \neq j}} = \varepsilon_i^j \quad [2.10]$$

Siendo este parámetro de interacción de primer orden. Para soluciones diluidas, sólo los términos correspondientes a estos parámetros son considerados, resultando la siguiente expresión:

$$\ln \gamma_i = \ln \gamma_i^\circ + \sum_{j=2}^n \varepsilon_i^j [X_j] \quad [2.11]$$

Es conveniente expresar los parámetros de interacción en términos de la concentración porcentual en masa en vez de la fracción molar, y con logaritmos en base 10:

$$\lim_{[\%] \rightarrow 100} \left( \frac{\delta \log f_i}{\delta [\%_j]} \right)_{T,p,k \neq j} = e_i^j \quad [2.12]$$

La relación entre los parámetros de interacción  $\varepsilon_i^j$  y  $e_i^j$  se describe en la Ecuación 2.13:

$$\varepsilon_i^j = 230 \frac{M_j}{M} e_i^j + \left( 1 - \frac{M_j}{M} \right) \quad [2.13]$$

Todo lo anterior permite describir los cambios en la actividad de un elemento menor en solución producto del resto de los componentes presentes. Esto es de particular interés para estudiar el coeficiente de distribución de estos elementos menores.

En cuanto al coeficiente de distribución se trata, teóricamente está definido (entre una escoria y una mata para un elemento menor  $X$ ) como:

$$L_X^{E/M} = \frac{(\text{Concentración en peso de } X)_E}{(\text{Concentración en peso de } X)_M} \quad [2.14]$$

En el caso de la reacción de oxidación de un metal, que tiene lugar cuando un elemento menor pasa a la escoria, se tiene la siguiente reacción general:



Para esta reacción, su constante de equilibrio se expresa según la Ecuación [2.16]:

$$K = \frac{a_{MO_X}}{a_M \times p_{O_2}^{X/2}} \quad [2.16]$$

En la cual el término  $a$  corresponde a la actividad de las especies. Para soluciones diluidas, ésta puede expresarse según la Ley de Henry:

$$a_X = \gamma_X^\circ \times N_X = \gamma_X^\circ \times \frac{n_X}{n_t} = \gamma_X^\circ \times \frac{[\text{wt } \% X]}{P_X \times n_t} \quad [2.17]$$

En la cual  $\gamma_X^\circ$  es el coeficiente de actividad de la especie X en soluciones diluidas infinitamente,  $N$  corresponde a la fracción molar de la especie X,  $n_X$  y  $n_t$  son la cantidad de moles de la especie y la cantidad de moles totales en la solución, respectivamente,  $[\text{wt } \% x]$  es la concentración en peso del elemento menor y  $P_X$  es su peso molecular. Si expresamos la actividad de M en la mata y la actividad de  $MO_X$  en la escoria según la Ecuación [2.17], y se realiza el cociente de las concentraciones en peso para ambos casos, se tiene la siguiente expresión para el coeficiente de distribución del elemento menor M [18]:

$$L_M^{Escoria/Mata} = \frac{K \times (n_t)_{Mata} \times [\gamma_M] \times p_{O_2}^{X/2}}{(n_t)_{Escoria} \times (\gamma_{MO_X})} \quad [2.18]$$

La Ecuación [2.18] nos indica la dependencia del coeficiente de distribución de un elemento menor X de la presión parcial de oxígeno a la cual se produce la reacción, como de la constante de equilibrio de la reacción de oxidación del mismo y de los coeficientes de actividad del elemento X en la mata y de la especie  $MO_X$  en la escoria.

El coeficiente de distribución para una escoria silicatada y una mata de cobre ha sido estudiado para distintos elementos menores, para procesos de tratamiento de cobre primario y secundario:

## 2.2.1. Coeficiente de distribución para procesamiento de cobre primario

Un estudio sobre coeficiente de distribución de metales preciosos en procesos primarios [19] reporta valores de  $L_{Ag}^{M/E}$  entre 200 y 300 (valores de  $L_{Ag}^{E/M}$  entre  $3.3 \times 10^{-3}$  y  $5 \times 10^{-3}$ ), de  $L_{Pt}^{M/E}$  y  $L_{Au}^{M/E}$  mayores a 250 ( $L_{Pt}^{E/M}$  y  $L_{Au}^{E/M}$  de  $4 \times 10^{-3}$ ) y de  $L_{Pd}^{M/E}$  superiores a 1000 ( $L_{Pd}^{E/M}$  de  $1 \times 10^{-4}$ ). Todo esto a temperaturas entre 1250 y 1350°C. Otro estudio [20] reportó la influencia de distintos parámetros de la escoria en el coeficiente de distribución del plomo entre una fase fundida de cobre y una escoria silicatada de hierro, ante distintos porcentajes de CaO y  $Al_2O_3$  contenidos en ésta y a 1200°C. El coeficiente  $L_{Pb}$  decreció a medida que aumentó el contenido de CaO en la escoria para distintos valores de la relación Fe/SiO<sub>2</sub>; sin embargo, el coeficiente alcanzó un mínimo ante la adición de alúmina a 4%, aumentando con concentraciones de 2% y 6% de dicho compuesto. También mostró un comportamiento decreciente a medida que la relación Fe/SiO<sub>2</sub> aumentaba, siempre manteniendo un valor menor a 1; es decir, concentrándose preferentemente en la escoria.

Adicional a esto, se han hecho estudios para determinar los coeficientes de distribución entre tres fases: una fase metálica rica en cobre, una mata de cobre y una escoria. Kashima et al. [21] estudió los coeficientes de distribución para distintas impurezas y elementos menores en estas tres fases. Encontró que la plata, el arsénico y el antimonio tienden a concentrarse en la fase metálica, y que el plomo se distribuye de manera similar entre las tres fases fundidas. En particular, para la plata encontró valores de  $L_{Ag}^{cobre/metalblanco}$  entre 3 y 4, a temperatura de 1300°C, además de una tendencia decreciente a medida que aumenta la concentración de cobre en la fase metálica. Nagamori y Mackey [22] recopilaron datos de coeficientes de distribución para el caso de conversión mediante proceso Noranda para varios elementos menores. Para la distribución entre mata y escoria, presentaron valores para la plata de 16, para el arsénico de 1.5, para el oro de 22, para el plomo de 0.5 y para el antimonio de 1.0<sup>1</sup>. Para la distribución entre la fase metálica y la escoria, se encontraron valores para la plata de 30, para el arsénico de 15, para el oro de 250, para el plomo de 0.11 y para el antimonio de 2.5<sup>2</sup>. Tavera y Bedolla [17] estudiaron la distribución de arsénico, antimonio y plomo para un sistema de escoria, mata y fase de cobre metálico a 1200 y 1300°C, encontrando para el primer elemento que la concentración en la mata es levemente mayor que en el metal y en la escoria, y que aumenta de manera pronunciada a partir de un grado de mata de 70%, sugiriendo que puede ser eliminado por volatilización como sulfuro a niveles bajos de grado de mata; para el segundo que se concentra preferentemente en la mata, y que puede ser eliminado por volatilización a valores bajos de grado de mata; y para el último que su concentración es similar en las tres fases para grados de mata menores a 60% de cobre, siendo concentrado preferentemente en la escoria a partir de dicho grado.

---

<sup>1</sup>Condiciones operacionales: grado de mata=cerca de 75%; temperatura=1200°C; actividad de magnetita: 0.7-1.0.

<sup>2</sup>Condiciones operacionales: grado de mata=68%; temperatura=1200°C; actividad de magnetita=0.7-1.0.

### 2.2.2. Coeficiente de distribución para procesamiento de cobre secundario

Estos estudios apuntan a conocer las diferencias en la termodinámica de los procesos pirometalúrgicos de obtención de cobre al incorporar en su alimentación material secundario, mediante cambios en la composición de los compuestos preparados para los experimentos.

Un estudio [23] acerca del comportamiento de elementos menores referidos al procesamiento de cobre secundario reportan valores de  $L_{Pd}^{E/M}$  entre 0.0169 y 0.0005 para presiones parciales de oxígeno entre  $10_{-7}$  y  $10_{-10}$ . También se han reportado coeficientes de distribución entre cobre fundido y escoria de hierro silicatada para oro y plata, obteniendo valores de  $L_{Au}^{Cu/s}$  de 105 para presión parcial de oxígeno de  $10^{-5}$  atm y de 106 para presiones parciales de oxígeno entre  $10^{-6}$  y  $10^{-10}$  atm, mientras que para la plata el coeficiente creció de manera exponencial, desde  $L_{Ag}^{Cu/s}$  igual a 30 para presión parcial de oxígeno de  $10^{-5}$  hasta 1000 para  $10^{-10}$  [24]. Otro estudio [25] reporta el comportamiento del estaño durante el procesamiento pirometalúrgico de chatarra de artículos eléctricos y electrónicos, entre una fase rica en cobre y una fase de escoria de hierro silicatada. El valor del coeficiente de distribución  $L_{Sn}^{s/Cu}$  varió entre 0.1 y 0.8, mostrando una disminución a medida que aumentó el contenido de CaO en la escoria.

## 2.3. Convertidor Peirce-Smith

El convertidor Peirce-Smith (Figura 2.7) es un equipo discontinuo usado ampliamente para desarrollar la etapa de conversión de cobre, además del procesamiento de otros metales. Su utilización se remonta a inicios del siglo XX [26], y ha evolucionado hasta llegar al modelo utilizado en la actualidad. Estos equipos modernos tienen una forma cilíndrica, con aproximadamente 4.5 metros de diámetro y 12 metros de largo (Figura 2.8). Cuentan con un revestimiento de ladrillos refractarios de cromo-magnesita de medio metro de grosor; y una capacidad de tratamiento de 600 a 1000 toneladas diarias de mata, produciendo de 500 a 900 toneladas diarias de cobre blíster [11].

El proceso industrial se compone básicamente de 5 etapas: carguío de mata, soplado a escoria, vaciado de escoria, soplado a metal y descarga de cobre blíster. La mata es cargada en etapas consecutivas, cada una seguida de soplado a escoria para efectuar la oxidación del FeS contenido en la carga, tras lo cual la escoria es vaciada y otra carga de mata es alimentada. Así, la cantidad de cobre presente en el reactor aumenta paulatinamente, hasta que hay suficiente (de 100 a 250 toneladas de cobre, en forma de  $Cu_2S$ ) para efectuar el soplado a metal. En este punto, el contenido de hierro en la mata ha descendido hasta aproximadamente un 1%. La escoria final es removida, y la carga restante, en forma de metal blanco, es oxidada a cobre blíster. El proceso finaliza cuando empieza a aparecer cuprita junto con el cobre blíster. Un ciclo típico puede durar entre 6 y 12 horas. En la Figura 2.9 se aprecia el proceso de carga, soplado y descarga del convertidor.

Los elementos principales del proceso de conversión son cobre, hierro y azufre. Sin em-





Figura 2.7: Convertidor Peirce-Smith de Fundición Chagres en operación.

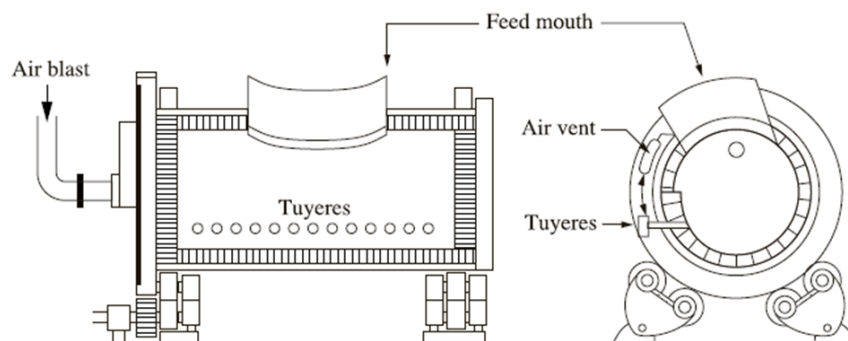


Figura 2.8: Diagrama esquemático de Convertidor Peirce-Smith, vistas de perfil.

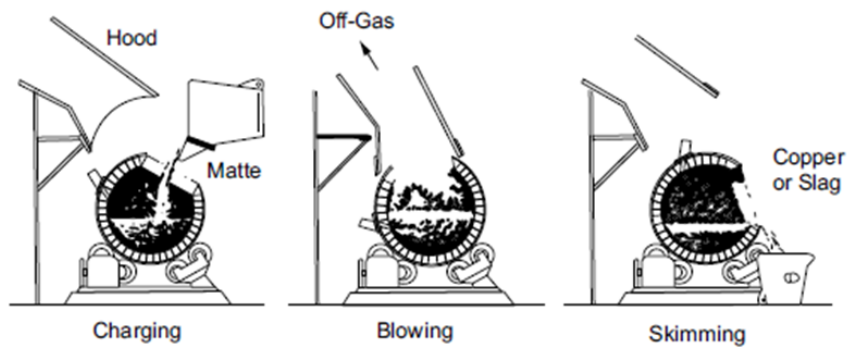


Figura 2.9: Posiciones del Convertidor Peirce Smith mientras carga mata, sopla y descarga.

bargo, existen otros elementos involucrados en el proceso que son de importancia por ser impurezas que afectan otras etapas aguas debajo de la producción. En la Tabla 2.1 se presentan distribuciones de estos elementos, entre cobre blíster, escoria y los gases formados, en función del grado de mata recibido por el reactor.

Tabla 2.1: Distribución de impurezas en Convertidor Peirce-Smith.

Elemento	Grado de mata alimentada 54 %			Grado de mata alimentada 70 %		
	Distribución [%]			Distribución [%]		
	A Blíster	A Escoria	A Gases	A Blíster	A Escoria	A Gases
Arsénico (As)	28	13	58	50	32	18
Bismuto (Bi)	13	17	67	55	23	22
Plomo (Pb)	4	48	46	5	49	46
Antimonio (Sb)	29	7	64	59	26	15
Selenio (Se)	72	6	21	70	5	25
Zinc (Zn)	11	86	3	8	79	13

El convertidor Peirce-Smith puede trabajar con dos tipos de inyecciones de aire [11, 27]:

1. Aire enriquecido con oxígeno (hasta un 29 %) es soplado a una presión de 1 atm, a un flujo de 10 a 15 Nm<sup>3</sup>/min por tobera, a una velocidad de 80 a 120 metros por segundo. Un flujo de 17 Nm<sup>3</sup>/min provoca derrame de mata y escoria del equipo. Las toberas tienen un diámetro de 50 mm, encontrándose de 40 a 60 por equipo, y están ubicadas entre medio metro a un metro bajo la superficie de la mata.
2. Introducción de una nueva tecnología de toberas, llamada Savard Lee, que consiste en toberas concéntricas con distintos flujos (flujo de nitrógeno y de aire enriquecido a más de 40 % de oxígeno) a velocidades superiores a las convencionales.

## 2.4. Chatarra electrónica y su reciclaje en Chile

### 2.4.1. Minería urbana

La valorización de residuos en pos del aprovechamiento de los elementos valiosos que contienen se conoce en la actualidad como minería urbana. La minería urbana es la reutilización sistemática de material antropogénico desde áreas urbanas. Se basa en el hecho de que existen grandes cantidades de material contenidos en las ciudades, con un potencial para ser reutilizados al final de su vida útil [28]. Dichos residuos pueden conformar distintos grupos, tales como comida, envases, vehículos en desuso, residuos electrónicos, etc. [29]. Así, una mina urbana se entiende como un espacio uniforme que contiene distintas categorías de residuos [30]. El aprovechamiento de estas minas urbanas se plantea en el contexto de la necesidad de mejorar la eficiencia global de recursos: la cantidad de recursos utilizada para la realización de actividades económicas. Una manera de aumentar esta eficiencia es mediante el reciclaje

de los recursos contenidos en los productos que acaban su vida útil y que quedan almacenados en estas minas urbanas; es esta la transición desde una economía lineal (en la cual se procesan los recursos para fabricar productos que son descartados una vez que terminan su vida útil) hacia una economía circular (por medio de la gestión de los residuos, los recursos vuelven a ingresar a la cadena de producción) ([31], [32]).

Numerosas organizaciones internacionales, tales como las Naciones Unidas y su Programa para el Medio Ambiente y el Instituto Mundial de Recursos, se han referido a la importancia de pasar a un modelo económico circular para preservar el medio ambiente [33]. Esto es porque el procesamiento de minerales primarios es más intensivo en el uso de energía que el procesamiento de metales secundarios [34], con el consecuente mayor impacto sobre el medio ambiente en términos de cantidad de emisiones.

### 2.4.2. Residuos de aparatos eléctricos y electrónicos y residuos electrónicos

Los residuos de aparatos eléctricos y electrónicos, o RAEE (en inglés WEEE, de *Waste Electrical and Electronic Equipment*) son, como su nombre indica, artículos que han llegado al fin de su vida útil de naturaleza eléctrica o electrónica, tales como electrodomésticos, televisores, computadores, etc.

Por otro lado, los residuos electrónicos (RE) o *e-waste* son aquellos residuos, pertenecientes a la clasificación anterior, que son exclusivamente de naturaleza electrónica, tales como celulares, computadores, etc. Estos presentan en general mayor contenido de metales preciosos, por los componentes electrónicos que poseen.

### 2.4.3. Ley 20.920 de Reciclaje

En la actualidad, Chile está viviendo una etapa de cambios con respecto a su postura frente a la generación y reciclaje de residuos. Sin una gestión adecuada, la generación de residuos en el país ha ido al alza durante los últimos años, y en particular la de residuos eléctricos y electrónicos [4, 5]. Sin embargo, y en concordancia con el resto de la legislación ambiental de Chile, en los últimos años se ha trabajado para crear el marco jurídico para una Ley de Reciclaje<sup>3</sup>, que regule la generación de residuos. En concreto, el 17 de mayo de 2016 se promulgó la Ley 20.920<sup>4</sup>, que introduce la Responsabilidad Extendida del Productor al país, sistema de gestión de residuos en uso en la Unión Europea y en otros lugares del mundo. Actualmente se están votando en el senado los Reglamentos de dicha Ley, para entrar en vigencia en unos años más.

En términos sencillos, la Ley busca cambiar en Chile el paradigma de la economía lineal y ver al residuo como un recurso: devolver el primero a la cadena productiva, pasando así a

---

<sup>3</sup>En adelante, la Ley.

<sup>4</sup>Ley Marco Para La Gestión De Residuos, La Responsabilidad Extendida Del Productor Y Fomento al Reciclaje.

una economía circular. Además, pone énfasis en la prevención de la generación de residuos e impulsa el fomento al reciclaje. Todo esto se ve de manera ordenada en una pirámide de jerarquía de manejo de residuos, como la que se muestra en la Figura 2.10.

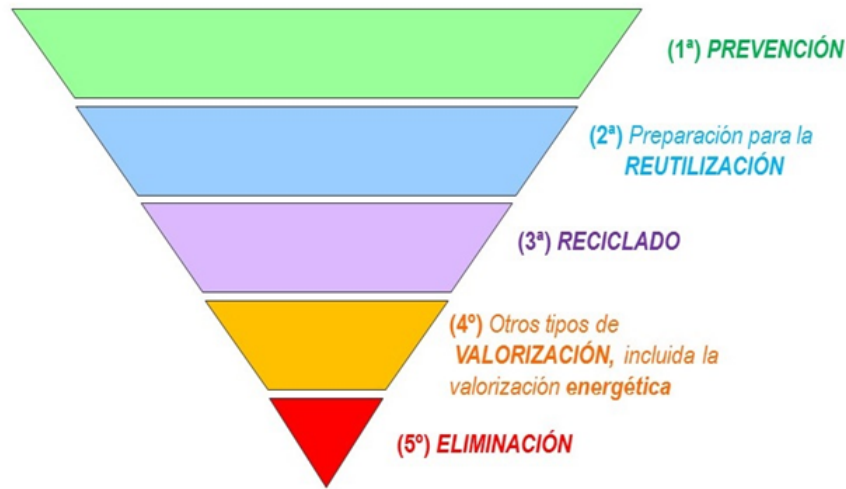


Figura 2.10: Pirámide de jerarquía de residuos.

El concepto es simple: es deseable que la mayor cantidad de residuos caigan en las jerarquías superiores (previniendo mediante eco-diseño la generación del residuo, reutilizándolo o recicándolo, recuperando sus materiales), disponiendo mediante el último piso (la eliminación o descarte del residuo) la menor cantidad posible de material. Se basa en algunos principios presentes en la Ley de Bases del Medio Ambiente<sup>5</sup>, tales como el principio preventivo, el principio “el que contamina paga”, el principio de gradualismo y el principio de trazabilidad.

Con respecto a la Responsabilidad Extendida del Productor, la OCDE la define [35] como “un enfoque sobre política ambiental en el que la responsabilidad del productor (económica y/o física) sobre un producto se extiende al estadio posterior al consumidor del ciclo de vida de un producto”. Otro autor [36] ahonda más en esto, definiéndolo de la siguiente manera:

"Se trata de un principio político para promover mejoras ambientales para ciclos de vida completos de los sistemas de los productos al extender las responsabilidades de los fabricantes del producto a varias fases del ciclo total de su vida útil, y especialmente a su recuperación, reciclaje y disposición final. Un principio político es la base para elegir la combinación de instrumentos normativos a ser implementados en cada caso en particular. La responsabilidad extendida del productor (REP) es implementada a través de instrumentos políticos administrativos, económicos e informativos"

Esta definición contiene los tres elementos principales de la REP: los principios “enfoque de prevención de la contaminación”, “pensamiento sobre el ciclo de vida”, y “el que contamina paga”, principios mencionados anteriormente en el espíritu de la Ley.

Acorde a estas definiciones, el objetivo de la Ley es establecer la responsabilidad de los

---

<sup>5</sup>Ley 19.300 de Bases Generales Para el Medio Ambiente.

productores de creas sistemas de gestión, individuales o colectivos, para la recolección de los residuos que hayan producido. La tarea del consumidor en este caso es la de enviar o devolver el producto, una vez que se transforma en residuo, de vuelta al productor, a través de los sistemas de gestión creados. También es importante el rol de los recolectores, formales e informales, de residuos hasta antes de la promulgación de la Ley. Estos actores, llamados recicladores de base, serán registrados como gestores, representando así un flujo de materiales independiente a los de los sistemas de gestión creados por los productores. El rol de los municipios será clave para el desarrollo del reciclaje, pues estos podrán celebrar convenios con sistemas de gestión o con recicladores de base para establecer la instalación u operación de sitios de recepción y almacenamiento de productos.

Los aparatos eléctricos y electrónicos son uno de los seis productos prioritarios para la Ley, y sobre los que ésta actúa. Por tanto, su generación ha sido estudiada en el marco de la implementación de la misma. Estos estudios reportan que para el 2020, Chile habría generado 16 mil toneladas de residuos sólo provenientes de CPUs, monitores e impresoras [37].

#### **2.4.4. Chilenter**

La Fundación Chilenter, creada en 2002, se dedica a la recolección y reacondicionamiento de equipos computacionales en desuso. El método de obtención de los equipos es mayoritariamente a través de donaciones y convenios con grandes empresas, y sólo el año 2015 recibieron casi 46 mil ordenadores.

Los equipos que no pueden ser reacondicionados adecuadamente, ya sea por el estado en el que son recibidos o la tecnología con la que cuentan, son desmantelados y sus piezas valorizadas por separado. Con respecto a las placas de circuito impreso que reciben, ellos las dividen en tres categorías: placas de grado bajo (placas dentro de los monitores), placas de grado medio (placas de computadores de escritorio y notebooks) y placas de grado alto (placas de servidores). En esta separación, se generan flujos de materiales con mayor interés económico que otros, lo que ocasiona una acumulación de los elementos menos transados. Entre estos elementos se encuentran monitores de rayos catódicos y placas de circuito impreso de grado bajo. Por otro lado, las placas de grado alto son exportadas a fundiciones en el extranjero, a través de una ONG llamada Worldloop. Sólo en 2015 fueron exportadas casi 70 toneladas de placas de circuito impreso a fundiciones ubicadas en Japón, Holanda y Bélgica.

#### **2.4.5. Placas de Circuito Impreso**

Las placas de circuito impreso (PCB, por las siglas del inglés Printed Circuit Board) son la unidad principal de los equipos electrónicos, conectando eléctricamente los componentes de estos. Están compuestos esencialmente de dos partes [38]:

1. Base: delgada placa de material aislante, rígida o flexible, que contiene los conductores y componentes. Provee soporte a todas las zonas de cobre y a todos los componentes adheridos a éste. Las propiedades eléctricas del circuito completo dependen de las

propiedades dieléctricas del material de la base, por lo que éste debe ser debidamente conocido y controlado.

2. Conductores: compuestos de cobre de alta pureza, en forma de pequeñas tiras firmemente adheridas a la base. No sólo proveen la conexión eléctrica entre componentes, sino que también puntos de soldadura para el anclaje de los mismos.

Las placas de circuito impreso pueden ser clasificadas mediante diversos criterios. Uno de ellos es la complejidad de la placa con respecto al número de capas de conductores que contiene, y se dividen en placas *single-sided* (conectores de un solo lado), *double-sided* (conectores en ambos lados) y *multi-layer* (múltiples capas):

1. Placas de circuito impreso *single-sided*: estas placas sólo contienen el conductor en un lado de la placa aislante. El lado en el que se encuentra el conductor se denomina lado de la soldadura, mientras que el otro se llama lado de componentes. Son placas utilizadas en caso de necesidad de circuitos simples, en el que se mantiene el costo al mínimo.

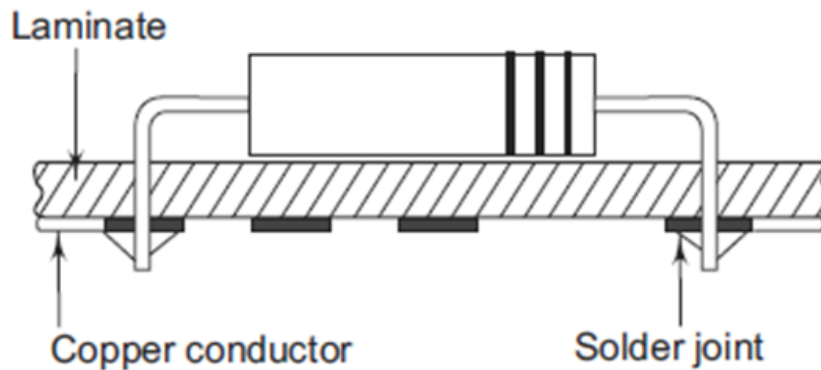


Figura 2.11: Placa de circuito impreso *single-sided*.

2. Placas de circuito impreso *double-sided*: en estas placas se pueden encontrar los patrones de conducción en ambas caras de la placa aislante, tanto en la cara de soldadura como en la de componentes. Evidentemente, tienen una densidad de componentes y una cantidad de conductores mayor a las placas *single-sided*. Se distinguen dos tipos de estas placas, según la forma en que se comuniquen conductores entre ambos lados del sustrato:

- (a) *Double-sided* sin PTH: en este caso la segunda capa de conectores sirve como una extensión de la primera, conectándose entre ellas mediante soldadura en ambos lados de la placa en los puntos en los que es necesario. Es deseable mantener el número de puntos de soldadura al mínimo, para facilitar la tarea de remoción de los componentes que contiene. En estos casos es conveniente tener la mayor cantidad de conductores en la zona de soldadura, dejando sólo la cantidad necesaria en el lado de los componentes.
- (b) *Double-sided* con PTH: estas placas usan una tecnología llamada “*plated through-hole connection*” (PTH), que consiste en conectar los circuitos de ambos lados de la placa mediante un agujero que la atraviesa por completo, al cual se le aplica

un revestimiento metálico en sus paredes interiores. Este tipo de placas es usado en casos en los cuales la complejidad y la densidad de los circuitos sea alta. Sin embargo, es más costosa que su alternativa debido al revestimiento metálico.

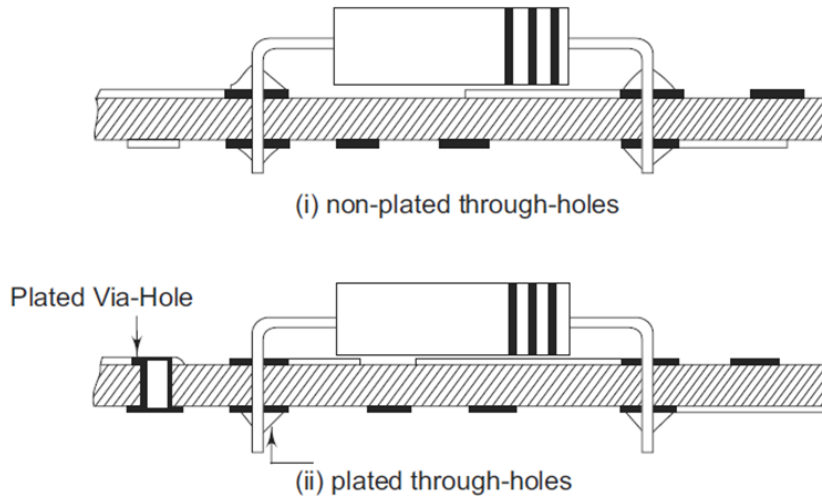


Figura 2.12: Placas de circuito impreso *double-sided*: (i) sin PTH. (ii) con PTH.

3. Placas de circuito impreso *multi-layer*: este tipo de placas es utilizado en casos en los cuales la complejidad y la densidad de los circuitos necesarios son muy altas para ser manejadas por placas de una o dos caras. Se compone de varias placas de circuito impreso, unidas entre sí por un material conocido como pre-preg, apilándolas y formando una sucesión de capas de arriba hacia abajo. Este tipo de placas tiene tres o más capas de conductores, pudiendo llegar hasta a 50 capas. Las distintas capas son conectadas entre sí mediante PTH en los lugares donde sea necesario (Figura 2.13).

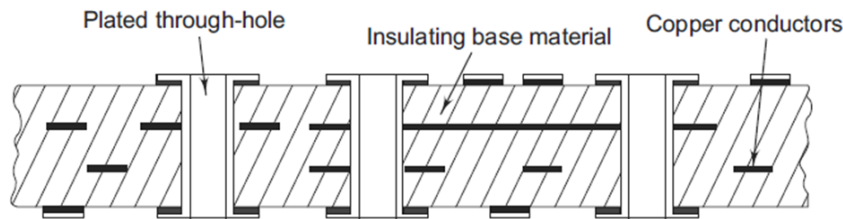


Figura 2.13: Placa de circuito impreso *multi-layer* con 4 capas.

Los componentes pertenecientes a los circuitos de la placa se unen a los conductores mediante distintos métodos. El más utilizado es el uso de soldadura de plomo-estaño, debido a su bajo punto de fusión ( $183^{\circ}\text{C}$ ), alta conductividad y bajo precio. Sin embargo, nuevas normativas promueven la transición a una soldadura libre de plomo, por el impacto que este elemento genera sobre la salud humana y sobre el medioambiente. Esto ha llevado al desarrollo de distintas soldaduras libres de plomo, pero con puntos de fusión más altos, y precios más elevados [39].

Las placas de circuito impreso también pueden ser clasificadas en función de los materiales base a partir de las cuales están construidas. En términos simples, los materiales base se re-

fieren a tres componentes: la resina, el tipo de refuerzo y la lámina conductora. Sin embargo, existen tantas combinaciones de éstos, además de otras propiedades, que existen distintas clasificaciones realizadas por distintos organismos, como la NEMA (*National Electrical Manufacturers Association*), y la especificación IPC-4101, que reconoce 129 tipos distintos de placas [40]. Entre ellos, el más comúnmente utilizado es el FR-4, que está compuesto de tejidos de fibra de vidrio impregnados de resina epóxica y es resistente a flama. Su popularidad se debe al buen rendimiento alcanzado por la combinación de los materiales base que contiene, la flexibilidad de las propiedades de la resina epóxica utilizada, la facilidad para construir los tejidos de fibra de vidrio y el gran rango de propiedades termales que es capaz de desplegar.

En particular, una de las propiedades más relevantes de las placas de circuito impreso a nivel ambiental es la presencia y tipo de retardantes de flama en la tarjeta. La combustión de los polímeros de la placa se produce como una reacción en cadena, en la cual el calor generado por la llama se propaga a través de la superficie polimérica, produciendo la combustión de otras partículas y generando a su vez más calor. Los retardantes de llama funcionan interrumpiendo dicho ciclo. Hay dos maneras de lograr esto: haciendo un cambio en el sustrato polimérico, produciendo que ante la combustión se genere una ceniza que aísla el resto de los polímeros del calor de la llama, rompiendo el ciclo; y mediante la introducción de especies que reaccionen durante la combustión, produciendo una inhibición de la acción del oxígeno, impidiendo que se genere más combustión.

Mientras que el primer método se logra en función de la composición de los polímeros que conforman la resina, el segundo método se logra incorporando aditivos, entre los cuales los más típicos (como el tetrabromobisfenol A, o TBBPA; los polibromobifenilos, o PBB; y los óxidos de polibromobifenilos, PBBO o PBDE) contienen bromo en su composición. Algunos de estos compuestos representan un riesgo para el medio ambiente, al mostrar tendencias a bioacumularse ante una exposición continua al ambiente, como la que puede producirse en un sitio de descarte ([41, 42]), causando que los PBB y los PBDE fueran restringidos por la Directiva 2011/65/UE del Parlamento Europeo, sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos (la Directiva RoHS, *Restriction of Hazardous Substances*, de la Unión Europea) [43].

La composición de las placas de circuito impreso, y con ella la composición de los residuos de las mismas, varía fuertemente entre placa y placa, ya que diferencias en componentes, tecnologías, etc. hacen que dos placas distintas no puedan ser consideradas un material único en términos de materiales presentes. Sin embargo, en promedio la chatarra de placas de circuito impreso está compuesta por un 40 % de metal, 30 % de plástico y 30 % de cerámicos, mientras que la fracción metálica estaría compuesta por 20 % de cobre, 8 % de hierro, 4 % de estaño, 2 % de níquel, 2 % de plomo, 1 % de cinc, 0.2 % de plata, 0.1 % de oro y 0.005 % de paladio [44]. Una colección de valores reportados por distintos autores se puede ver en la Tabla 2.2.

Con todo, la concentración de metales preciosos en los residuos de PCB es mucho más alta que en los concentrados minerales más ricos [50], lo cual incentiva su tratamiento para recuperar estos metales, ya sea por vía hidrometalúrgica o pirometalúrgica.



Tabla 2.2: Contenido de metales de placas de circuito impreso, por distintas fuentes.

Autor(es), año	Contenido de metales, wt %			
	Cu	Au	Ag	Total
Guo et al., 2011 [45]	27.5	0.006	0.0026	40
Szalatkiewicz, 2014 [46]	13.8-24.7	0.0076-0.02	0.024-0.045	16-30
Hadi et al., 2015 [47]	27	0.1	0.04	38
Sun et al., 2015 [48]	$34.47 \pm 11.84$	$0.0515 \pm 0.0177$		-
Al Razi, 2016 [49]	2.04-13	0.0013-0.0067	0.0073-0.079	-

## 2.5. Tratamiento pirometalúrgico de RAEE y PCB

Las propiedades de las placas de circuito impreso, tanto su composición como sus características adicionales, resultan en que su tratamiento metalúrgico sea tan deseado como complejo. Numerosas instalaciones a lo largo del mundo han comenzado ya a incorporar en la alimentación de procesos de obtención de cobre y plomo un porcentaje de chatarra electrónica, y también se han realizado numerosos ensayos de laboratorio para entender de mejor manera el comportamiento de los distintos fenómenos del procesamiento de estos residuos.

### 2.5.1. Casos a escala industrial

Existen numerosos casos a escala industrial en los que se incorpora chatarra electrónica a la alimentación de sus procesos pirometalúrgicos. Muchas de estas empresas han comenzado a realizar esto después de modernizaciones de sus plantas, incorporando a sus procesos hornos de vanguardia para permitir estos cambios en la alimentación. Destacan tres tipos de reactores, utilizados en distintas partes del mundo ([27, 51]):

1. *Top Submerged Lance* (TLS): horno consistente en una cámara cilíndrica que cuenta con una lanza por la cual se inyecta el aire utilizado, que se sumerge en el baño y genera su agitación. Existen dos tecnologías predominantes: Outotec Ausmelt, utilizada en la fundición de Kosawa (Japón), de Dowa, y en la fundición de Danyang (Corea del Sur), de GRM; y Xtrata ISASMELT, utilizada en la fundición de Hoboken (Bélgica), de Umicore; y en la fundición de Lünen (Alemania), de Aurubis.
2. *Top Blown Rotatory Converter* (TBRC): horno rotatorio en el cual se sopla aire enriquecido justo por encima del baño a través de una lanza, y la mata y la escoria forman juntas una emulsión que facilita la transferencia de calor (Ilustración). Se utiliza la tecnología Outotec Kaldo en la fundición de Rönnskar (Suecia), de Boliden.
3. Noranda: proceso continuo de fusión que se realiza en un horno similar al Convertidor Peirce-Smith, en el cual se alimenta concentrado de cobre y se sopla aire enriquecido a través de toberas sumergidas en el baño, para luego pasar a una zona del reactor en el que se produce la separación entre la mata y la escoria, las cuales se sangran de manera continua. Esta tecnología se utiliza en la fundición de Horne (Canadá), de Glencore.

Algunos de estos casos de estudio se presentan con más detalle a continuación.

## Hoboken, Umicore

La fundición Hoboken, perteneciente a la empresa especialista en materiales y reciclaje Umicore, es una planta de procesamiento pirometalúrgico ubicada en Amberes, Bélgica, dedicada especialmente al tratamiento y recuperación de diversos metales, entre los cuales se encuentran metales preciosos (oro, plata y metales del grupo del platino), especiales (selenio, telurio, iridio), secundarios (antimonio, estaño, arsénico y bismuto) y base (cobre, plomo, níquel). La unidad operativa que se encuentra en dicha planta se denomina Unidad de Refinamiento de Metales Preciosos: es un complejo de plantas de fundición y refino diseñado para maximizar la recuperación de estos metales.

El tratamiento del material procesado en la planta está dividido principalmente en dos procesos con equipos diferentes, los cuales están enmarcados en dos unidades de operaciones [52]: la unidad de Operaciones de Metales Preciosos (PMO) y la unidad de Operaciones de Metales Base (BMO). Estas dos unidades administran dos rutas de procesamiento que trabajan de forma coordinada para aprovechar los elementos valiosos dentro de la alimentación de la manera más eficiente posible: la PMO es una ruta de procesamiento de cobre, diseñada para recibir principalmente metales preciosos que acompañen al cobre y puedan ser recuperados al final del proceso de los barros anódicos formados en electro-obtención; y la BMO es una ruta de procesamiento de plomo, que capta residuos de metales especiales (indio, selenio, telurio) y los refina al final del proceso. En la Figura 2.14 se muestra el flowsheet de la planta entera.

El flowsheet de la PMO incluye un horno de fusión (tecnología IsaSmelt TSL), una planta de lixiviación y electrorrefinación de cobre y una planta de refino de metales preciosos. Las operaciones están diseñadas de tal manera que los distintos materiales que conforman la alimentación ingresen al proceso en la etapa óptima para ellos, determinado por sus propiedades físicas y su contenido de metales preciosos. El proceso de fusión incorpora coque como agente reductor, el cual puede ser sustituido por los plásticos pertenecientes a la alimentación como agentes reductores y como fuentes de energía. Los productos de la fusión son un bullón de cobre que contiene los metales preciosos, y una escoria de plomo que concentra el resto de los metales, que es tratada en la BMO. Luego de lixiviar el bullón de cobre, los metales preciosos se concentran en los barros anódicos de la planta de electrorrefinación, los cuales son tratados en la planta de metales preciosos.

La BMO cuenta con un alto horno para procesar plomo, una etapa de refino de plomo y una planta de metales especiales. El alto horno procesa la escoria de plomo proveniente del IsaSmelt junto con otros materiales para formar un bullón de plomo, un speiss de níquel, mata de cobre y una escoria pobre. El bullón de plomo, que contiene la mayoría de los metales no preciosos, es tratado en refinación de plomo por proceso Harris. Este produce plomo puro, antimoniato de sodio y un residuo de metales especiales, los cuales son refinados en la planta de metales especiales para obtener iridio, selenio y telurio. El níquel es lixiviado en la planta Olen (la cual también está ubicada en Bélgica y es propiedad de Umicore) para formar sulfato de níquel, y un residuo que contiene metales preciosos, que se tratan en el PMO. La mata de

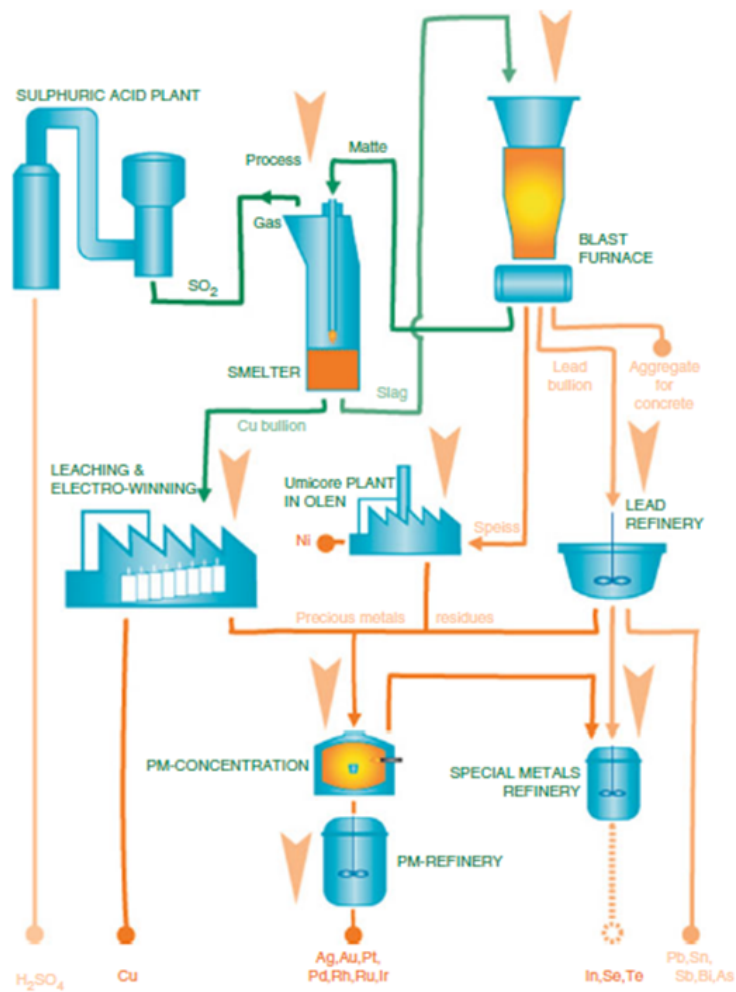


Figura 2.14: Flowsheet de la planta Hoboken, de Umicore.

cobre regresa a la etapa de fusión de cobre de la PMO.

Esta planta procesó en el 2016 350,000 toneladas de materia prima, en la cual se encuentran una gran variedad de productos al fin de su vida útil que poseen combinaciones complejas de elementos, tanto preciosos como especiales [53].

## Rönnskar (Boliden)

La fundición Rönnskar, ubicada en la ciudad de Skelleftehamn, Suecia, es una de las líderes en reciclaje de chatarra electrónica a nivel mundial. Procesa minerales de cobre y de plomo, y en la alimentación de algunas etapas del proceso se añade material secundario, siendo tratados en conjunto para obtener cátodos de cobre y plomo refinado, además de otros flujos de subproductos que son enviados a otras fundiciones pertenecientes a Boliden, generando una sinergia entre fundiciones de distintos metales. La adición de este material reciclado enriquece la alimentación a los hornos, aumentando la cantidad de metal producido por la fundición. En la Figura 2.15 se encuentra el flowsheet de la planta [54].

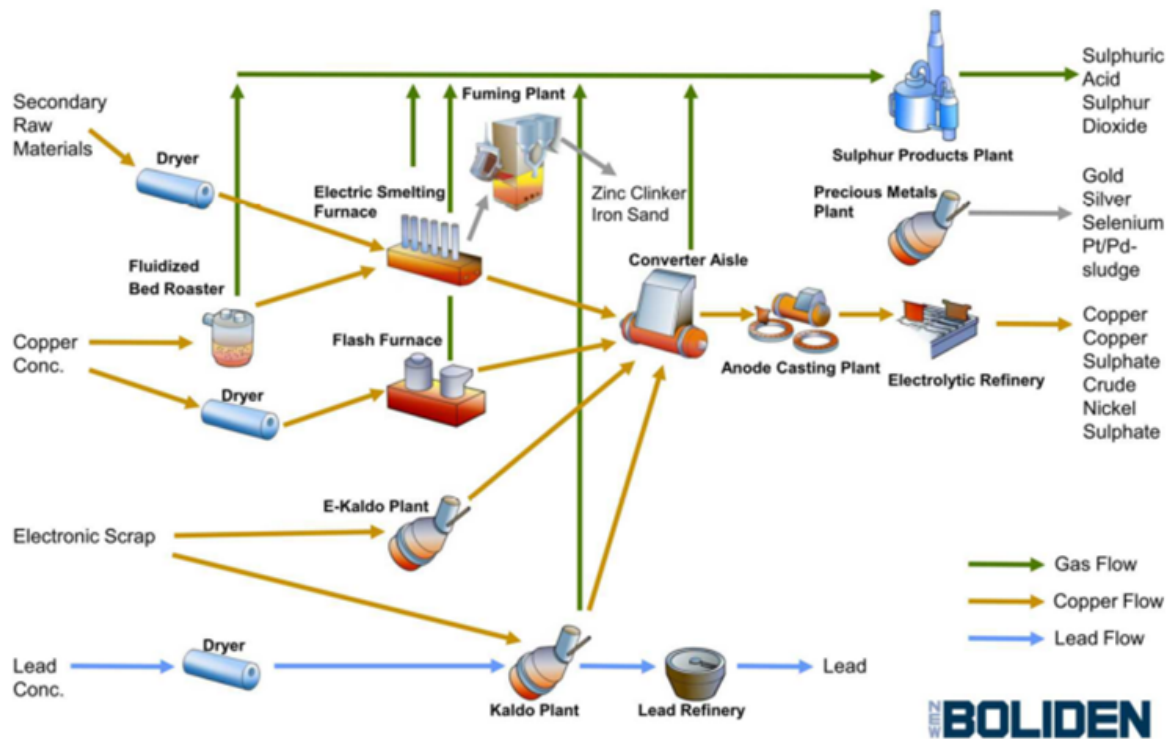


Figura 2.15: Flowsheet de la planta Rönnskar, de Boliden.

En 2012 Boliden implementó la planta de reciclaje de chatarra electrónica e-Kaldo [55], la cual trata hasta 120,000 toneladas al año de material secundario para obtener cobre negro, el cual es ingresado a la línea de producción de cobre principal al horno de conversión. En 2015 esta fundición procesó 642,000 toneladas de concentrados de cobre y 172,000 toneladas de material secundario, de las cuales 86,000 eran RAEE, representando cerca del 10 % de su alimentación [56].

## 2.5.2. Casos a escala de laboratorio

En la literatura también es posible encontrar estudios sobre tratamiento de chatarra electrónica mediante tratamiento pirometalúrgico.

Cayumil ha realizado numerosos estudios ([57–59]) concernientes al comportamiento de los metales contenidos en residuos de placas de circuito impreso al ser tratados mediante pirólisis (descomposición de materia orgánica mediante calentamiento a altas temperaturas en ausencia de oxígeno) para separar los metales de la placa del resto de los elementos. Reporta que, a un rango de temperatura entre 800 y 1350°C, este tratamiento genera una separación metálica en forma de gotas con dos composiciones distintas: una correspondiente a una fase rica en cobre (sobre 90 % Cu para temperatura de 1150°C) y otra correspondiente a una fase rica en estaño (sobre 45 % Sn, 35 % CU, 8 % Pb para temperatura de 1150°C); que en estas fases, el comportamiento de los metales preciosos presentes en la chatarra es el siguiente: la plata se deposita preferentemente en las gotas ricas en estaño hasta los 1000°C, repartiéndose mayoritariamente en las gotas ricas en cobre a partir de ese punto; el oro

se reparte absolutamente en la fase rica en cobre a 800°C, aumentando a partir de esa temperatura la proporción de oro que se deposita en la fase rica en estaño; el paladio se reparte preferentemente en las gotas ricas en cobre para todas las temperaturas estudiadas; y el platino se deposita de manera equitativa entre las gotas ricas en cobre y las ricas en estaño; y que el tratamiento a temperaturas menores al punto de fusión del cobre (1084°C) forma láminas metálicas, que alcanzan en el tratamiento a 800°C una pureza de cobre de 87.5% y niveles bajos de estaño (3.1% Sn) y de plomo (0.3% Pb). Los datos reportados indican que este tratamiento permitiría una efectiva recuperación de metales de interés de las placas de circuito impreso para su posterior envío horno de refino de cobre.

Ghodrat [60] realizó una simulación del proceso de obtención de cobre negro y posterior análisis económico, obteniendo una extracción de 5.03 toneladas de cobre, 2.91 kg de oro y 5.7 kg de plata a partir de 12 toneladas de alimentación de chatarra de cobre y de residuos de PCB, significando recuperaciones de 83.3% de cobre, 96.5% de oro y 88.5% de plata. Concluye que un proyecto de planta de extracción de metales sería económicamente rentable a partir de una capacidad de 30,000 toneladas anuales.

## 2.6. Técnicas de análisis

### 2.6.1. Microscopía óptica

La microscopía es un grupo de técnicas que permiten hacer visible objetos que están fuera del rango del observador a simple vista. Esto se realiza utilizando microscopios: equipos que permiten magnificar una imagen por medio de una combinación de lentes. En particular, la microscopía óptica se vale de hacer incidir luz visible a través de estos lentes ópticos para obtener la amplificación de la muestra. Así, un microscopio óptico (Figura 2.16) es aquel que está basado en lentes ópticas (objetos capaces de desviar la luz visible). La imagen se ve aumentada en su paso a través del objetivo y a través del ocular, que refleja la imagen que ve el observador. Por lo tanto, el factor de aumento de la imagen observada con respecto a la imagen real dependerá del aumento que ofrezcan cada uno de estos elementos. Por lo general los microscopios cuentan con más de un objetivo, los cuales se encuentran montados en un revólver que permite su fácil intercambio durante la observación. También existen microscopios polarizantes o de luz polarizada, los cuales cuentan con dos polarizadores instalados (uno entre el condensador y la muestra y el otro entre la muestra y el observador) que generan un haz de luz polarizada hacia la muestra. Esta luz genera claridad u oscuridad, según los polarizadores se encuentren paralelos o cruzados. Los polarizadores utilizados son prismas de Nicol o prismas de Glan-Thompson.

### 2.6.2. XRF

La fluorescencia de rayos X (XRF, por sus siglas en inglés *X-Ray Fluorescence*) es una técnica de análisis elemental, que consiste en el bombardeo de la muestra con fotones de alta frecuencia, específicamente en el rango de frecuencia de rayos X. Este bombardeo ge-

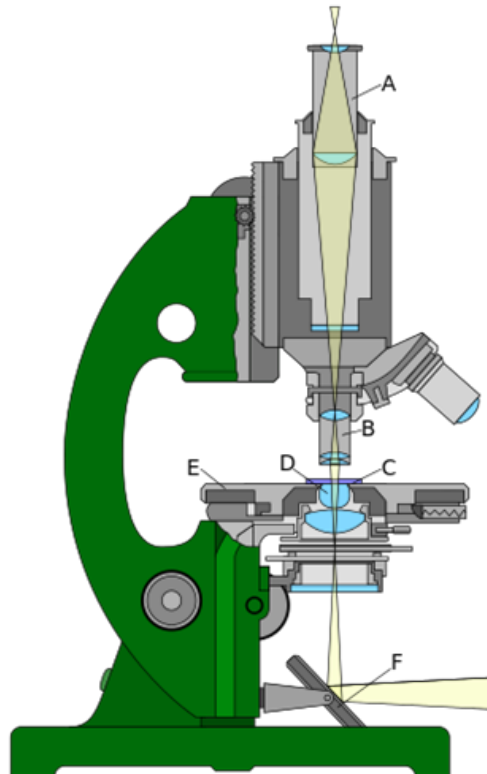


Figura 2.16: Microscopio óptico y sus partes: A) ocular, B) objetivo, C) portador del objeto, D) lentes de la iluminación, E) sujeción del objeto, F) espejo de la iluminación.

nera la excitación de un electrón del primer orbital correspondiente al elemento del átomo bombardeado. Esto provoca que inmediatamente un electrón que se encuentre en el orbital inmediatamente superior descienda para ocupar la vacante dejada por este electrón despedido, emitiendo en este acto un fotón con una cierta cantidad de energía. Esta cantidad es inherente a cada elemento, con lo cual se puede efectuar el reconocimiento de los elementos presentes. Además, la energía total recibida por el detector es proporcional a la cantidad de átomos de cada elemento, lo que permite determinar la cantidad de cada elemento en la muestra. El límite de detección de esta técnica puede variar ampliamente según las circunstancias en las que se aplique (equipo utilizado, estado de la muestra, etc), pero en términos generales éste se encuentra entre 10 y 20 partes por millón.

### 2.6.3. XRD

La difracción de rayos X (XRD, del inglés *X-Ray Diffraction*) es una técnica de reconocimiento de especies cristalinas basada en el fenómeno de difracción de los rayos X al incidir sobre un sólido en estado cristalino. Este tipo de radiación electromagnética tiene una longitud de onda entre 0.01 y 10 nanómetros, que es similar al tamaño del radio atómico. Es por esto que puede ser utilizada para detectar los patrones de difracción de los rayos al incidir en las moléculas de la muestra.

La técnica consiste en someter a la muestra, inserta en un goniómetro (aparato para medir precisamente rotaciones angulares), a un haz de rayos X con una longitud de onda determinada, incorporando variaciones en el ángulo que la superficie de la muestra forma con el haz. Todas estas incidencias generan patrones de difracción: puntos en una superficie en los cuales se difractaron algunos de los rayos. Los ángulos y la intensidad de estos puntos son registrados. Utilizando estos patrones se genera un mapa de densidad de electrones (es con los electrones de la muestra con los que chocan los rayos emitidos por el equipo), que da lugar a un modelo atómico de las especies cristalinas presentes en la muestra.

#### 2.6.4. ICP-MS

La Espectrometría de Masas con Plasma Acoplado Inductivamente (ICP-MS, del inglés *Inductively Coupled Plasma Mass Spectrometry*) es una técnica de análisis elemental que es capaz de analizar prácticamente cualquier material, identificando y cuantificando prácticamente todos los elementos de la tabla periódica. Para esto, la muestra a analizar debe estar en estado acuoso, y es capaz de detectar concentraciones entre 1 y 10 nanogramos por litro de solución [61]. Esta técnica puede dividirse de manera gruesa en 3 etapas: la primera es la preparación de la muestra, a través de una digestión ácida; la segunda es la ionización de las partículas utilizando plasma acoplado inductivamente; y la tercera es la separación y cuantificación por medio de un espectrómetro de masas.

En la primera etapa, la muestra debe ser preparada para ser alimentada al equipo en forma acuosa; para esto, se efectúa digestión ácida para transferir todos los analitos de la muestra a una solución, de modo de poder analizarlos sin perder representatividad. Existen diversos ácidos y mezclas de ácidos para realizar esto, dependiendo del elemento que se desee estudiar. Entre ellos está el ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ), el ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ), el ácido perclórico ( $\text{HClO}_4$ ), el ácido fluorhídrico ( $\text{HF}$ ) y el ácido clorhídrico ( $\text{HCl}$ ), y la mezcla de una parte de ácido nítrico por tres de ácido clorhídrico (agua regia).

La segunda etapa es la ionización de las partículas de la solución utilizando el plasma. Para esto, la muestra en medio acuoso se ingresa a un nebulizador, el cual forma con ella un aerosol (gotas de solución en suspensión, con tamaños entre 1 y 80  $\mu\text{m}$  de diámetro) que pasa a la antorcha de plasma, donde las partículas del aerosol sufren una transformación a medida que aumenta su temperatura: primero se evapora el solvente, resultando en un “aerosol seco”; luego se alcanzan los puntos de fusión y descomposición, formándose moléculas y átomos; finalmente, en la región más caliente del plasma, se alcanza la total atomización de la muestra, seguida de la ionización de estos átomos. Luego, éstos pasan por una interfase, que forma un haz multiiónico que pasa a selección.

En la tercera etapa, los iones formados por el plasma son separados selectivamente utilizando el espectrómetro de masas. Este equipo es básicamente un filtro de masas, el cual está diseñado para aislar iones con una razón masa/carga específica del haz de iones. Luego de separados, los iones aislados son dirigidos a un detector que mide la corriente individual de éstos. Esta corriente es proporcional a la cantidad del ión presente en el haz multiiónico, pudiendo así cuantificar el elemento en cuestión.

# Capítulo 3

## Metodología

A continuación, se presentan los detalles del trabajo realizado en esta investigación, tales como los equipos a utilizar, los materiales requeridos y los pasos a seguir para obtener los resultados presentados en el Capítulo 4.

### 3.1. Procedimiento

Para lograr el objetivo principal planteado para esta investigación, se formularon distintas etapas a desarrollar durante su transcurso. Cada etapa realizada garantiza el éxito de la realización de las etapas posteriores, generando un procedimiento estructurado (Figura 3.1).

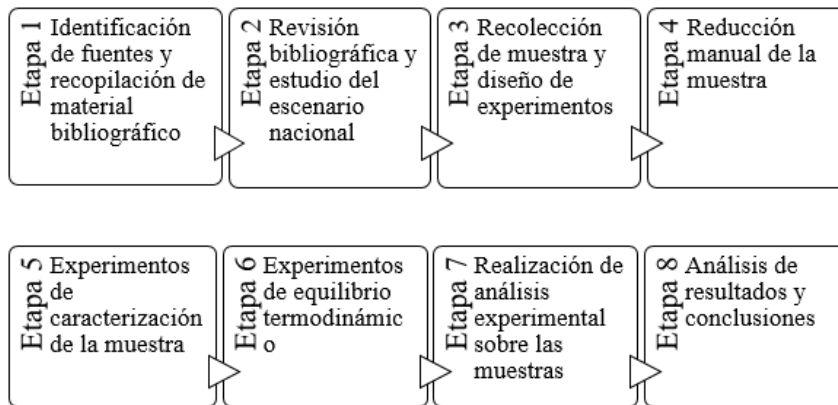


Figura 3.1: Procedimiento secuencial de la investigación.

Experimentalmente, la investigación se divide en dos secciones: la primera se enfoca en la caracterización de una muestra de chatarra electrónica obtenida y abarca las etapas 4 y 5 del procedimiento experimental. La segunda trata de la realización de pruebas de equilibrio termodinámico utilizando el producto de la sección anterior, y contempla las etapas 6 y 7 del procedimiento experimental. Estas dos secciones, denominadas “Experimento 1” y “Experimento 2”, son detalladas a continuación.



### 3.1.1. Experimento 1: Formación y caracterización de botón metálico

El objetivo de este experimento es conocer la composición metálica de una muestra de placas de circuito impreso obtenida de un gestor de chatarra electrónica nacional, además de acondicionarla para poder ser utilizada en el experimento siguiente. Para ello, se seguirán los siguientes pasos:

1. Se comenzará por catalogar las muestras recibidas, asignándoles un número y registrando su masa para determinar la cantidad de muestra total con la que se contará. Además, se fotografiará cada placa para poseer un respaldo de su forma física una vez haya sido destruida.
2. Se seleccionará una muestra representativa mediante selección aleatoria de placas, de manera de contar con una cantidad adecuada para realizar las pruebas posteriores.
3. Se realizará un primer tratamiento a las placas pertenecientes a la muestra representativa: se removerán las partes grandes de aluminio y hierro que contengan, dado que estos materiales no aportan valor a la operación y son capaces de alterar las condiciones termodinámicas al interior de los hornos que los reciban.
4. Se realizará un tratamiento manual de las placas seleccionadas: utilizando un alicate y un destornillador tipo paleta se removerán los componentes electrónicos adosados a las placas cortando los puntos de soldadura que los unen a éstas. Luego, una vez que la tarjeta no cuente con ningún componente, y utilizando dos alicates, se reducirá de tamaño hasta lograr un tamaño de 1 centímetro cuadrado aproximadamente.
5. Una vez reducida de tamaño toda la muestra, se registrará su masa. Luego, utilizando un cortador riffle, se dividirá en dos sub muestras. Después de pesar ambas fracciones, se almacenará una para respaldo.
6. Se realizará la fusión de la sub muestra escogida mediante su alimentación a un horno de laboratorio a una temperatura de  $1300^{\circ}\text{C}$ , con el objetivo de volatilizar el plástico de los fragmentos de placas y recuperar el metal contenido en los componentes electrónicos y en la placa misma. Una vez que la muestra esté fundida, se retirará del horno y será sometida a enfriamiento rápido mediante quenching (inmersión de la muestra incandescente en agua a temperatura ambiente), obteniendo una fase metálica. Una vez enfriada la muestra metálica, será pesada y fotografiada.
7. La fase metálica será reducida de tamaño mediante sierra de arco<sup>1</sup>, obteniendo en este proceso fragmentos de aproximadamente 5 gramos de peso, además de viruta fina.
8. Con la viruta fina se realizará análisis elemental mediante XRF e ICP-MS. Además, uno de los fragmentos será sometido a análisis microscópico.

Finalmente, los fragmentos de metal obtenidos mediante estos pasos serán utilizados en el siguiente experimento.

---

<sup>1</sup>Para evitar la oxidación de la muestra, la sierra se operará a baja velocidad.

### 3.1.2. Experimento 2: Pruebas de equilibrio y dopaje de chatarra

El objetivo de esta etapa es caracterizar los distintos productos obtenidos de pruebas de equilibrio termodinámico, para más adelante obtener la distribución de los elementos valiosos agregados como chatarra a un horno de conversión de cobre entre su producto, una fase de metal blanco, y su descarte, una escoria. Para esto, se seguirán los siguientes pasos:

1. En primer lugar, se deben obtener los materiales a alimentar al horno de laboratorio: una muestra de metal blanco y una de escoria de conversión. Esto es para simular la etapa final del soplado a escoria de una operación de conversión de cobre.
2. Se fabricará una muestra representativa del total de muestra obtenida de los materiales señalados en la etapa anterior. Se utilizará un cortador rotatorio para el metal blanco y un cortador tipo riffle para la escoria.
3. Las muestras representativas obtenidas en el paso anterior serán analizadas mediante diversas técnicas: XRF, XRD y análisis microscópico, además de análisis elemental vía ICP-MS.
4. Una vez obtenidos los resultados de los análisis, se diseñarán las pruebas de equilibrio termodinámico a realizar. Se mezclará la escoria con el metal blanco analizados en la etapa anterior, con la posible adición de sílice como fundente, y agregando fragmentos de metal obtenidos en el experimento 1. El objetivo es realizar una operación simulando los parámetros termodinámicos utilizados en un horno de conversión Peirce-Smith (CPS) típico, tales como la composición de la mata y de la escoria, asegurando así características del proceso como una escoria fluida, una formación de magnetita adecuada, una inmiscibilidad de fases deseable, etc.
5. Una vez diseñados los experimentos, se procederá a su realización. Se realizarán 4 pruebas: un caso base sin adición de chatarra, y tres casos con dopaje: con un 5 %, un 10 % y un 15 % de la alimentación como chatarra. Se producirán pruebas diarias de 8 horas de duración, para asegurarse de que el sistema llegue al equilibrio deseado. La temperatura dentro del horno será de 1250°C y se utilizará una atmósfera inerte. Al finalizar la prueba, se realizará enfriamiento rápido mediante quenching.
6. Una vez obtenido el producto de cada una de las pruebas de la etapa anterior, se fotografiará y se registrará la masa. Luego, se separarán las dos fases formadas (escoria y mata), se pesarán por separado, y serán reducidas de tamaño utilizando un equipo de molienda hasta llegar a un polvo que esté en su totalidad bajo las 200 mallas. Sin embargo, se reservará un fragmento de cada una de las fases formadas, para someterlas a análisis microscópico.
7. Una vez obtenido el pulverizado de los productos de las pruebas de equilibrio, se someterán a distintos análisis. Se someterán a XRF, XRD y análisis elemental por ICP-MS.

Los productos de este experimento serán los resultados de los análisis realizados sobre la escoria y la mata de los distintos casos de estudio, para así obtener la distribución deseada mediante el análisis de los datos.

## 3.2. Instrumentos y equipos

### 3.2.1. Horno de laboratorio

Para la realización de los dos experimentos descritos anteriormente, se requiere un equipo capaz de mantener temperaturas del orden de los 1300°C, para poder simular adecuadamente las condiciones de operación de los hornos industriales utilizados en la industria del cobre. Con este fin, el Laboratorio de Pirometalurgia cuenta con un horno de laboratorio de confección propia capaz de soportar dichas condiciones (Figura 3.2).



Figura 3.2: Horno de laboratorio a utilizar en las pruebas de equilibrio.

Este equipo tiene una forma rectangular, con 41 centímetros de ancho, 40 de largo y 46 de alto. Además, cuenta con las siguientes características:

- Paredes exteriores de aluminio.
- Tubo de reacción de alta alúmina ( $\text{Al}_2\text{O}_3$ ).
- Recubrimiento interno de placas kaowool y material aislante kaowool.
- 8 calefactores eléctricos de carburo-silicio.
- 2 termocuplas Pt-PtR (10 %) (Tipo S):
  - La primera mide la temperatura al interior del tubo de reacción dentro del cual se encuentra el crisol con la carga.
  - La segunda mide la temperatura del interior de la cámara, unida al sistema de control de temperatura.

- Sistema de control de temperatura automático.
- Cabezal de bronce refrigerado por medio de agua, cuya tapa contiene el sistema de entrada y salida de gases y la termocupla del sistema de control.

El flujo de gases al interior del horno se hace mediante un arreglo de válvulas de plástico PVC, que conducen el gas utilizado hacia dos cámaras rellenas de anhídrita granular (sílica gel), para evitar el ingreso de humedad indeseada al horno a través de los gases, para luego introducirlo al equipo. La cantidad de gas ingresado se regula mediante un flujómetro másico, que debe ser calibrado en función del gas a utilizar. Para las pruebas de esta investigación se utilizará nitrógeno puro (99.99 %) marca Indura.

### 3.2.2. Equipos de muestreo y análisis

Tanto para la obtención de muestras representativas como para el análisis de éstas, se utilizarán distintos equipos de laboratorio para llevar a cabo esta investigación. Los más relevantes se listan a continuación.

#### Cortador rotatorio y riffle

Para la obtención de muestras representativas a partir de material particulado o pulverizado, se usarán equipos diseñados especialmente para dividir muestras. Se utilizará un cortador rotatorio de 10 capachos (Figura 3.3) para las muestras de más de 500 gramos, y un cortador tipo riffle, capaz de dividir una muestra en dos sub muestras idénticas, para las cantidades más pequeñas.



Figura 3.3: Cortador rotatorio.

## Pulverizador de bolas Frisch Pulverisette 6

Análisis tales como el XRD requieren que la muestra se encuentre pulverizada para su desarrollo. Por esto, se utilizará el pulverizador de bolas Fritsch Pulverisette 6 (Figura 3.4), propiedad del Laboratorio de Pirometalurgia, para pulverizar las muestras de escoria y metal blanco obtenidas en las pruebas de equilibrio del experimento 2, con el fin de analizarlas posteriormente. La fase metálica obtenida en el experimento 1 no puede ser pulverizada por su naturaleza maleable, laminándose en vez de reducir su tamaño.



Figura 3.4: Pulverizador de bolas Fritsch Pulverisette 6.

## Pistola portátil XRF Olympus Delta X

Para realizar análisis elemental mediante XRF, el Laboratorio de Pirometalurgia cuenta con una pistola portátil Olympus Delta Premium 6000. Este equipo cuenta con un tubo de rayos X de 4W de potencia, una corriente máxima de 200  $\mu\text{A}$  y un detector de deriva de silicio (SDD) de gran superficie, además de estar optimizado para su uso en muestras de carácter minero, metalúrgico y en aleaciones, pudiendo optimizar los límites de detección de elementos como la plata (Ag), el cadmio (Cd), estaño (Sn), bario (Ba), cromo (Cr), antimonio (Sb), telurio (Te), y elementos del grupo IIIB o tierras raras. En la Tabla 3.1 se presentan sus especificaciones.

Tabla 3.1: Especificaciones de la pistola de XRF Delta premium.

Parámetro	Valor
Peso	1.5 kg (3.25 lb) sin batería
Dimensiones	260 x 240 x 90 mm (10.25 x 9.5 x 3.5 pulgadas)
Fuente de excitación	Tubo de rayos X con ánodos de rodio (Rh), oro (Au) o tantalio (Ta) [según aplicación], y potencia de 4 W
Detector	Detector de deriva de silicio de gran superficie
Rango de temperatura ambiental	-10° a 50°C (14° a 122°F)
Rango analítico	Aleación y minerales: magnesio (Mg) y superiores, mediante ánodo de rodio (Rh)/plata (Ag); aluminio (Al) y superiores mediante ánodo de tantalio (Ta)/oro (Au)
Electrónica de procesamiento	Unidad central de procesamiento (CPU, por sus siglas en inglés) de 530 MHz con unidad de coma flotante (FPU, por sus siglas en inglés) integrada, y RAM de 128 MB; procesador digital de señales (DPP) patentado Olympus
Alimentación	Batería recargable de iones de litio; modo de «Intercambio en caliente» para mantener la alimentación del analizador activa durante el reemplazo de la batería
Visualización de datos	Pantalla táctil de 32 bits a color con resolución QVGA y retroiluminación transmisiva de tecnología BlanView; 57 mm x 73 mm (2,25 pulg. x 2,9 pulg.)
Almacenamiento de datos	Tarjeta MicroSD de 1 GB (almacenamiento de 75,000 lecturas)
Transferencia de datos	Comunicación USB y Bluetooth®

## Instrumento de XRD de sobremesa Rigaku Miniflex

Para la realización de análisis de difracción de rayos X (XRD), el Laboratorio de Pirometalurgia cuenta con un equipo propio, el equipo de sobremesa Rigaku Miniflex 600. Este

Tabla 3.2: Especificaciones de difractómetros de sobremesa Rigaku Miniflex.

		MiniFlex 600	MiniFlex 300
<b>Software</b>	Control del instrumento	Control y Medición	
	Análisis de datos	PDXL	
<b>Generador</b>	Potencia máxima	600 W	300 W
	Voltaje del tubo	40 kV	30 kV
	Corriente del tubo	15 mA	10 mA
	Obturador (Shutter)	Obturador rotatorio vinculado a enclavamiento	
	Tubo de rayos X	Cu, Co, Fe, o Cr	
<b>Ópticas</b>	Divergencia de abertura	Fija o variable	
	Dispersión de abertura	Fija	
	Recepción de abertura	Fija	
	Filtro	Filtro de aluminio $K\beta$	
	Monocromador (opcional)	Grafito	
	Apertura Soller	5.0° o 2.5°	
<b>Goniómetro</b>	Tipo	Vertical	
	Radio	150 mm	
	Rango de exploración	-3 a 145° ( $2\theta$ )	
	Velocidad de exploración	0.01 a 100°/min ( $2\theta$ )	
	Ancho de paso mínimo	0.005° ( $2\theta$ )	
	Precisión	±0.02°	
<b>Detector</b>	Contador de centelleo	Centelleador NaI	
	D/tex Ultra (Opcional)	Detector de banda de silicio de alta velocidad	
<b>Dimensiones</b>	Módulo principal	560W-700H-460D (mm)	560W-700H-530D (mm)
	Intercambiador de calor (opcional)	460W-570H-510D (mm)	No necesario
<b>Peso</b>	Módulo principal	Aprox. 80 kg	Aprox. 90 kg
	Intercambiador de calor (opcional)	Aprox. 50 kg	No necesario
<b>Fuente de poder</b>	Módulo principal	100 a 240 VAC $1\phi \pm 10\%$ 50/60 Hz $\pm 1\%$ 1.0 kVA	100 a 240 VAC $1\phi \pm 10\%$ 50/60 Hz $\pm 1\%$ 0.7 kVA
		100 a 240 VAC $1\phi \pm 10\%$ 50/60 Hz $\pm 1\%$ 0.7 kVA	
	PC	100 a 240 VAC $1\phi \pm 10\%$ 50/60 Hz $\pm 1\%$ 0.7 kVA	
		100 a 240 VAC $1\phi \pm 10\%$ 50/60Hz $\pm 1\%$ 1.1kVA	No necesario
	Intercambiador de calor (opcional)	No necesario	

difractómetro tiene una potencia máxima de 600W, una corriente de hasta 15 mA y un tubo de cobre de 40 kV. Puede analizar hasta 6 muestras en simultáneo y barre un ángulo  $2\theta$  desde +2° hasta +145°. En la Tabla 3.2 se indican en detalle sus especificaciones.

### Equipo de Microscopía Nikon Labophot2-Pol

El Laboratorio de Microscopía de la Facultad cuenta con 8 microscopios polarizantes Labophot 2-Pol, de Nikon (Figura 3.5). Estos equipos poseen una iluminación halógena de alta intensidad de 50W, y permiten analizar muestras opacas además de cortes transparentes. Cuentan con oculares de 10 aumentos montados en un cabezal trinocular, y objetivos de 5, 10, 20 y 40 aumentos. Además cuenta con una platina rotatoria en 360° y prismas de Nicol como polarizantes, para estudiar especies que extingan la luz.



Figura 3.5: Microscopio polarizante Nikon Labophot2-Pol.

### 3.3. Selección de elementos de interés

Durante los análisis de composición química realizados a las muestras, se planea enfocar el estudio de coeficiente de distribución en un número limitado de elementos, a pesar de que la técnica de XRF toma un rango de más de 30 elementos. Diversos motivos justifican la elección de los elementos finalmente estudiados:

1. El primer grupo de elementos de interés son el cobre, el hierro, el azufre, el aluminio y el silicio, y son relevantes para este estudio por afectar de manera directa la termodinámica del proceso pirometalúrgico de obtención de cobre. La forma en la que lo hacen está explicada en el Capítulo 2.
2. El segundo grupo de elementos son el oro, la plata, el paladio y el platino, y son de importancia por su valor económico, siendo parte del grupo de los metales preciosos.



También se incluyen por ser metales característicos que posee la chatarra electrónica.

3. El tercer grupo está conformado por el estaño y el plomo, por ser dos elementos que predominan en la chatarra electrónica (en el material de soldadura) representando un porcentaje en peso importante de la misma. Cabe destacar que si bien los avances tecnológicos en el tema están orientados a eliminar el plomo del material de soldar, lo cierto es que la gran cantidad de chatarra electrónica disponible en este momento fue manufacturada cuando no existían estas tecnologías.
4. El cuarto grupo lo integran el arsénico y el antimonio, y fueron seleccionados por ser considerados impurezas para el proceso de obtención de cobre, pudiendo así restar valor al negocio en caso de concentrarse de manera importante en la fase de mata.

Estos 13 elementos conforman así el foco de este estudio. El resto de los elementos no son revisados en detalle, pero se adjuntan sus porcentajes en el Anexo B.

# Capítulo 4

## Resultados

Se presentan los resultados obtenidos a partir de la realización de los experimentos detallados en el Capítulo 3.

### 4.1. Experimento 1: Formación y caracterización de botón metálico

Esta etapa abarca desde la recepción de la muestra por parte de la empresa patrocinadora (Fundación Chilenter) hasta la caracterización del botón metálico formado de la fusión de la sub-muestra constituida del total de placas.

#### 4.1.1. Pretratamiento de placas de circuito impreso

La empresa patrocinadora se encargó de proveer la muestra a utilizar durante el experimento, la cual consistió en distintas placas de circuito impreso obtenidas de equipos computacionales donados. Estas placas están catalogadas como de valor alto, por su procedencia. Fueron donadas 19 placas en total, las cuales pesaron poco más de 10 kilos. Cada placa fue fotografiada, pesada e identificada con un número, para su posterior identificación. En la Tabla 4.1 se detalla el peso de cada una de éstas. Cabe destacar la variedad de placas que compusieron la muestra, habiendo de distintos tamaños y tecnologías.

Cabe señalar que casi la totalidad de la muestra fue recibida en buen estado, sin signos evidentes de oxidación de las partes metálicas de las placas.

Se escogió una muestra representativa de 8 unidades, las cuales son indicadas en la Tabla 4.2. Las ilustraciones de las placas escogidas se encuentran en el Anexo A. Éstas se sometieron a una reducción de tamaño manual, obteniendo partículas de entre 1 y 2 centímetros cuadrados de superficie. Los componentes electrónicos fueron despegados de las placas, sin aplicarle una reducción de tamaño. Adicionalmente, se descartaron los elementos de alumi-

Tabla 4.1: Número de placas recibidas y masa asociada.

Placa	Masa [g]	Número Placa	Masa [g]
Placa 1	110.3	Placa 11	1492.8
Placa 2	373.4	Placa 12	764.9
Placa 3	597.4	Placa 13	116.6
Placa 4	319.8	Placa 14	120
Placa 5	970.2	Placa 15	242.9
Placa 6	1040.3	Placa 16	197.2
Placa 7	425.3	Placa 17	419.7
Placa 8	414.2	Placa 18	696
Placa 9	421.5	Placa 19	803.8
Placa 10	677	Total	10203.3

Tabla 4.2: Placas elegidas como muestra y su masa luego de retirar elementos de Al y Fe.

Placa	Masa [g]
Placa 1	87.6
Placa 4	310.3
Placa 7	323.5
Placa 8	314.4
Placa 9	311.6
Placa 10	473.3
Placa 12	560
Placa 19	655.4
Total	3036.1

nio y hierro de gran tamaño, ya que pueden alterar el equilibrio termodinámico dentro del reactor. El material resultante se muestra en la Figura 4.1.

Luego de la reducción de tamaño, se cortó la muestra en dos partes. Una de ellas fue almacenada como respaldo, mientras que la otra fue elegida para realizar la fusión del material. Esta muestra pesó 1529.1 gramos.

#### 4.1.2. Fusión de chatarra de placas de circuito impreso

La formación de un botón metálico a partir de la muestra de chatarra de placas de circuito impreso se realizó mediante fusión en horno de laboratorio a 1300°C. Se llevó el horno a la temperatura indicada y se alimentó la muestra en porciones de 100 a 200 gramos, para evitar una formación excesiva de gases en un tiempo muy pequeño. Al alimentar cada carga, la



Figura 4.1: Placas de circuito impreso de la muestra una vez reducidas de tamaño.

combustión de los elementos plásticos de las placas se produjo al cabo de pocos segundos, extendiéndose hasta consumirse por completo, dejando en el crisol los elementos metálicos y la fracción no volatilizable de los elementos (cerámicos). Una vez terminada la combustión, se alimenta la carga siguiente y el ciclo se repitió hasta acabar con la totalidad de la muestra.

La etapa de fusión tuvo una duración de una hora. Los productos obtenidos en esta etapa, sin incluir los gases generados, fueron:

- Un fondo metálico
- Pequeñas partículas de metal de forma esférica
- Ceniza de plástico
- Elementos cerámicos

Estos últimos no alcanzaron la temperatura suficiente para ser desintegrados, por lo cual conservaron su forma y, por lo tanto, no permitieron que el metal en su interior pasara a formar parte del botón metálico (Figura 4.2). Adicional a esto, la duración de la prueba fue menor a la planificada, pues uno de los cables eléctricos (chicote) de los calefactores se averió, cortando el suministro de energía a estos últimos e imposibilitando mantener la temperatura de trabajo por más tiempo, lo cual tuvo como consecuencia que la carga no tuviera tiempo para homogeneizarse dentro del horno. Por estas razones, fue necesario realizar una segunda etapa de fusión, en la cual se alimentaron los productos metálicos obtenidos en la etapa anterior. Además, se alimentaron las partículas metálicas que se encontraban dentro de los elementos cerámicos obtenidos, previa trituración de éstos para separarlos.



Figura 4.2: Elementos cerámicos sin fundir.

La segunda etapa de fusión se realizó a una temperatura de  $1350^{\circ}\text{C}$ , y se utilizó un crisol de alúmina en vez de un crisol de grafito, como en la primera etapa de fusión. Fue realizada en atmósfera neutra, para evitar la oxidación de los metales presentes en el baño. Esta etapa tuvo una duración de cuatro horas, con el objetivo de permitir la sedimentación de los elementos metálicos al fondo del crisol.

El producto de la segunda etapa de fusión fue un botón metálico de aproximadamente 10 centímetros de alto, mezclado con partículas cerámicas que no pudieron ser separadas satisfactoriamente de las partículas metálicas (Figura 4.3). Este material constituyó finalmente la cantidad total de metal presente en la muestra de placas de circuito impreso tratada, y fue utilizada para realizar el dopaje de chatarra en las pruebas posteriores.

### 4.1.3. Caracterización de botón metálico

El botón metálico formado en la etapa anterior fue limpiado de las partículas cerámicas que lo acompañaban, y luego fue reducido de tamaño utilizando una sierra de arco para su adición a los distintos crisoles de la etapa siguiente. Durante este proceso se formó viruta metálica, la cual fue separada y analizada mediante XRF para conocer su composición elemental. Adicionalmente, se preparó una briqueta de uno de los fragmentos del botón para realizar



Figura 4.3: Botón metálico formado después de la segunda fusión.

análisis microscópico de éste. Debido a la naturaleza maleable de la aleación formada, no fue posible reducirla de tamaño lo suficiente para realizar XRD, por lo que no fue posible analizar las estructuras cristalinas presentes en el metal.

#### 4.1.4. Porcentaje de metal en la muestra

Por medio del conocimiento de la masa de la muestra alimentada al horno para fusión y de la cantidad de metal recuperada, es posible determinar el porcentaje de metal asociado a la muestra total de placas de circuito impreso estudiadas.

La masa total de fragmentos de placas de circuito impreso alimentadas al horno para su fusión fue de 1529.1 gramos. Asimismo, la suma de las masas de todos los fragmentos de metal recuperados del botón<sup>1</sup> fue de 274.27 gramos. Así, el porcentaje de metales es de 17.94 %.

#### 4.1.5. Fluorescencia de Rayos X

Se realizó XRF a la viruta metálica obtenida del botón metálico. Los resultados de esta prueba fueron corregidos utilizando tres muestras de concentrado metálico, cuya composición

---

<sup>1</sup>El botón formado en la segunda fusión, al estar mezclado con cerámicos, se desgranó en varios fragmentos.

Tabla 4.3: Composición elemental del botón metálico formado en el Experimento 1.

Elemento	Concentración [%]
Cobre (Cu)	66.53
Hierro (Fe)	4.706
Silicio (Si)	4.349
Aluminio (Al)	4.18
Plomo (Pb)	4.029
Estaño (Sn)	3.663
Azufre (S)	1.551
Antimonio (Sb)	0.089
Plata (Ag)	0.0606
Arsénico (As)	0.056
Oro (Au)	0.0199
Paladio (Pd)	0.0153
Platino (Pt)	No Detectado

es conocida por análisis de ICP. En la Tabla 4.3 se presentan los elementos mayoritarios y los de mayor importancia; el resto del análisis se encuentra en el Anexo B.

#### 4.1.6. Análisis microscópico

Con el fin de reconocer las especies presentes en las fases formadas en los dos experimentos realizados, así como los cambios en éstas que se presenten en los mismos tipos de muestras entre prueba y prueba, se realizó análisis microscópico sobre todos los materiales obtenidos, ya sea durante la formación del botón metálico de la chatarra electrónica como de las pruebas de equilibrio termodinámico. En particular, en el caso del botón metálico proveniente de la fusión de las placas de circuito impreso se fabricó una briqueta a partir de un trozo de metal con el tamaño suficiente para esto. El equipo utilizado para esto fue un Nikon Labophot2-POL, propiedad del Laboratorio de Microscopía del departamento, detallado en el Capítulo 3.

El análisis microscópico realizado sobre el botón indica que éste está conformado principalmente por una fase de cobre metálico que no alcanza una pureza alta, sino que es una aleación con otros metales. Además, presenta inclusiones semiesféricas de óxidos de cobre, entre los cuales se encuentra la tenorita ( $\text{CuO}$ ) y podría encontrarse delafosita ( $\text{CuFeO}_2$ ) y otros óxidos de cobre y hierro que no pueden ser identificados mediante la técnica de microscopía utilizada, requiriéndose para realizarlo análisis más complejos, como QEMSCAN o SEM. Se obtuvieron microfotografías de la muestra analizada, las cuales se presentan en las Figuras 4.4, 4.5 y 4.6 . El resto del material obtenido se presenta en el Anexo C.

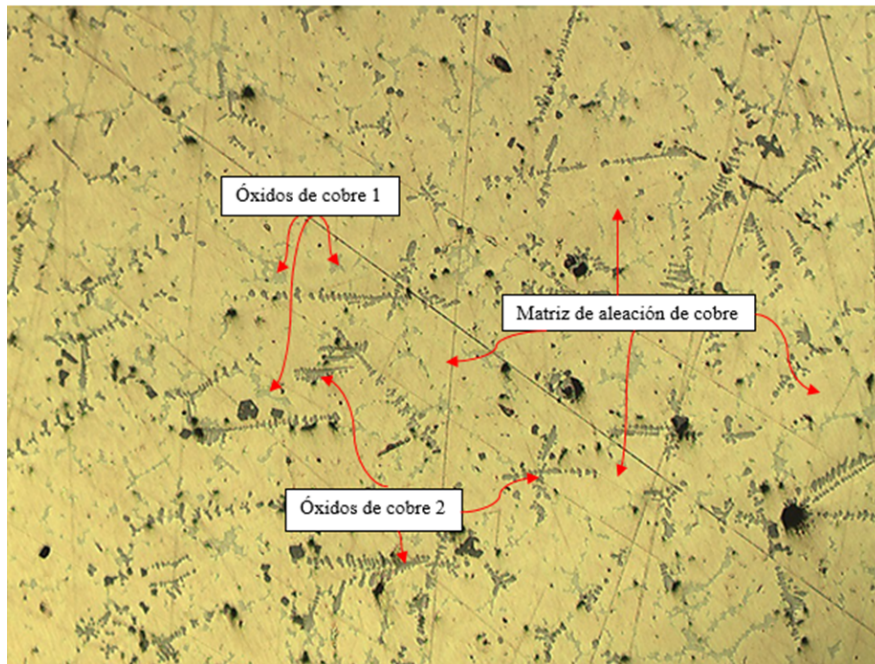


Figura 4.4: Microfotografía 1 del botón metálico formado en el experimento 1 (objetivo 10x).

En la Figura 4.4 se aprecia la matriz de cobre que forma el botón metálico, con tonalidades amarillas y cobrizas combinadas. Además, se aprecian por lo menos dos tipos de óxidos de cobre, los cuales se distinguen por sus tonalidades: el óxido de cobre 1 es de color gris claro, mientras que el óxido de cobre 2 es de un gris más oscuro e intenso. Ambas fases se presentan en pequeños filamentos agrupados, teniendo el óxido 1 una forma más diseminada que el 2.

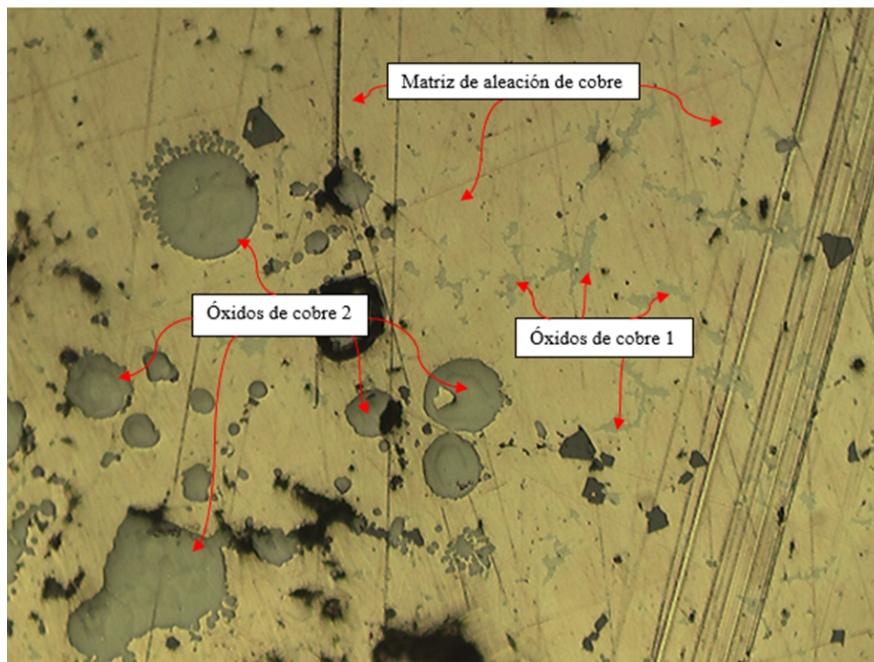


Figura 4.5: Microfotografía 2 del botón metálico formado en el experimento 1 (objetivo 20x).

En la Figura 4.5 se aprecian las mismas especies que en la Figura 4.4, pudiendo verse más de cerca los dos tipos de óxidos de cobre presentes en la matriz metálica. Mientras que se



aprecia la misma forma del óxido 1, la especie más oscura presenta en esta imagen forma circular en varios tamaños, patrón distinto a los filamentos observados anteriormente.

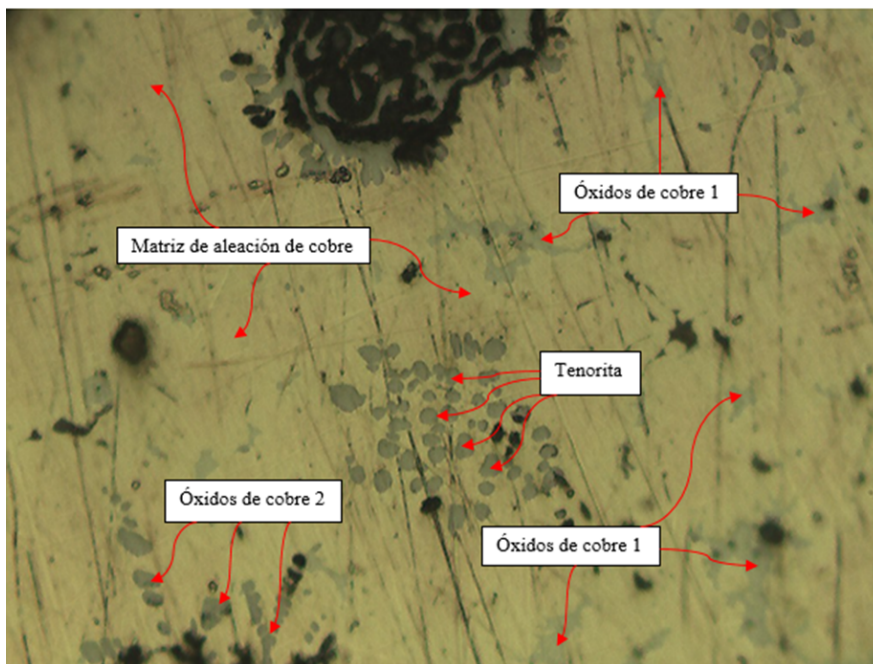


Figura 4.6: Microfotografía 3 del botón metálico formado en el experimento 1 (objetivo 40x).

En la Figura 4.6 se pueden observar todas las especies presentes en las imágenes anteriores, con la adición de partículas circulares de tenorita, distinguibles al opacar la luz al verlas utilizando el polarizador de Nicol cruzado. De este modo, además de identificar esta especie, se puede descartar que el óxido de cobre 2 sea igualmente tenorita a pesar de tener prácticamente el mismo color, pues no presenta este comportamiento ante la luz polarizada.

## 4.2. Experimento 2: Pruebas de equilibrio y dopaje de chatarra

Las pruebas de equilibrio termodinámico realizadas tienen por objeto analizar el efecto del dopaje de chatarra electrónica a un reactor que contiene metal blanco y escoria de CPS, y fueron hechas según los parámetros especificados en el Capítulo 3.

### 4.2.1. Caracterización de escoria y metal blanco

Con el objetivo de diseñar adecuadamente las pruebas a realizar, es necesario conocer la composición química de los materiales a usar en éstas. Como se desea simular un horno de conversión de cobre al final de la etapa de escoriado, los materiales a mezclar en el horno son escoria de conversión y metal blanco. Ambos fueron analizados mediante XRF, XRD y análisis microscópico.

## Escoria

La escoria utilizada provino de la Fundición Chuquicamata, de uno de los convertidores Peirce-Smith (CPS) con los que cuentan.

**Fluorescencia de Rayos X** Se efectuó caracterización elemental por medio de fluorescencia de rayos X (XRF) para conocer los elementos presentes en el material. Los elementos de interés se presentan en la Tabla 4.4, mientras que el análisis completo se entrega en el Anexo B.

Tabla 4.4: Composición elemental de la escoria utilizada en los experimentos 2.

Elemento	Concentración [%]
Hierro (Fe)	45.18
Silicio (Si)	7.73
Cobre (Cu)	5.13
Azufre (S)	1.0884
Aluminio (Al)	1.03
Plomo (Pb)	0.3341
Antimonio (Sb)	0.2277
Arsénico (As)	0.2059
Paladio (Pd)	0.0197
Plata (Ag)	No Detectado
Oro (Au)	No Detectado
Platino (Pt)	No Detectado
Estaño (Sn)	No Detectado

**Análisis microscópico** También se efectuó análisis microscópico sobre la escoria, para realizar reconocimiento de especies presentes. Dado que la muestra de escoria de alimentación con la que se trabajó se recibió pulverizada, la briqueta que se construyó con la escoria formó una matriz de material transóptico con granos del material de la escoria incrustados en ésta. Los cristales reconocidos fueron de fayalita ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ), además de grandes cristales de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) primaria. Se encontraron pequeñas partículas de cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ), algunas de ellas rodeadas de pequeñas cantidades de tenorita ( $\text{CuO}$ ) y de cuprita ( $\text{CuO}_2$ ). Se encuentran algunas partículas de escoria incluidas de pequeñas partículas semiesféricas de mata tipo calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), y también de cobre metálico. Se presentan microfotografías en las Figuras 4.7 y 4.8, las cuales se detallan a continuación. Se pueden encontrar más microfotografías en el Anexo C.

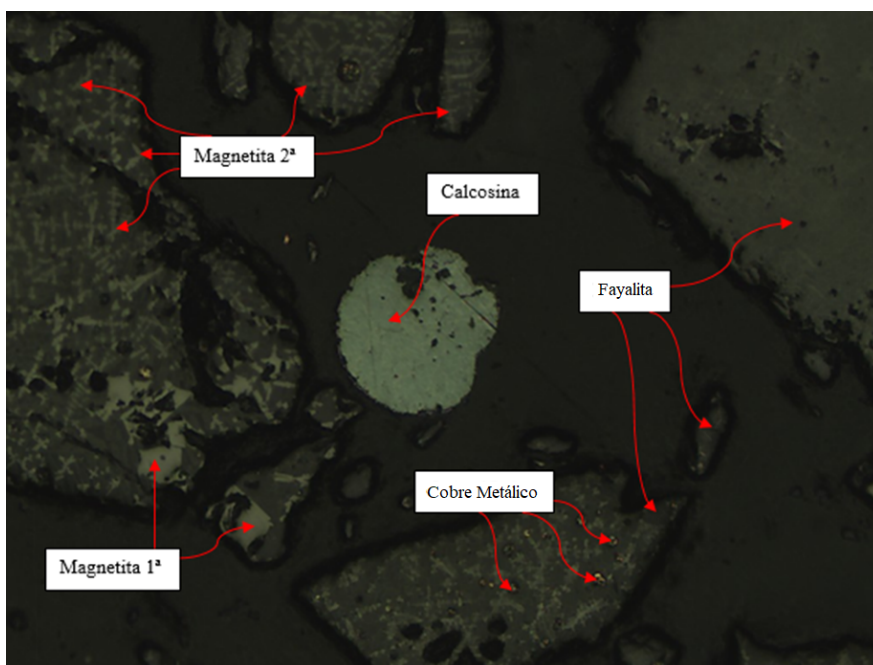


Figura 4.7: Microfotografía 1 de la escoria alimentada al experimento 2 (objetivo 10x ).

En la Figura 4.7 se aprecian cristales de escoria tipo fayalita con inclusiones de magnetita, tanto primaria como secundaria (en el cristal de la derecha se aprecia la secundaria arriba y la primaria, más grande, en la parte de abajo). También se encuentra un cristal de mata tipo calcosina, distinguible por su tonalidad celeste. Debido a la irregularidad de los cristales no se puede realizar un estimado de los porcentajes de cada especie en la muestra; sin embargo, sí es posible observar que la fayalita y la magnetita son las más abundantes dentro de ella.

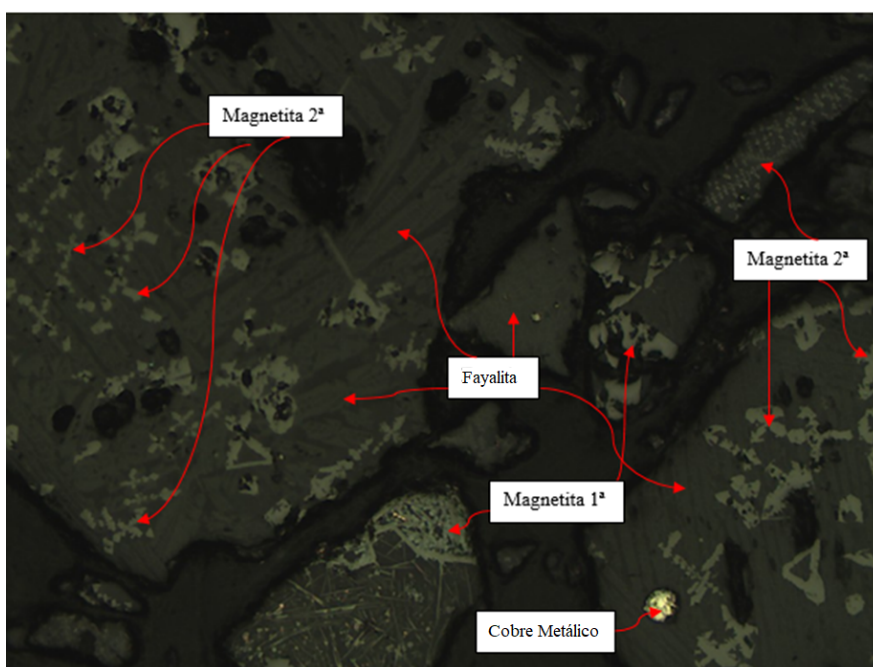


Figura 4.8: Microfotografía 2 de la escoria alimentada al experimento 2 (objetivo 20x ).

En la Figura 4.8, que exhibe la muestra al doble de aumento que la imagen anterior, se pueden apreciar las mismas especies, aún siendo predominantes la escoria y la magnetita. Se puede apreciar la diferencia entre la fayalita y la espinela dentro de los cristales de escoria, los cuales siguen presentando inclusiones de magnetita en grandes cantidades. En el cristal de escoria de la esquina superior derecha se observa magnetita secundaria en un tamaño más pequeño al del resto de la muestra. Se observa además una inclusión de cobre nativo, cuyo color más amarillento del habitual se debe a oxidación superficial de la briqueta.

**Difracción de Rayos X** Finalmente, se efectuó difracción de rayos X a la muestra de escoria obtenida. Los resultados se presentan en la Tabla 4.5.

Tabla 4.5: Resultados de XRD de la escoria alimentada a los experimentos 2.

Fase	Fórmula	Contenido [%]
Zinc	Zn	25.9
Fayalita	Fe <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	24
Olivino	Mg <sub>1.41</sub> Fe <sub>0.59</sub> (SiO <sub>4</sub> )	16.3
Diópsido	(Ca <sub>0.7</sub> Mg <sub>1.3</sub> )(Si <sub>2</sub> O <sub>6</sub> )	13
Trevorita	Ni <sub>1.43</sub> Fe <sub>1.70</sub> O <sub>4</sub>	7
Forsterita ferrosa	Mg <sub>1.06</sub> Fe <sub>0.9</sub> Mn <sub>0.03</sub> SiO <sub>4</sub>	2.2
Otros	-	11.5
Total	-	99.9

Se puede apreciar que este análisis arroja que el elemento predominante de este material es el zinc, junto con fayalita y olivino. No se detectó cobre ni magnetita en esta escoria, lo cual es anómalo comparado con las especies esperables en un material de este tipo.

## Mata de cobre

La mata de cobre utilizada en este experimento fue obtenido de la Fundición Chagres.

**Fluorescencia de Rayos X** Se efectuó caracterización elemental por medio de fluorescencia de rayos X (XRF) para conocer los elementos presentes en el material. Los más importantes se presentan en la Tabla 4.6, mientras que el análisis completo se entrega en el Anexo B.

**Análisis microscópico** Se efectuó análisis microscópico sobre la mata de cobre recibida, con el fin de realizar reconocimiento de las especies presentes en ella. Como el material fue pulverizado, se construyó una briqueta con él, formando una matriz del material transóptico.

Tabla 4.6: Composición elemental de la mata de cobre utilizada en los experimentos 2.

<b>Elemento</b>	<b>Concentración [%]</b>
<b>Cobre (Cu)</b>	59.07
<b>Azufre (S)</b>	7.236
<b>Hierro (Fe)</b>	1.999
<b>Silicio (Si)</b>	0.456
<b>Plomo (Pb)</b>	0.1003
<b>Arsénico (As)</b>	0.1
<b>Paladio (Pd)</b>	0.0223
<b>Plata (Ag)</b>	0.009
<b>Platino (Pt)</b>	No Detectado
<b>Aluminio (Al)</b>	No Detectado
<b>Oro (Au)</b>	No Detectado
<b>Antimonio (Sb)</b>	No Detectado
<b>Estaño (Sn)</b>	No Detectado

Se observaron partículas de calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), encontrándose metal blanco (mata compuesta únicamente por calcosina) en menor cantidad. También se encontraron partículas de cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ), algunas de ellas con inclusiones semiesféricas de tenorita ( $\text{CuO}$ ). Se encontraron también partículas de escoria acompañando al metal blanco, las cuales estaban incluidas por cristales de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ), tanto primaria como secundaria. Algunas de estas partículas de escoria estaban acompañadas por partículas de cuprita ( $\text{Cu}_2\text{O}$ ). Se evidenció, finalmente, la presencia de pirrotina ( $\text{Fe}_{(1-x)}\text{S}$ ) entre los cristales estudiados. Para corroborar visualmente esto, se presentan tres microfotografías obtenidas de esta muestra en las Figuras 4.9, 4.10 y 4.11, las cuales se detallan en extenso. El resto de las microfotografías tomadas de esta muestra se presentan en el Anexo C.

En la Figura 4.9 se aprecian numerosos cristales de mata tipo calcosina de distintos tamaños, presentando uno de ellos una inclusión de cobre nativo. Además se aprecia una partícula de cobre de tamaño mediano y sin forma definida, indicando la presencia de este metal en forma de partículas liberadas dentro de la muestra de mata estudiada.

En la Figura 4.10 se aprecian partículas de mata tipo calcosina similares a las vistas en la ilustración anterior, presentando una de ellas una inclusión de cobre metálico. Además de esto se puede apreciar una partícula de escoria entre ellas, siendo ésta una mezcla de fayalita y algún tipo de espinela y presentando inclusiones de magnetita primaria y partículas de cobre metálico. Esta escoria presenta las mismas características que la estudiada en la sección anterior.

En la Figura 4.11 se aprecian cristales de mata tipo calcosina del mismo tipo que los estudiados en las ilustraciones anteriores. Además, se aprecia una aglomeración de partículas de cuprita en el centro de la imagen. Si bien poseen el mismo color que la calcosina, ante la

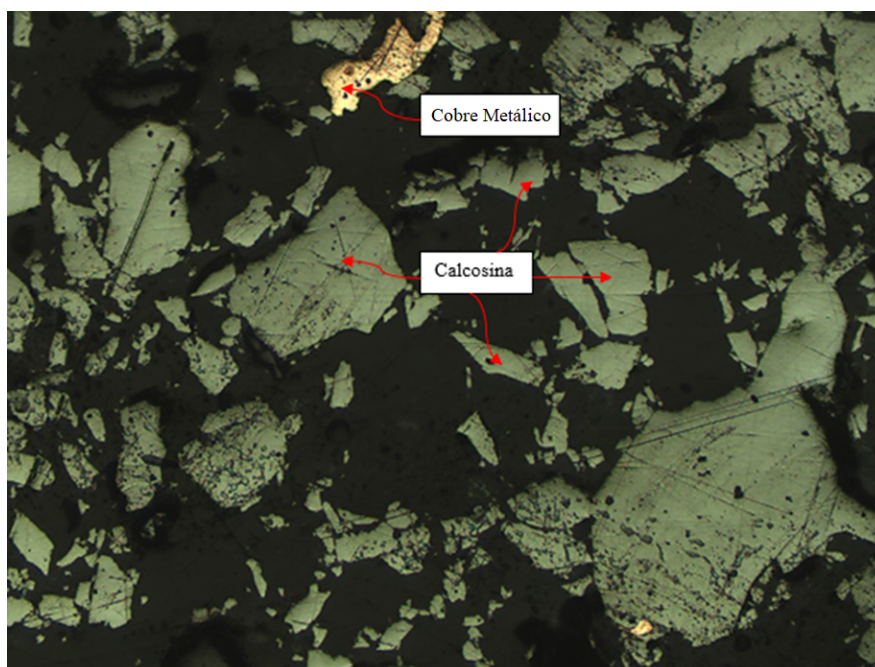


Figura 4.9: Microfotografía 1 de la mata alimentada al experimento 2 (objetivo 10x).

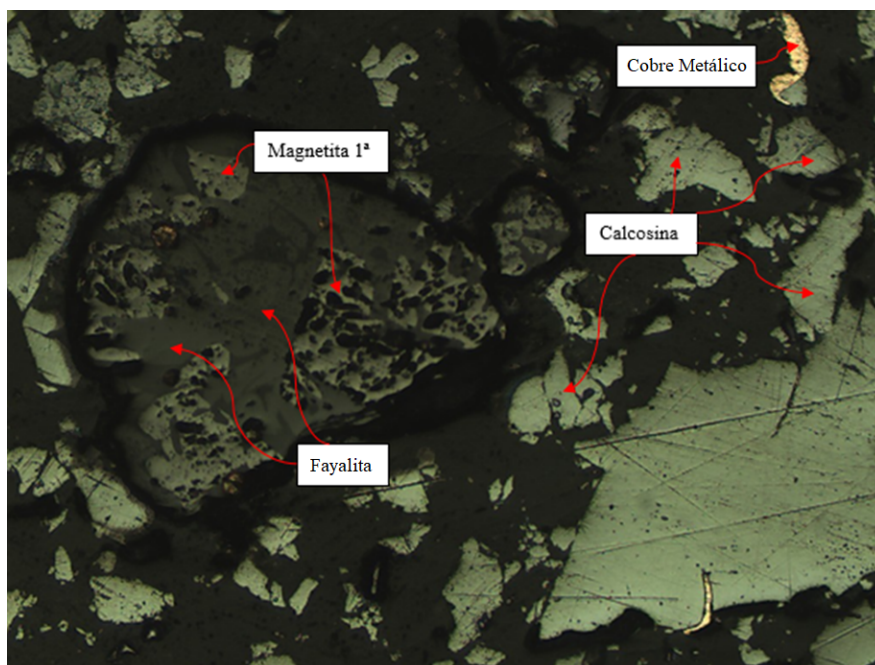


Figura 4.10: Microfotografía 2 de la mata alimentada al experimento 2 (objetivo 10x).

incidencia de luz polarizada estas partículas muestran un color rojo característico.

**Difracción de Rayos X** Finalmente se realizó difracción de rayos X a la muestra. Los resultados se presentan en la Tabla 4.7.

Este análisis arroja que la especie predominante en este material es la calcosina, y por

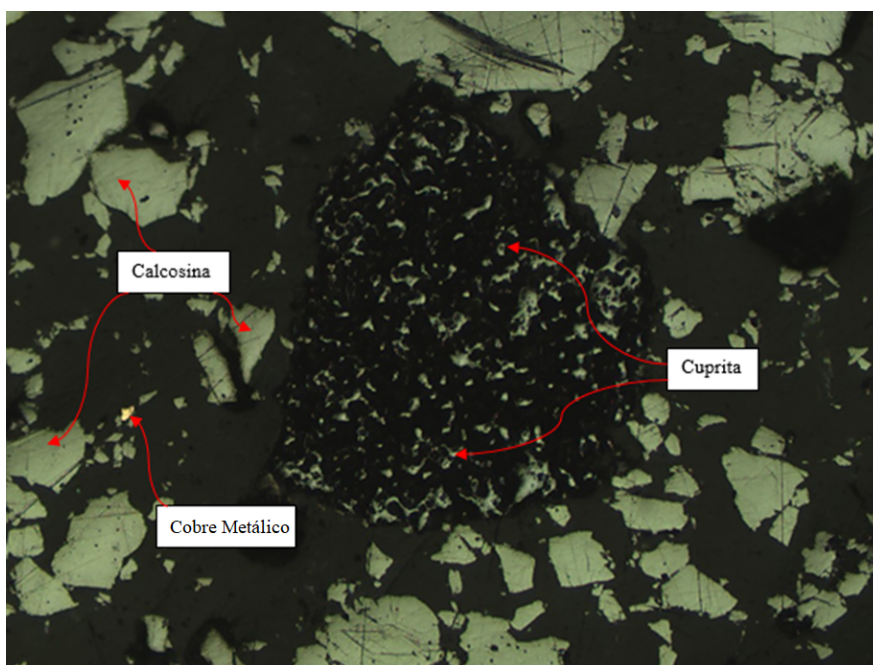


Figura 4.11: Microfotografía 3 de la mata alimentada al experimento 2 (objetivo 10x).

Tabla 4.7: Resultados de XRD de la mata de cobre alimentada a los experimentos 2.

Fase	Fórmula	Contenido [%]
Calcosina	$\text{Cu}_2\text{S}$	77.6
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	7
Otros	-	14.53
Total	-	99.13

consiguiente, el elemento principal es el cobre. Se observa la presencia de magnetita y de silicatos, además de otras especies contenedoras de todo tipo de elementos menores.

#### 4.2.2. Diseño del experimento

Una vez conocidas las composiciones de los materiales a utilizar en el experimento 2, se procedió a realizar el diseño de las pruebas de equilibrio termodinámico. Para esto, se consideraron tres condiciones generales para su correcto funcionamiento:

1. Obtener una razón entre volúmenes de escoria y metal blanco de aproximadamente 1.
2. Obtener una escoria que se sitúe en la zona líquida del esquema ternario  $\text{FeO}_x\text{-CaO-SiO}_2$  (Figura 2.3).
3. Obtener un metal blanco acorde a la ruta de enriquecimiento de cobre según el estándar de conversión en el diagrama  $\text{Cu-Fe-S}$  (Figura 2.5).

También se consideró el generar una cantidad de material suficiente para ser sometido a todos los análisis planificados, pero que a su vez no fuera excesivo para evitar un derramamiento del material fuera del crisol durante el transcurso de la prueba. Para esto, se fijó una cantidad inicial de metal blanco para la prueba, y en base a ella se calculó la cantidad de escoria y de fundente a ser agregada para cumplir con las condiciones necesarias.

Ya que las pruebas se realizarán en atmósfera inerte (nitrógeno), se realiza la simplificación de considerar el cambio de masa entre escoria y mata despreciable para efectos del cálculo de volumen de la escoria y la mata resultantes. Así, el cálculo de la escoria a añadir, en función de la cantidad de mata por agregar, se detalla en la Ecuación 4.2:

$$\frac{M_{mata}}{\rho_{mata}} = \frac{M_{escoria}}{\rho_{escoria}} + \frac{M_{fundente}}{\rho_{fundente}} \quad [4.1]$$

$$M_{escoria} = \rho_{escoria} \times \left( \frac{M_{mata}}{\rho_{mata}} - \frac{M_{fundente}}{\rho_{fundente}} \right) \quad [4.2]$$

En el cual las densidades son conocidas, la masa de mata es definida como parámetro inicial y la masa de fundente se obtiene a partir de la razón  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$  deseada en la escoria (condición 2). Sin embargo, este requisito depende a su vez de la cantidad de escoria, por lo que para resolver la dependencia cruzada se asumió un valor inicial de fundente igual a 0 para obtener un valor inicial de escoria, la cual se utilizó para obtener un valor de masa de fundente distinto a cero, el cual a su vez se usa para recalcular la masa de escoria, iterando hasta llegar a un valor de fundente constante.

Para la cantidad de CaO presente en la escoria, se escogió mantener una razón  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$  de 0.5. Así, el cálculo de la masa de fundente a agregar es el siguiente (Ecuación 4.3):

$$M_{fundente} = 0.5 \times M_{\text{Fe}}^{escoria} - M_{\text{SiO}_2}^{escoria} \quad [4.3]$$

Finalmente, el requisito para la composición de la mata es que cumpla con las características del metal blanco luego de acabado el escoriado: un contenido de hierro cercano a 1%, siendo el resto predominantemente cobre y azufre. Dado que el material de alimentación cumple esta condición, no se hace un cálculo para regular la composición. Así, finalmente, la cantidad de cada especie agregada se entrega en la Tabla 4.8. De acuerdo a lo calculado, el total de alimentación para la prueba 1 (caso base) es de 212.2 gramos. Para este total, en la prueba 2 se alimentan 11.17 gramos de metal proveniente del experimento 1; en la prueba 3 se alimentan 23.58 gramos; y en la prueba 4, se alimentan 37.45 gramos de metal.

**Crisoles** Para las pruebas se utilizarán crisoles compuestos de alúmina recristalizada. Se usarán 4 en total, uno para cada una de las pruebas, y cada uno tiene dimensiones distintas (Tabla 4.9). El crisol 1 será utilizado para la prueba 1, el crisol 2 para la prueba 2, y así sucesivamente.



Tabla 4.8: Cantidad base alimentada a las pruebas de equilibrio termodinámico.

Material	Cantidad [g]
Mata de cobre	125
Escoria	82.2
Fundente	5

Tabla 4.9: Dimensiones de crisoles de alúmina utilizados para las pruebas de equilibrio.

Parámetro	Crisol 1	Crisol 2	Crisol 3	Crisol 4
Diámetro exterior [cm]	5.1	5.1	5.1	5.1
Diámetro interior [cm]	4.4	4.4	4.2	4.35
Profundidad [cm]	15.1	14.9	14.9	14.9
Volumen [cm <sup>3</sup> ]	918.4	906.2	825.7	885.8
Masa [g]	305.4	316.4	304.7	328.5
Espesor pared [mm]	3.1	3.2	3.9	3.6

Sólo una vez diseñados los experimentos, se procedió a realizar las pruebas de equilibrio termodinámico, cuyos resultados se presentan a continuación.

### 4.2.3. Prueba 1: Caso Base

En la primera prueba de equilibrio termodinámico realizada, se buscó fijar un caso base con el cual comparar los resultados de las pruebas al incorporar distintas cantidades de metal proveniente del experimento 1. Para esto, sólo se adicionó al crisol correspondiente metal blanco y escoria de conversión, además de una pequeña cantidad de fundente (sílice) para alcanzar la composición de escoria formada deseada. La prueba transcurrió durante 8 horas, tras lo cual el crisol fue retirado del horno y enfriado rápidamente mediante quenching. Luego de esto la muestra fue secada en estufa a 70°C toda la noche, pesada y fotografiada, tras lo cual se abrió el crisol y se recolectó el material resultante. La prueba formó dos fases distintas (Figura 4.12), aunque ligeramente mezcladas entre sí. Esto debido a gases que escapan de la fase de metal blanco durante el enfriamiento y juntan escoria y mata al momento de solidificarse. Se formó una fase de metal blanco en la zona inferior del crisol, y una fase de escoria sobre ésta.

Luego de enfriadas, ambas fases fueron separadas y pulverizadas para ser sometidas a análisis. Antes de la reducción de tamaño, se guardó un fragmento entero para análisis microscópico.



Figura 4.12: Muestra de fases de escoria (derecha) y metal blanco (izquierda) de la prueba 1.

### **Fluorescencia de Rayos X (XRF)**

Se sometió a análisis elemental por fluorescencia de rayos X tanto al metal blanco como a la escoria formada durante esta prueba. Se presentan los valores obtenidos para los elementos más relevantes en la Tabla 4.10, mientras que el resultado de todos los elementos se encuentra en el Anexo B.

### **Análisis microscópico**

Se efectuó análisis microscópico sobre la mata y la escoria resultantes del experimento, para reconocimiento de especies. Se ofrece un análisis sobre la muestra en general, y microfotografías estudiadas en detalle para la mata (Figuras 4.13 y 4.14) y para la escoria (Figuras 4.15 y 4.16). Más microfotografías sobre esta muestra se encuentran en el Anexo C.

Para la mata, la especie predominante fue un metal blanco de color celeste blanquecino, con pequeñas inclusiones de cobre metálico de forma semiesférica y como vetillas, de distintas granulometrías, a lo largo de toda la muestra. Presenta además pequeñas inclusiones de magnetita en la calcosina y también en algunas partículas de cobre metálico. Existen aglomeraciones de material no metálico, imposibles de distinguir con el método de análisis escogido. En el caso de la escoria, las especies predominantes fueron fayalita junto con espinela. La escoria posee inclusiones de metal blanco, las cuales a menudo se presentaron a su vez con inclusiones de vetillas de cobre metálico. Presentó inclusiones de magnetita primaria en grandes cantidades, y magnetita secundaria en menor medida.

En la Figura 4.13 se puede apreciar la matriz de metal blanco que conforma la muestra,

Tabla 4.10: Resultados XRF para mata y escoria de la prueba 1.

Elemento	Concentración [%]	
	Mata	Escoria
Cobre (Cu)	61.87	8.933
Azufre (S)	8.22	0.52
Hierro (Fe)	0.81	42.41
Silicio (Si)	0.36	6.365
Aluminio (Al)	0.18	0.98
Arsénico (As)	0.16	0.025
Antimonio (Sb)	0.05	0.079
Paladio (Pd)	0.02	0.016
Plomo (Pb)	0.01	0.39
Estaño (Sn)	0.01	0.011
Plata (Ag)	0.01	No Detectado
Oro (Au)	No Detectado	No Detectado
Platino (Pt)	No Detectado	No Detectado

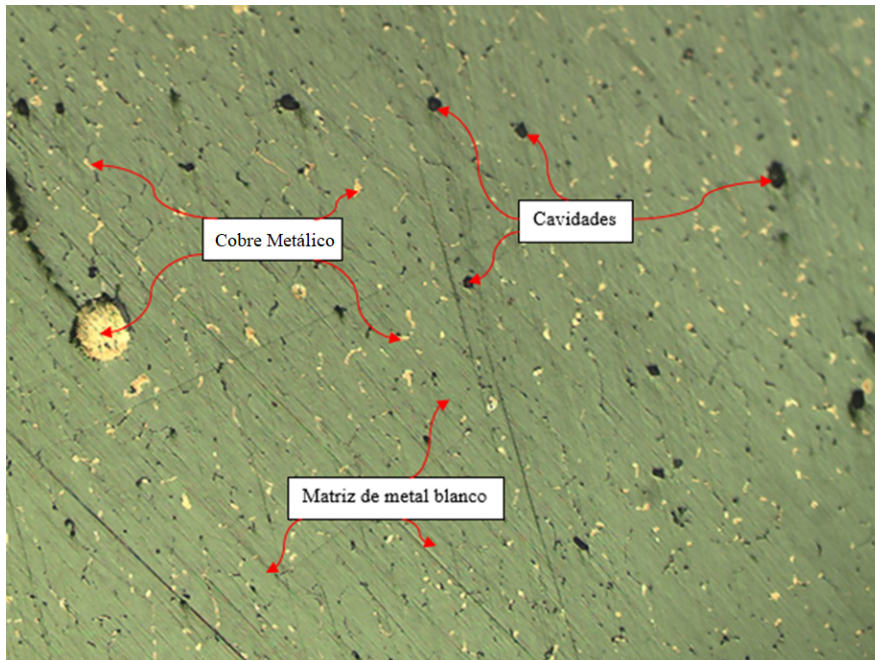


Figura 4.13: Microfotografía 1 del metal blanco formado en la prueba 1 del experimento 2 (aumento 10x).

viéndose que ocupa la gran mayoría de la misma. Se ve acompañada solamente de inclusiones de cobre nativo, que se presentan mayoritariamente diseminadas a lo largo de la matriz. Además se puede apreciar cavidades a lo largo de la muestra, cuyo contenido es indistinguible

a través de esta técnica.

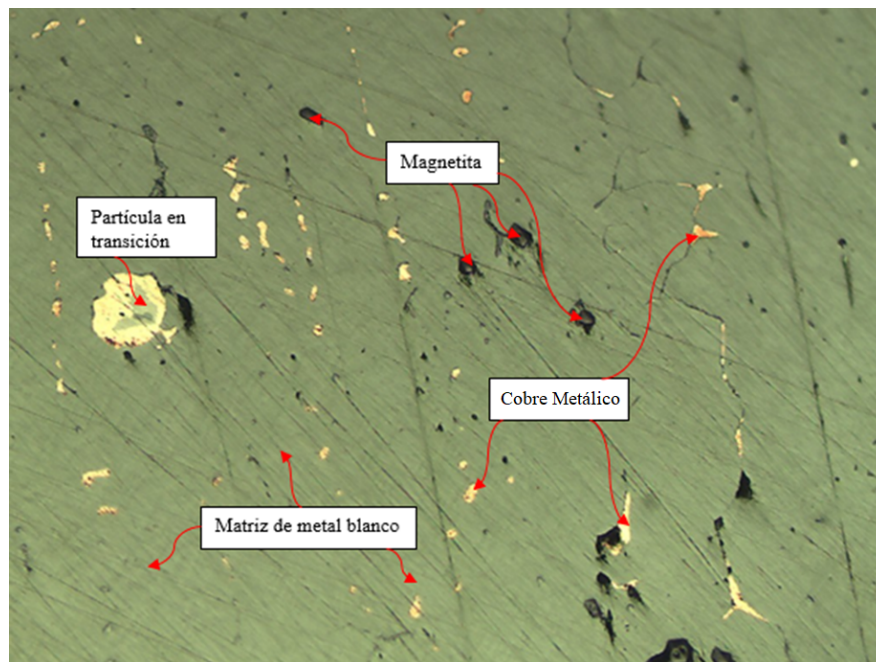


Figura 4.14: Microfotografía 2 del metal blanco formado en la prueba 1 del experimento 2 (aumento 20x).

En la Figura 4.14 se aprecia la matriz de metal blanco con las mismas características que en la ilustración anterior. Se observan numerosas inclusiones de cobre metálico en la muestra, mostrando algunas de ellas oxidación superficial por defectos del pulimento. Muchas partículas de este cobre se presentan alineadas, de lo que se deduce que estarían sedimentando en alguna dirección en el momento que la prueba terminó. Además se pueden ver pequeños cristales de magnetita, los cuales pueden haber provenido de la escoria y quedado atrapados en el metal blanco. Por último se aprecia una partícula de cobre que rodea un cristal de metal blanco, lo que sugiere que este último podría haber estado reaccionando a cobre metálico en el momento del fin de la prueba.

La Figura 4.15 muestra una matriz de escoria tipo fayalita con un gran número de inclusiones. Está acompañada de gran cantidad de cristales de magnetita primaria, y presenta dos grandes cristales de calcosina en ella, además de otros cristales más pequeños. Tanto la escoria como algunos cristales de calcosina están incluidos con partículas esféricas de cobre nativo. Se puede ver que el contenido de cobre en esta muestra es considerable, ya que muchas partículas han quedado atrapadas en la escoria, lo que puede deberse a la gran cantidad de magnetita que contiene, la cual favorece el atrapamiento mecánico de estas partículas.

En la Figura 4.16 se aprecia la misma matriz de escoria fayalítica que en la ilustración anterior. Al tener el doble de aumento que esta última es posible apreciar formaciones muy finas de magnetita secundaria, además de cristales de magnetita primaria de mucho mayor tamaño. Se aprecian también numerosas inclusiones esféricas de cobre metálico de diversos tamaños, habiendo un número mayor de partículas pequeñas. Esta imagen corrobora la idea de una alta cantidad de magnetita en la escoria, lo cual conlleva un alto atrapamiento mecánico de partículas de cobre, obteniendo así una escoria con un alto contenido de este metal.

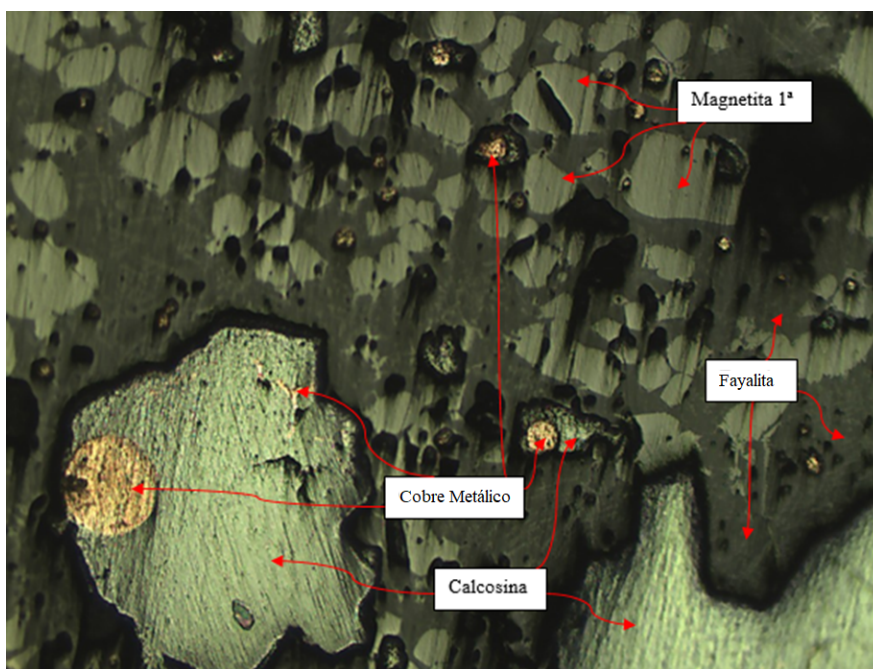


Figura 4.15: Microfotografía 1 de la escoria formada en la prueba 1 del experimento 2 (aumento 10x).

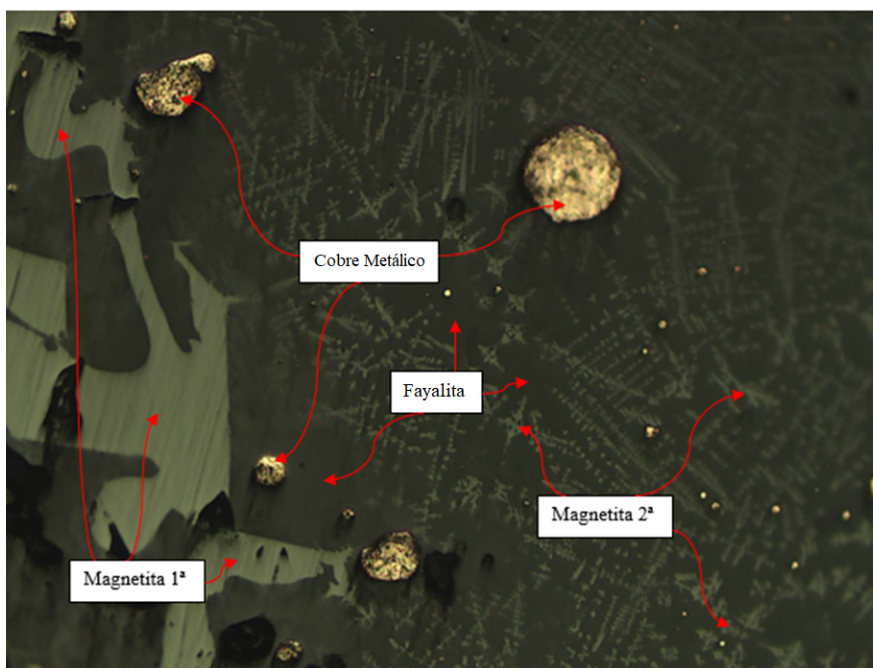


Figura 4.16: Microfotografía 2 de la escoria formada en la prueba 1 del experimento 2 (aumento 20x).

### Difracción de rayos X (XRD)

Se realizó difracción de rayos X tanto a la escoria como a la mata originadas de este experimento, para identificar las especies predominantes en éstas. Los resultados se presentan

en la Tabla 4.11 y en la Tabla 4.12.

Tabla 4.11: Resultados de XRD para la escoria generada en la prueba 1.

Fase	Fórmula	Contenido [%]
Piemontita	$\text{Ca}_2(\text{Al}_2\text{Mn})(\text{SiO}_4)_3(\text{OH})$	71
Magnesioferrita	$(\text{MgFe}_2)\text{O}_4$	9.6
Ferropericlasa	$\text{Fe}_{0.30}\text{Mg}_{0.70}\text{O}$	9
Cobre	Cu	3.59
Ferrosilita magnesiána	$(\text{Mg}_{0.25}\text{Fe}_{0.75})(\text{Ca}_{0.04}\text{Fe}_{0.96})(\text{SiO}_3)_2$	0.93
Delafosita	$\text{YCuO}_{2.5}$	0.49
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	0.162
Otros	-	5.6
Total	-	100.372

El análisis de esta escoria indica que la especie predominante es la piemontita, un silicato, además de distintos óxidos de hierro. Además, presenta aproximadamente un 4 % de cobre.

Tabla 4.12: Resultados de XRD para la mata de cobre generada en la prueba 1.

Fase	Fórmula	Contenido [%]
Calcosina	$\text{Cu}_2\text{S}$	48.2
Hierro hexagonal	Fe	24
Bunsenita	$\text{NiO}$	11
Otros	-	16.707
Total	-	99.907

Este análisis entrega una cantidad de calcosina y digenita (ambos sulfuros de cobre similares en fórmula química) de aproximadamente un 50 %, lo cual es bajo para una mata de cobre de conversión. Arroja también un contenido de hierro alto para el mismo material. Presenta además diversas especies conteniendo distintos elementos menores.

#### 4.2.4. Prueba 2: Enriquecimiento de 5 %

En la segunda prueba se alimentó al horno la misma cantidad de escoria y de metal blanco que en la primera, con la salvedad que se le agregó una cantidad de metal proveniente del botón metálico formado en el experimento 1 tal que correspondiera al 5 % de la alimentación total.

La prueba transcurrió durante el tiempo determinado (8 horas) a la temperatura de trabajo, tras lo cual la muestra fue retirada del horno y enfriada mediante quenching con agua, para después ser secada en estufa a 70°C toda la noche. Luego de secada, la muestra fue

pesada y fotografiada y separada del crisol que la acompañaba. Se obtuvieron dos fases, una escoria de cobre y un metal blanco, como en la prueba anterior. Sin embargo, también apareció una tercera fase: un botón metálico de color amarillo pálido adherido al fondo del crisol y dentro del metal blanco (Figura 4.17). La aparición de esta fase extra no fue planificada durante el diseño del experimento, pero aun así debió ser pesada, fotografiada y sometida a análisis junto a la escoria y al metal blanco formados. El botón metálico formado pesó 5.9 gramos. Estos últimos fueron separados y pulverizados; sin embargo, el botón metálico no pudo ser pulverizado por ser un metal maleable, por lo que no pudo ser sometido a difracción de rayos X (XRD).



Figura 4.17: Muestra de metal blanco (pedazos) con botón formado(inserto), pertenecientes a la prueba 2.

### **Fluorescencia de Rayos X (XRF)**

Se realizó fluorescencia de rayos X a la escoria y al metal blanco, pulverizados a malla 200, y del botón metálico, virutado, para conocer su composición elemental. Los resultados para los elementos de interés se presentan en la Tabla 4.13, mientras que el análisis por completo se puede encontrar en el Anexo B.

### **Análisis microscópico**

Se efectuó análisis microscópico a la escoria, al metal blanco y al botón formado en esta prueba, con el fin de realizar un reconocimiento de las especies presentes en cada fase. Se

Tabla 4.13: Resultados XRF para mata, escoria y botón de la prueba 2.

Elemento	Concentración [%]		
	Mata	Escoria	Botón
Cobre (Cu)	62.78	8.09	75.58
Azufre (S)	8.1707	0.4642	0.804
Hierro (Fe)	0.411	35.917	0.013
Silicio (Si)	0.333	7.55	0.239
Aluminio (Al)	0.188	1.307	0.23
Arsénico (As)	0.1832	0.0463	1.028
Estaño (Sn)	0.0652	0.4432	0.7506
Antimonio (Sb)	0.0516	0.1258	0.527
Paladio (Pd)	0.0228	0.012	0.0357
Plata (Ag)	0.0179	No Detectado	0.0431
Plomo (Pb)	0.0145	0.6906	0.0383
Oro (Au)	No Detectado	No Detectado	0.0512
Platino (Pt)	No Detectado	No Detectado	No Detectado

presenta un análisis sobre las muestras en general, además de análisis detallado de microfotografías de la mata (Figuras 4.18 y 4.19), la escoria (Figuras 4.20 y 4.21) y del botón metálico (Figuras 4.22 y 4.22). Microfotografías adicionales de esta muestra se presentan en el Anexo C.

En el caso de la mata, el material predominante estudiado fue metal blanco. Se hallaron numerosas inclusiones de cobre metálico, en forma semiesférica y en forma de vetillas. Se encontraron pocas inclusiones de escoria tipo fayalita. Para la escoria, se encontró escoria tipo fayalita y espinela como componentes principales. Se hallaron cristales de magnetita primaria, y gran cantidad de magnetita secundaria acompañando casi toda la muestra. Se hallaron inclusiones de cobre metálico, en forma de esferas de tamaño muy pequeño (de pocos micrones de diámetro). Además, se hallaron inclusiones de eje tipo calcosina y de metal blanco de gran tamaño a lo largo de la muestra. El botón metálico formado en esta prueba arrojó como material constituyente un metal de cobre que no llega a ser metálico, sino que tiene una ley menor a 99.99% por incluir otros metales en aleación. Presenta inclusiones de partículas esféricas de distintos tamaños de distintos óxidos de cobre a lo largo de toda la muestra; entre las posibles especies detectadas se encuentran la delafosita ( $\text{CuFeO}_2$ ), la cuproespinela ( $\text{CuFe}_2\text{O}_4$ ) y la tenorita ( $\text{CuO}$ ). Además, se observa en uno de los bordes una franja con cobre metálico como material constituyente, para pasar gradualmente a la aleación de cobre.

La Figura 4.18 muestra una matriz de metal blanco con numerosas cavidades, producto del escape rápido de gases durante el enfriamiento por quenching. Además se aprecian numerosas inclusiones de cobre metálico esféricas, de distintos tamaños, e inclusiones del mismo metal más pequeñas diseminadas por la matriz. Dado que no se observa otra especie en esta imagen, se puede concluir que tiene un alto contenido de cobre, tanto en la matriz como en partículas



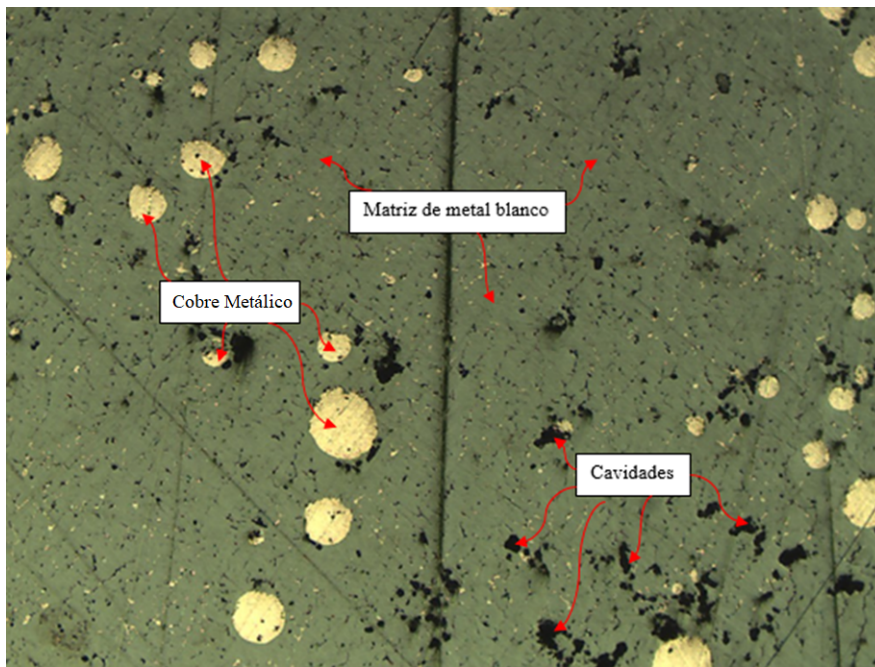


Figura 4.18: Microfotografía 1 del metal blanco formado en la prueba 2 del experimento 2 (aumento 10x).

atrapadas en ésta.

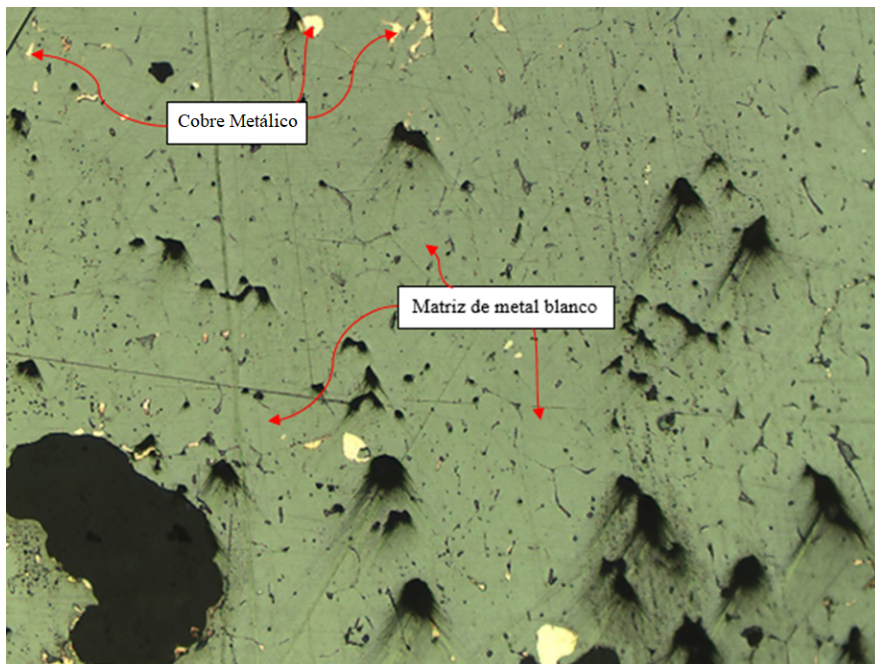


Figura 4.19: Microfotografía 2 del metal blanco formado en la prueba 2 del experimento 2 (aumento 10x).

En la Figura 4.19 se aprecia la misma matriz de metal blanco que en la ilustración anterior, así como el mismo tipo de cavidades. Se pueden ver inclusiones de cobre metálico, aunque en menor medida que en la Figura 4.18.

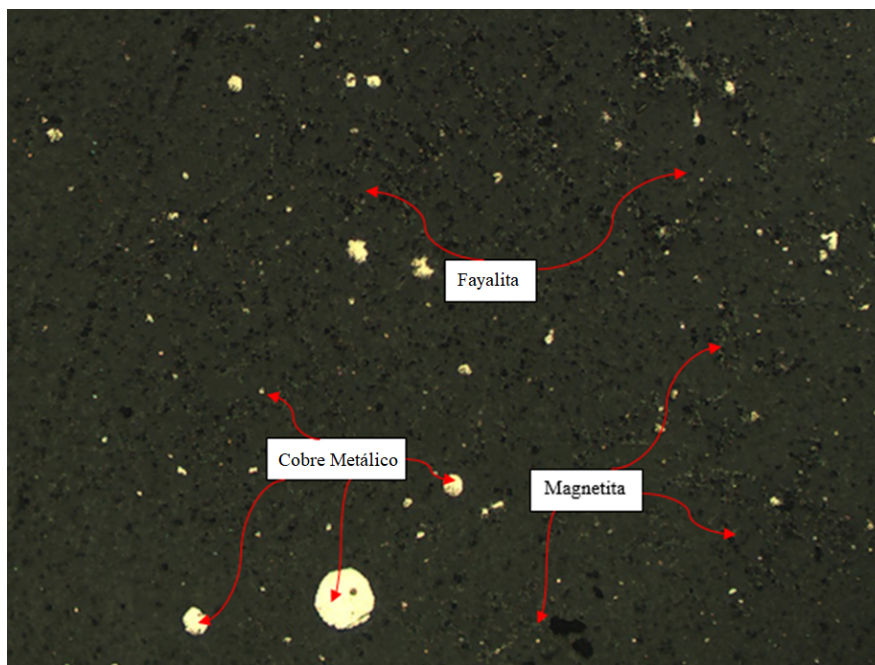


Figura 4.20: Microfotografía 1 de la escoria formada en la prueba 2 del experimento 2 (aumento 10x).

En la Figura 4.20 se muestra una matriz de escoria fayalítica con inclusiones de magnetita y muchas cavidades muy pequeñas, lo que hace al óxido de hierro difícil de distinguir de la escoria. También presenta partículas de cobre nativo de distintos tamaños, siendo más abundantes las partículas más pequeñas. Esto sugiere que esta escoria presenta un grado alto de atrapamiento mecánico, debido a su viscosidad y a su cantidad de magnetita.

La Figura 4.21 muestra la matriz de escoria fayalítica con inclusiones de magnetita, y muchas partículas de cobre metálico de bajo tamaño. Además, presenta una gran partícula de calcosina pegada a una de cobre nativo, rodeadas ambas de magnetita. Esta partícula no fue capaz de sedimentar hacia la fase de metal blanco, quedando atrapada en la escoria. Esto vuelve a sugerir una condición alta de atrapamiento de partículas de cobre de parte de esta escoria, con el consiguiente aumento en su ley de este metal.

En la Figura 4.22 se ve el botón metálico, cuya especie predominante es la matriz de cobre combinado con otros metales, formando una aleación cuya composición no es posible determinar mediante esta técnica. Presenta, adicionalmente, partículas grises correspondientes a óxidos de cobre no identificados. Esta muestra guarda gran similitud con el botón metálico formado en el Experimento 1, tanto en la matriz como en las partículas grises que contiene.

En la Figura 4.23 se pueden apreciar los mismos elementos que en la ilustración anterior: una matriz amarilla latón de aleación de cobre, y partículas de óxidos de cobre. En este caso es posible distinguir dos tipos distintos de óxidos grises; sin embargo, su composición no puede ser determinada con esta técnica.

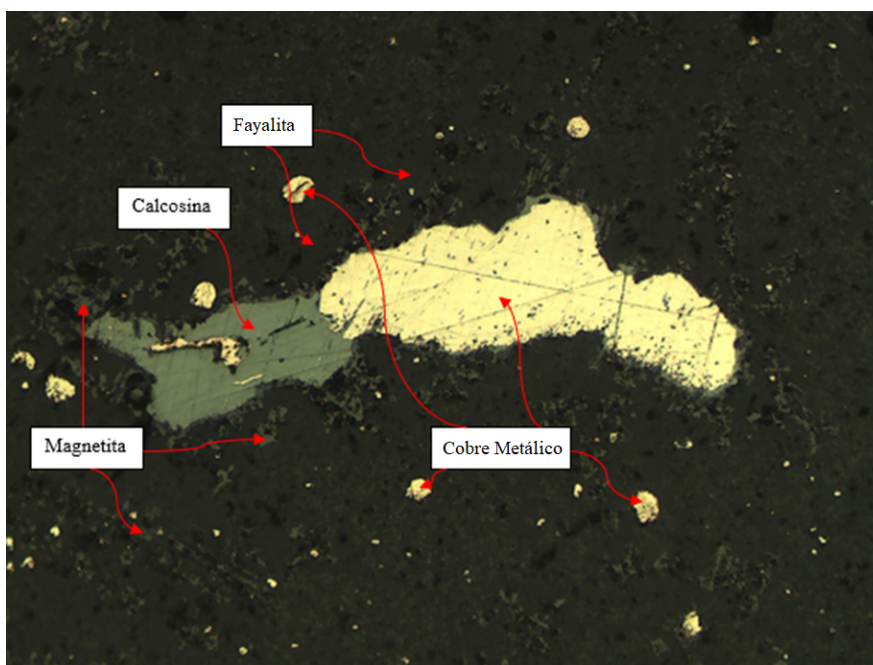


Figura 4.21: Microfotografía 2 de la escoria formada en la prueba 2 del experimento 2 (aumento 20x).

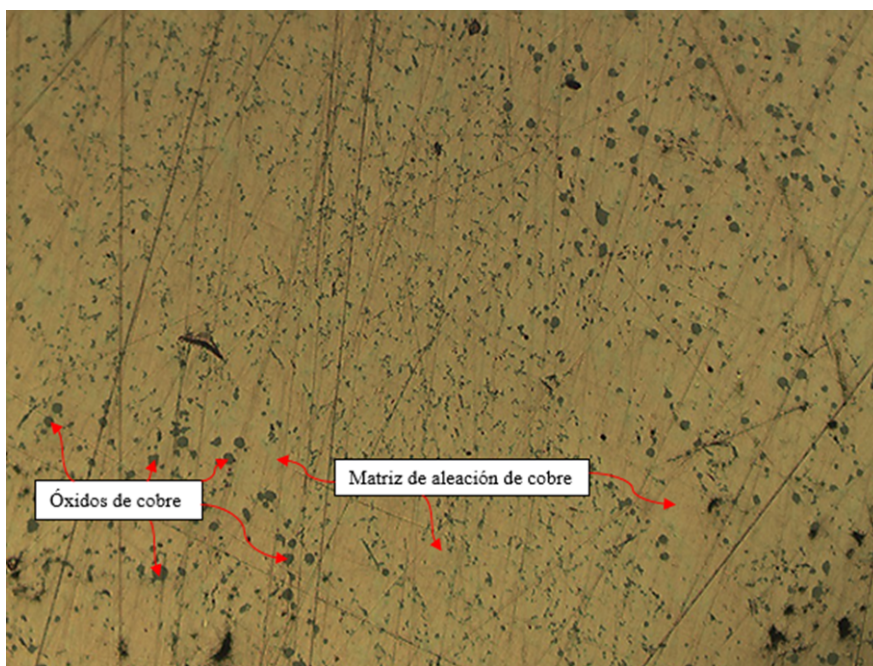


Figura 4.22: Microfotografía 1 del botón metálico formado en la prueba 2 del experimento 2 (aumento 10x).

### Difracción de rayos X (XRD)

Se realizó XRD a las muestras de escoria y mata de cobre, para determinar las especies presentes en ellas. Las especies halladas en la escoria se muestran en la Tabla 4.14, y las

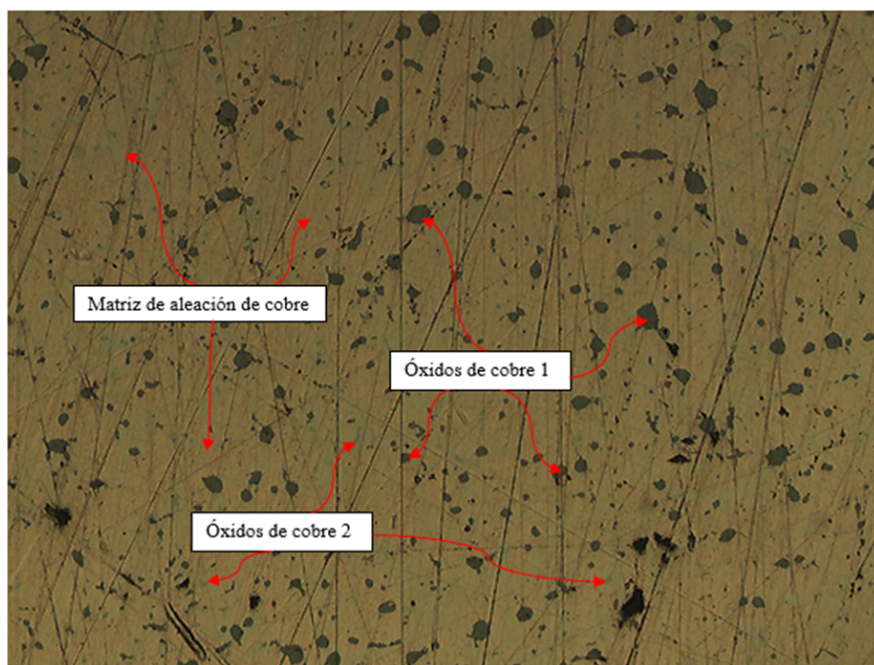


Figura 4.23: Microfotografía 2 del botón metálico formado en la prueba 2 del experimento 2 (aumento 20x).

encontradas en la mata se presentan en la Tabla 4.15.

Tabla 4.14: Resultados de XRD para la escoria generada en la prueba 2.

Fase	Fórmula	Contenido [%]
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	38
Melanita	$\text{Ca}_3\text{Fe}_2(\text{Si}_{1.58}\text{Ti}_{1.42}\text{O}_{12})$	31
Fayalita magnesiana	$\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{1.10}\text{Mn}_{0.15}\text{SiO}_4$	14.1
Cobre	Cu	7.2
Ferropericlasa	$\text{Fe}_{0.20}\text{Mg}_{0.80}\text{O}$	6
Titanomagnetita	$\text{Fe}_{2.75}\text{Ti}_{0.25}\text{O}_4$	4.2
Total	-	100.5

Este análisis indica que la muestra de escoria estudiada tendría aproximadamente un 50 % de distintos óxidos de hierro, con predominancia de magnetita, y un 40 % de silicatos, con un 15 % de fayalita. También arroja un 7.2 % de cobre, un valor dentro de lo normal para este tipo de escorias.

Se ve que en este caso, el análisis arroja un contenido de calcosina y digenita de más de 75 %, lo que sumado al resto del cobre hallado correspondería a una ley de cobre mayor a 60 %. Se encontró magnetita en pequeñas cantidades. Llama la atención además la gran cantidad de cromo detectada en este análisis.

Tabla 4.15: Resultados de XRD para la mata de cobre generada en la prueba 2.

Fase	Fórmula	Contenido [%]
Calcosina	Cu <sub>2</sub> S	76.4
Tongbaita	Cr <sub>3</sub> C <sub>2</sub>	16
Magnetita	Fe <sub>3</sub> O <sub>4</sub>	2.3
Zhanghengita	CuZn	2.2
Otros	-	3.09
Total	-	96.9

#### 4.2.5. Prueba 3: Enriquecimiento de 10 %

Esta prueba fue realizada utilizando la misma cantidad de mata, escoria y fundente que en las pruebas anteriores, con la diferencia que se añadió metal proveniente del botón metálico formado con la chatarra de placas de modo de representar el 10 % de la alimentación total al crisol.

La prueba transcurrió por 8 horas a una temperatura de 1250°C con normalidad, y al finalizar se realizó un enfriamiento rápido quenching al crisol contenedor del material de la prueba. Luego fue secado toda la noche, pesado y fotografiado antes de proceder a la ruptura del crisol. Se formaron dos fases, una de escoria y otra de metal blanco, presentando una separación mayor que en las dos pruebas anteriores. Además, se formó un botón metálico al fondo del metal blanco, al igual que en la prueba anterior; con la diferencia que el tamaño del botón formado en ésta fue superior, extendiéndose por el fondo del crisol (Figura 4.24) y pesando 18.9 gramos. Estas tres fases debieron ser sometidas a análisis para poder determinar lo ocurrido durante la prueba termodinámica. Para esto, las dos primeras especies fueron reducidas de tamaño a malla 200, para ser sometidas a todos los análisis posibles. Sin embargo, el botón metálico no pudo ser pulverizado por su carácter maleable, por lo que se imposibilita la realización de análisis XRD.

#### Fluorescencia de Rayos X (XRF)

Al igual que en la prueba 2, además de realizar fluorescencia de rayos X (XRF) sobre la escoria y el metal blanco obtenidos también se debió efectuar sobre el botón metálico formado, para conocer su composición y determinar qué cantidad de metales valiosos e impurezas retuvo. Los resultados obtenidos para los elementos de interés se presentan en la Tabla 4.16, mientras que el detalle de todos los elementos analizados se encuentra en el Anexo B.

#### Análisis microscópico

Con el objetivo de poder reconocer las especies presentes en cada una de las fases recuperadas de esta prueba, se prepararon briquetas con fragmentos de cada de ellas con el objetivo de



Figura 4.24: Muestra de metal blanco con botón metálico (inserto), formados en la prueba 3.

someterlas a análisis microscópico. Se ofrece una descripción general de toda la muestra para cada fase, además de análisis detallado de microfotografías obtenidas de cada una de ellas. Se presentan microfotografías para la mata (Figuras 4.25 y 4.26), para la escoria (Figuras 4.27, 4.28 y ??) y para el botón metálico (Figuras 4.30 y 4.31). El resto de las microfotografías tomadas de esta muestra se presentan en el Anexo C.

La mata presenta como especie predominante metal blanco, con inclusiones de cobre metálico ( $\text{Cu}^0$ ) en forma de semiesferas y de vetillas. También presenta pequeñas inclusiones de magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ) secundaria, no encontrándose a su vez magnetita primaria.

La escoria presenta como especie predominante fayalita y espinela. Se observaron numerosas inclusiones minúsculas de cobre metálico en forma esférica. Se advirtió la presencia de grandes inclusiones de eje tipo calcosina ( $\text{Cu}_2\text{S}$ ), incluidas a su vez por cobre metálico. Se observan sectores con grandes tramas de magnetita secundaria en forma de filamentos. Se observó también magnetita primaria en transición a magnetita secundaria. Existe una zona donde se encontró mayor cantidad de magnetita secundaria y de cobre metálico.

El análisis microscópico del botón metálico arrojó como especie predominante una fase metálica rica en cobre, pero con menor grado que el cobre metálico, debido a la presencia de otros metales en aleación. Se observa una franja de cobre metálico al borde de la muestra, y numerosas intrusiones de óxidos de cobre a lo largo de toda la muestra.

En la Figura 4.25 se observa una matriz de metal blanco acompañada de inclusiones de cobre nativo y de cristales de magnetita. Las inclusiones se presentan en baja cantidad, predominando en esta muestra la matriz de sulfuro de cobre.

Tabla 4.16: Resultados XRF para mata, escoria y botón de la prueba 3.

Elemento	Concentración [%]		
	Mata	Escoria	Botón
Cobre (Cu)	60.95	4.58	71.33
Azufre (S)	8.6233	0.3499	1.4095
Hierro (Fe)	0.451	39.26	0.145
Silicio (Si)	0.262	6.933	0.194
Aluminio (Al)	0.216	1.727	0.208
Estaño (Sn)	0.1326	0.4165	3.0262
Arsénico (As)	0.1323	0.0483	0.541
Plomo (Pb)	0.1036	0.7488	0.2645
Antimonio (Sb)	0.0438	0.1093	0.3242
Paladio (Pd)	0.0217	0.0122	0.0272
Plata (Ag)	0.019	No Detectado	0.0428
Oro (Au)	No Detectado	No Detectado	0.0409
Platino (Pt)	No Detectado	No Detectado	No Detectado

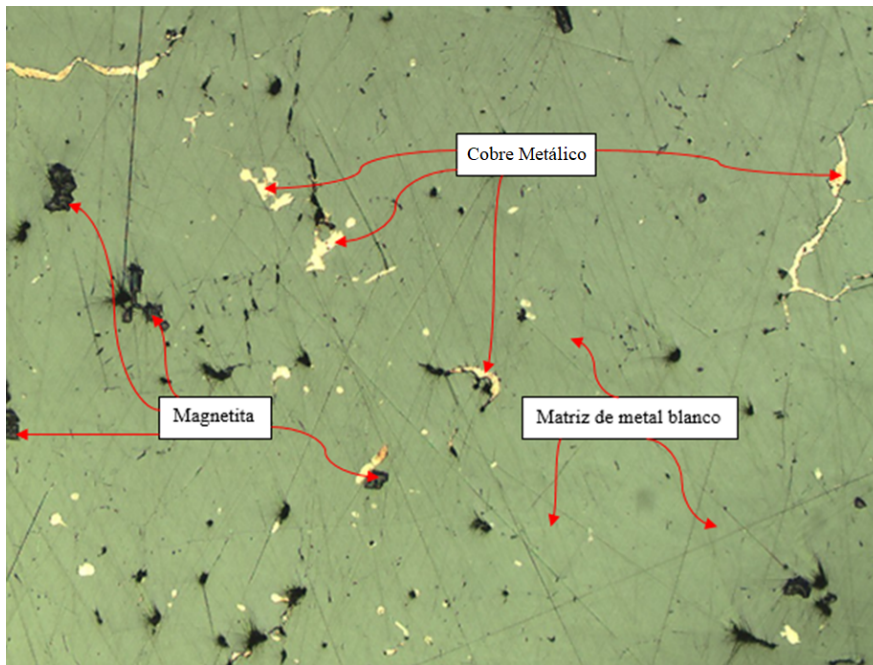


Figura 4.25: Microfotografía 1 del metal blanco formado en la prueba 3 del experimento 2 (aumento 10x).

La Figura 4.26 presenta una matriz de metal blanco, con pequeños cristales de magnetita e inclusiones de cobre nativo amorfo de mayor tamaño que en la imagen anterior. En este caso, la magnetita sigue siendo minoritaria pero el cobre metálico representa una fracción mayor

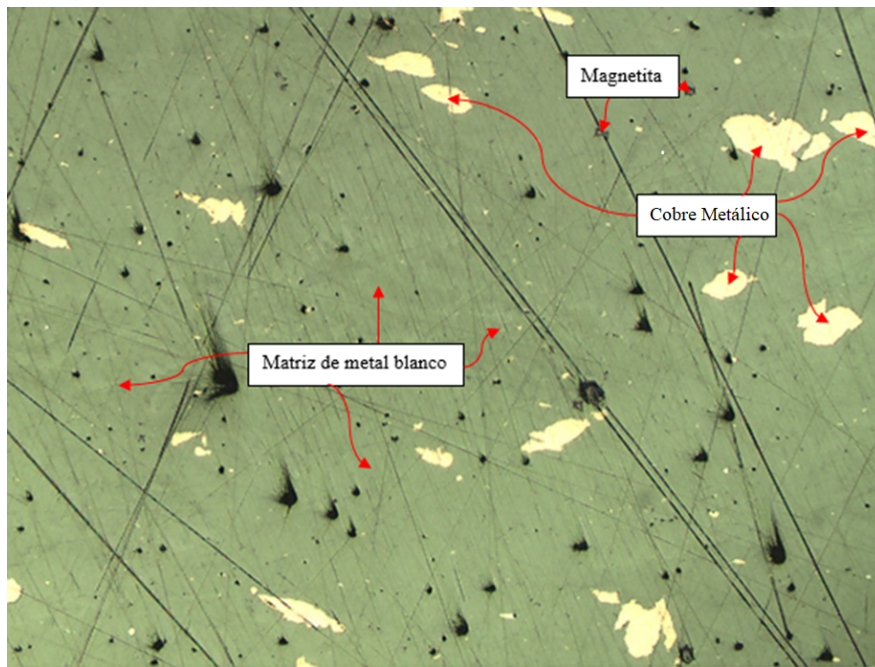


Figura 4.26: Microfotografía 2 del metal blanco formado en la prueba 3 del experimento 2 (aumento 10x).

de la muestra con respecto a la matriz. Esto implica que la estimación de la ley del metal rojo para esta fase sería ligeramente mayor que al considerar el caso anterior. Sin embargo, la matriz de metal blanco sigue siendo predominante en esta muestra.

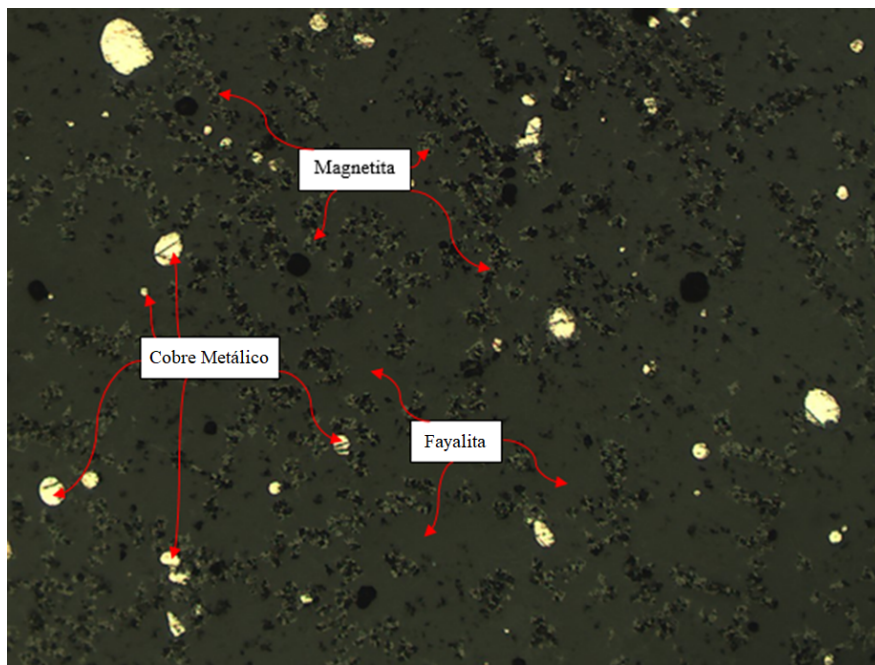


Figura 4.27: Microfotografía 1 de la escoria formada en la prueba 3 del experimento 2 (aumento 10x).

La Figura 4.27 muestra una matriz de escoria fayalítica, con inclusiones de magnetita



distribuida en filamentos y numerosas partículas de cobre semiesféricas en ella. A pesar de que esta escoria se aprecia más uniforme y predominante que la formada en la prueba 2, aún presenta un contenido alto de cobre atrapado mecánicamente.

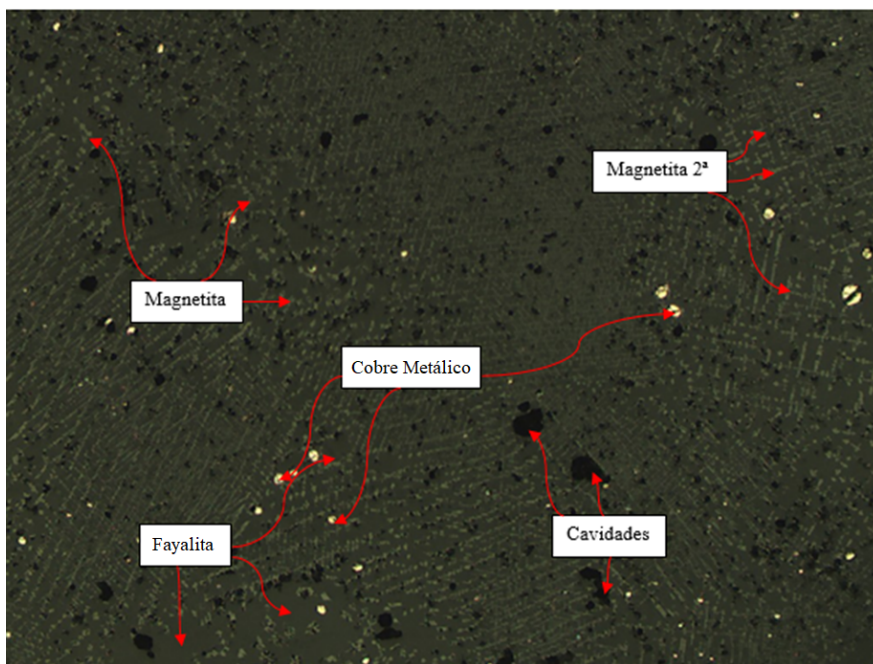


Figura 4.28: Microfotografía 2 de la escoria formada en la prueba 3 del experimento 2 (aumento 10x).

En la 4.28 se puede apreciar una matriz de escoria fayalítica, incluida por una gran cantidad de magnetita secundaria distribuida en filamentos a través de toda el área de la muestra fotografiada. Se observan partículas de cobre nativo, esféricas, a través de la muestra. Éstas presentan menor tamaño a las partículas encontradas en la Figura 4.27. Debido a la diferencia del tipo de magnetita presente en ambas ilustraciones se puede deducir que se formó un perfil de temperaturas dentro del área de la escoria al interior del crisol; y que el efecto de estos distintos tipos de óxidos de hierro se puede apreciar en la diferencia de tamaño de las partículas de cobre, teniendo la zona con magnetita primaria una capacidad de atrapamiento mayor.

En la Figura 4.29 se aprecia una matriz de escoria fayalítica, con inclusiones de magnetita y de partículas de cobre metálico. La más grande de estas presenta tenorita en sus bordes, presumiéndose que dicha partícula inició un proceso de oxidación que no concluyó al término de la prueba.

En la Figura 4.30 se puede ver una matriz metálica amarillo latón, correspondiente a una aleación de cobre de composición no determinada, y una gran cantidad de inclusiones de óxidos de cobre en ella. Se pueden distinguir dos tipos de éstos: los primeros son de un color gris oscuro y se presentan en forma esférica y también diseminados alrededor de estas esferas; y un segundo tipo, de color gris verdoso muy claro, casi imperceptible. Ninguna de estas especies pueden ser identificadas mediante esta técnica, pudiendo concluir solamente la predominancia del cobre en esta fase.

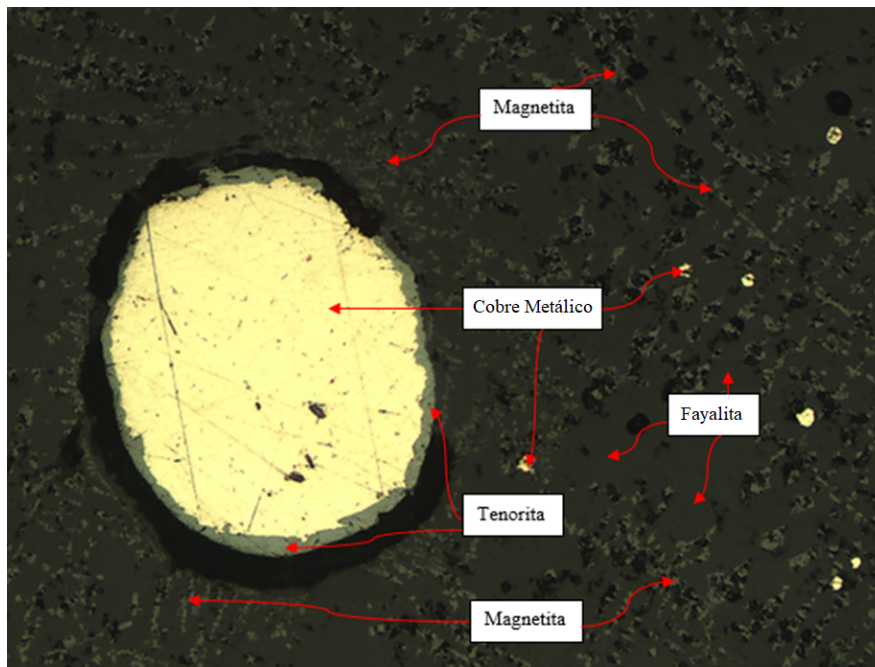


Figura 4.29: Microfotografía 3 de la escoria formada en la prueba 3 del experimento 2 (aumento 20x).

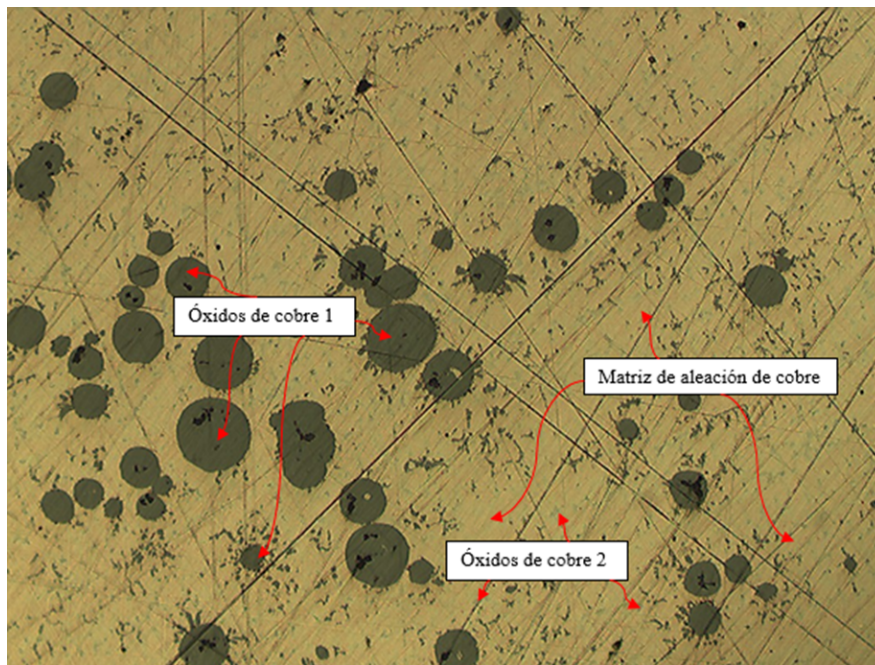


Figura 4.30: Microfotografía 1 del botón metálico formado en la prueba 3 del experimento 2 (aumento 10x).

En la Figura 4.31 se muestra una microfotografía con mayor aumento que en la imagen anterior. En esta se observa la misma matriz amarillo latón que en los botones anteriores, junto con los óxidos de cobre grises oscuro presentando la misma forma que en la ilustración anterior. Sin embargo, el mayor aumento permite apreciar de manera más clara que en el

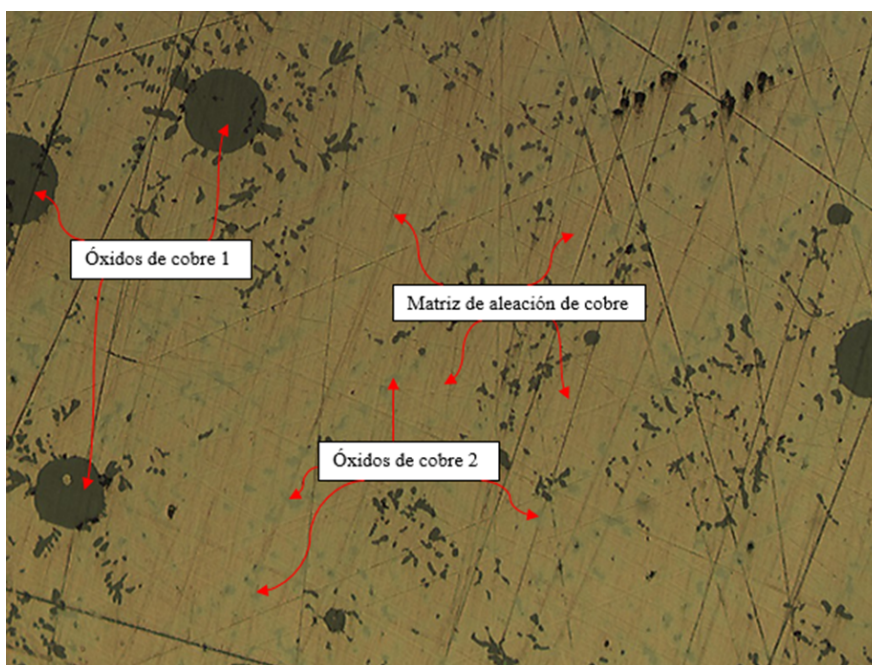


Figura 4.31: Microfotografía 2 del botón metálico formado en la prueba 3 del experimento 2 (aumento 20x).

caso anterior el segundo tipo de óxido de cobre presente en la muestra: cristales verdosos con un halo alrededor de ellos. Se presentan en menor cantidad que el primer óxido de cobre, pero en mayor proporción a la muestra anterior.

### Difracción de rayos X (XRD)

Se realizó XRD a las muestras de escoria y metal blanco, para determinar especies presentes en ellas. Las especies halladas en la escoria se presentan en la Tabla 4.17, y las encontradas en la mata se presentan en la Tabla 4.18.

Tabla 4.17: Resultados de XRD para la escoria generada en la prueba 3.

Fase	Fórmula	Contenido [%]
Magnetita	$\text{Fe}_3\text{O}_4$	33.2
Triflita-fayalita	$(\text{Li}_{0.29}\text{Fe}_{1.71})((\text{PO}_4)_{0.29}(\text{SiO}_4)_{0.71})$	27.1
Fayalita magnesiana	$\text{Mg}_{0.75}\text{Fe}_{1.10}\text{Mn}_{0.15}\text{SiO}_4$	15.1
Zhanghengita	$\text{CuZn}$	7.7
Espinela-(Li,Fe)	$\text{Li}_{0.5}\text{Fe}_{1.5}\text{FeO}_4$	2.6
Otros	-	14.39
Total	-	100.09

Se aprecia que en esta muestra el contenido de magnetita es aproximadamente de 33%,

siendo otro 40 % aproximadamente fayalita y espinela. El análisis indica un contenido de cobre de aproximadamente 3.7 % de cobre, junto con otros elementos menores.

Tabla 4.18: Resultados de XRD para la mata de cobre generada en la prueba 3.

Fase	Fórmula	Contenido [%]
Calcosina	Cu <sub>2</sub> S	66
Forsterita	Mg <sub>2</sub> SiO <sub>4</sub>	7
Otros	-	27.5
Total	-	100.5

De este análisis se puede apreciar que la única especie de cobre presente en esta mata es la calcosina, que con un contenido de 66 % arroja una ley de cobre de aproximadamente 53 %, algo bajo para ser el producto de la primera fase de la conversión de cobre. También se aprecia un alto contenido de especies contenedoras de hierro, lo cual es anómalo considerando que a estas alturas la mata debería tener aproximadamente un 1 % de este elemento o menos. Llama la atención la presencia de elementos como el titanio, el estroncio y el telurio, que podrían aumentar el valor económico de este material.

#### 4.2.6. Prueba 4: Enriquecimiento de 15 %

La cuarta y última prueba se llevó a cabo con normalidad, transcurriendo por 8 horas a una temperatura de 1250°C y en una atmósfera neutra. Al finalizar la prueba, el crisol fue retirado del horno y enfriado mediante *quenching* inmediatamente después. Luego, el crisol con la muestra fue secado en estufa a 70°C toda la noche, fotografiado y pesado antes de romper el crisol y recuperar el material originado.

Se recuperaron dos fases, una de escoria y otra de metal blanco, exhibiendo una separación de fases que hizo muy fácil recuperar cada material por separado. Nuevamente, la fase de metal blanco mostró un botón metálico en su fondo (Figura 4.32), cuya masa fue de 34.7 gramos. Los materiales obtenidos fueron separados, la escoria y el metal blanco pulverizados y el botón metálico virutado, y fueron sometidos a análisis.

#### Fluorescencia de Rayos X (XRF)

Se realizó fluorescencia de rayos X a las tres fases recuperadas, con el objetivo de conocer sus composiciones elementales y pudiendo conocer así la distribución de elementos preciosos e impurezas entre ellas. Los resultados para los elementos más interesantes se presentan en la Tabla 4.19, mientras que la totalidad de los datos obtenidos se presenta en el Anexo B.



Figura 4.32: Fase de metal blanco (izquierda) junto a botón metálico (derecha) formados en la prueba 4.

### Análisis microscópico

Se realizó análisis microscópico a las tres fases obtenidas en esta prueba, con el fin de efectuar un reconocimiento de especies presentes en ellas. Se presenta un análisis general de cada fase de la muestra, y microfotografías estudiadas en detalle de la mata (Figuras 4.33, 4.34 y 4.35), de la escoria (Figuras 4.36, 4.37 y 4.38) y del botón metálico (Figuras 4.39 y 4.40). El resto de las microfotografías de esta muestra se presentan en el Anexo C.

Para la mata, la especie predominante fue metal blanco. Se encontró una gran cantidad de cobre metálico, incluido en el metal blanco en forma de esferas de variada granulometría y también como partículas amorfas. Algunas de las gotas más grandes de cobre metálico mostraron inclusiones de tenorita. Se observó la presencia de cristales de magnetita, estando muy agrietada. También se hallaron inclusiones de eje tipo calcopirita/bornita y tipo calcopirita, encontrándose incluso partículas de este tipo en transición a cobre metálico.

En el caso de la escoria, la especie predominante fue fayalita y espinela. Se observa una presencia baja de cristales de magnetita primaria, y una gran cantidad de cristales de magnetita secundaria, presentándose a lo largo de toda la muestra. También se encontraron inclusiones de cobre metálico en forma semiesférica, de un tamaño muy pequeño (unos pocos micrones). Por último, presentó inclusiones de metal blanco de gran tamaño, incluidos a su vez de partículas semiesféricas de cobre metálico.

El botón presentó como especie predominante una aleación de cobre incluida de partículas de óxidos de cobre.

La Figura 4.33 muestra una matriz de metal blanco, con inclusiones de cobre nativo y pequeñas partículas de magnetita en ella. La proporción entre cobre nativo y metal blanco

Tabla 4.19: Resultados XRF para mata, escoria y botón de la prueba 4.

Elemento	Concentración [%]		
	Mata	Escoria	Botón
Cobre (Cu)	61.55	3.4	69.61
Azufre (S)	8.8133	0.3419	1.7061
Hierro (Fe)	0.441	40.463	0.406
Plomo (Pb)	0.2049	0.7309	0.5317
Silicio (Si)	0.202	6.623	0.182
Aluminio (Al)	0.168	1.617	0.221
Estaño (Sn)	0.1364	0.4078	3.1307
Arsénico (As)	0.0977	0.039	0.3989
Antimonio (Sb)	0.0258	0.1228	0.2386
Paladio (Pd)	0.0218	0.0123	0.0254
Plata (Ag)	0.0214	No Detectado	0.0462
Oro (Au)	No Detectado	No Detectado	0.0293
Platino (Pt)	No Detectado	No Detectado	No Detectado

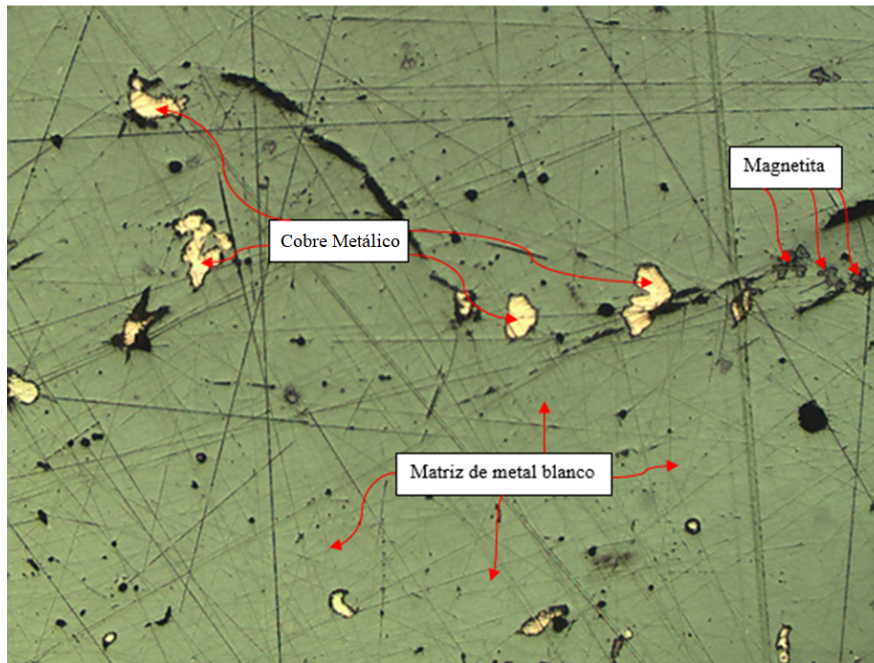


Figura 4.33: Microfotografía 1 del metal blanco formado en la prueba 4 del experimento 2 (aumento 10x).

es similar a la de las pruebas 2 y 3.

En la Figura 4.34 se puede apreciar una matriz de metal blanco con grandes cavidades en

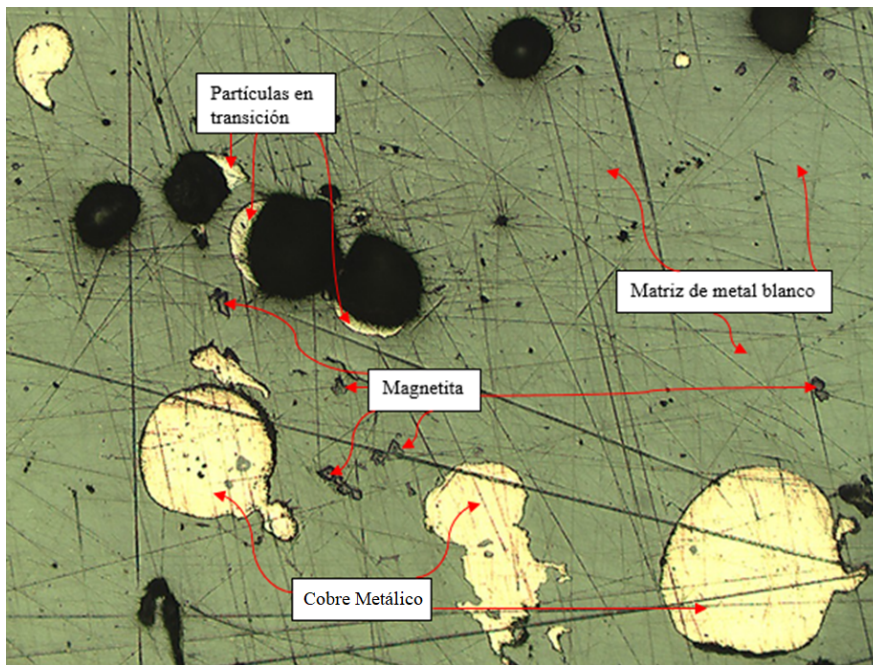


Figura 4.34: Microfotografía 2 del metal blanco formado en la prueba 4 del experimento 2 (aumento 10x).

ella, presumiblemente formadas por el escape de gases durante el enfriamiento de la muestra por *quenching*. También presenta pequeños cristales de magnetita, provenientes de la escoria; y grandes inclusiones de cobre metálico de forma semi-esférica, significativamente mayores que las inclusiones vistas en la imagen anterior. Por último se ven partículas con forma de medialuna, con un color más amarillento que el del cobre metálico; presumiblemente serían partículas de mata en transición hacia cobre metálico.

En la Figura 4.35 se puede ver una partícula de cobre metálico de gran tamaño, inserta en una matriz de metal blanco y con inclusiones de tenorita a lo largo de sus bordes. Esto sugiere que dicha partícula se estaría empezando a oxidar en el momento en que la prueba finalizó, no dando lugar a completar el proceso para la partícula entera.

En la Figura 4.36 se aprecia una matriz de escoria fayalítica, con inclusiones de magnetita secundaria a lo largo de toda la muestra. También se ven partículas de cobre nativo, de forma semi-esférica y de distintos tamaños. Esto habla de una gran capacidad de esta escoria para atrapar mecánicamente partículas de cobre.

La Figura 4.37 posee el doble de aumento que la imagen anterior. En esta se puede ver una matriz de escoria fayalítica, la cual posee una gran cantidad de inclusiones de magnetita secundaria en toda la matriz. A su vez, presenta partículas de cobre nativo de distintos tamaños, siendo la mayoría pequeñas.

La Figura 4.38 posee el doble de aumento que la imagen anterior, gracias a lo cual es posible apreciar el tramado de magnetita secundaria que se encuentra incluido en la matriz de escoria fayalítica de esta muestra. También se puede apreciar a la derecha una zona que presenta una mezcla entre fayalita y espinela. Se pueden ver además pequeñas partículas de

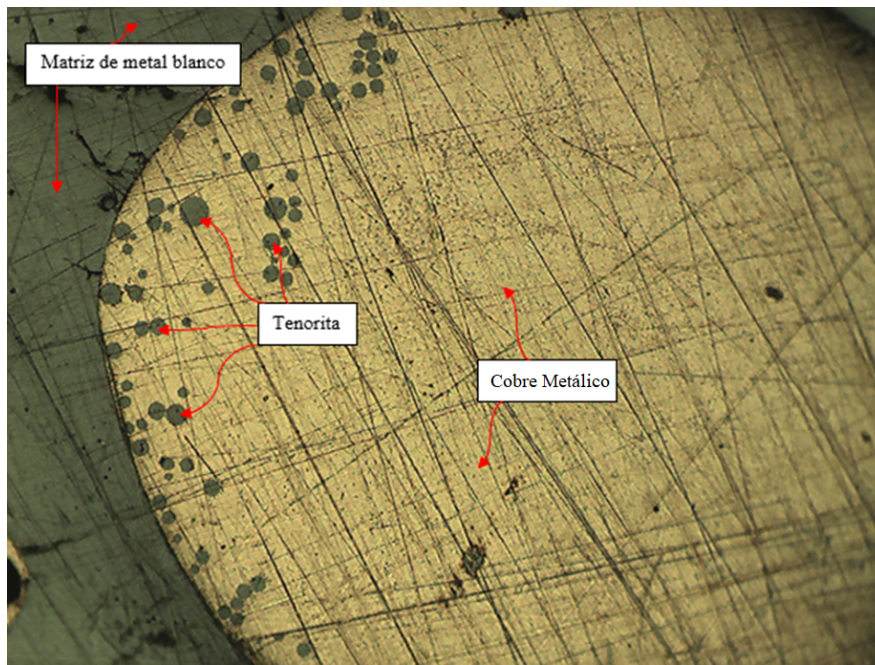


Figura 4.35: Microfotografía 3 del metal blanco formado en la prueba 4 del experimento 2 (aumento 10x).

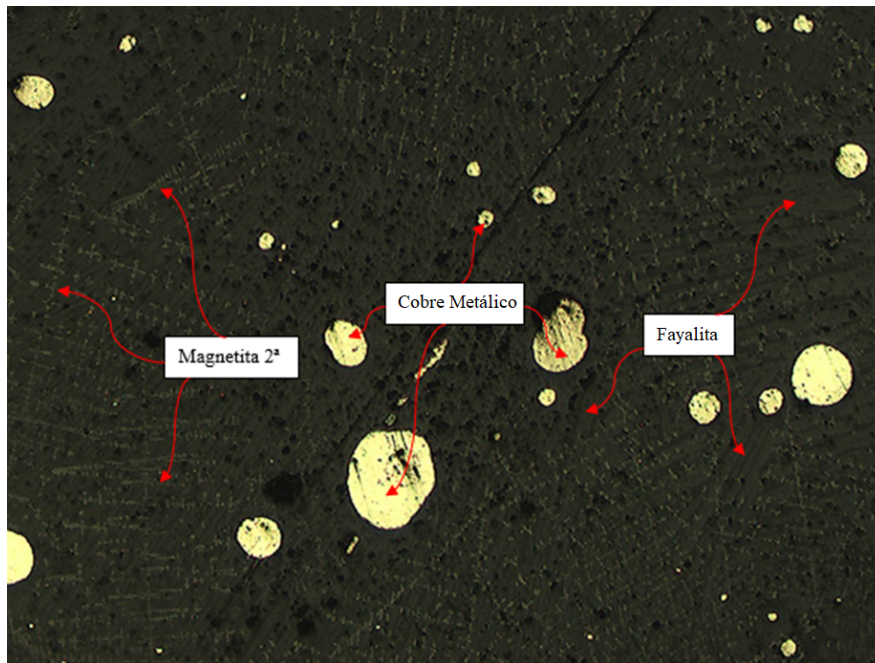


Figura 4.36: Microfotografía 1 de la escoria formada en la prueba 4 del experimento 2 (aumento 10x).

cobre nativo atrapadas en la matriz, además de una zona con magnetita primaria. Es en esta zona donde están cautivas la mayoría de las partículas de cobre, quedando unas muy pequeñas en el lado de la magnetita secundaria. Esta tendencia también puede observarse en las muestras anteriores.



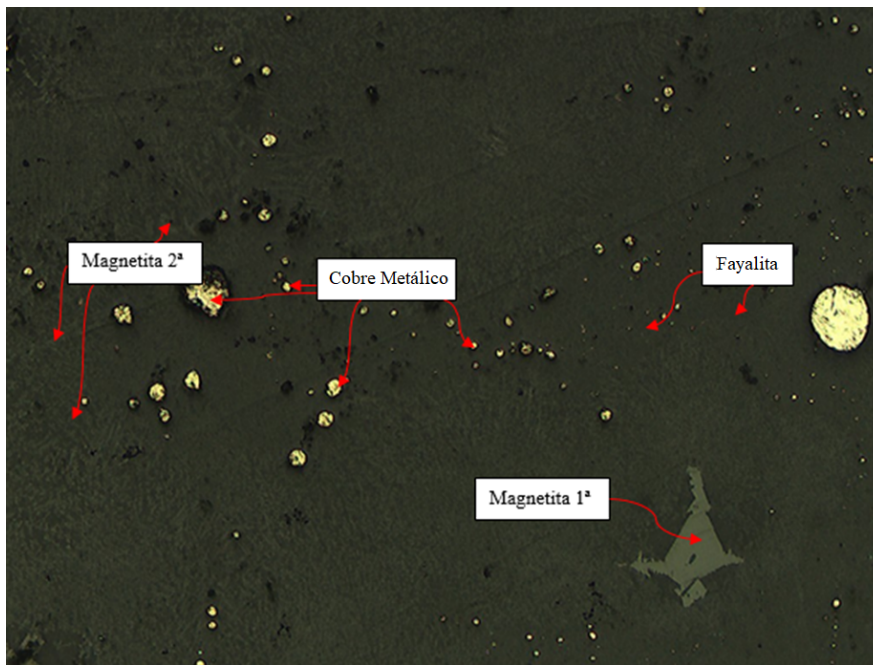


Figura 4.37: Microfotografía 2 de la escoria formada en la prueba 4 del experimento 2 (aumento 20x).

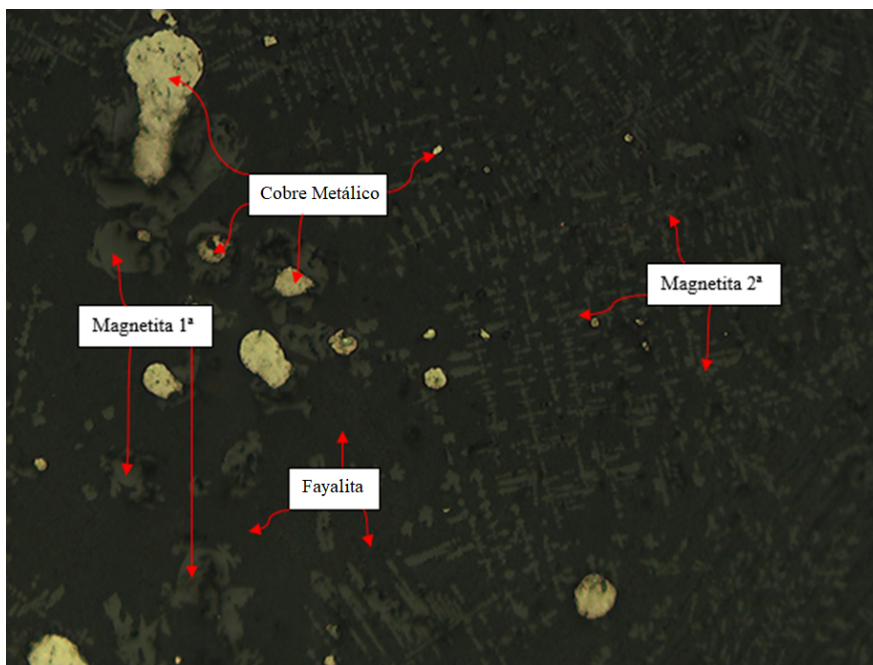


Figura 4.38: Microfotografía 3 de la escoria formada en la prueba 4 del experimento 2 (aumento 40x).

En la Figura 4.39 se aprecia una matriz de aleación de cobre, junto con inclusiones de óxidos de cobre de dos tipos: el primero, gris oscuro y de forma esférica; y el segundo, mucho más pequeño y de color gris verdoso claro.

En la Figura 4.40 se aprecia la misma matriz de aleación de cobre que en la imagen anterior.

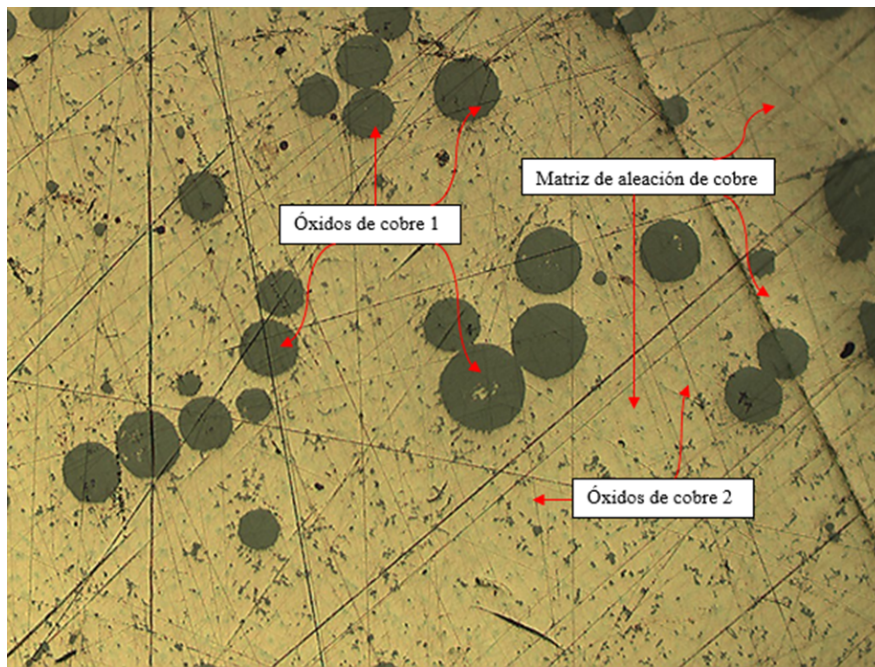


Figura 4.39: Microfotografía 1 del botón metálico formado en la prueba 4 del experimento 2 (aumento 10x).

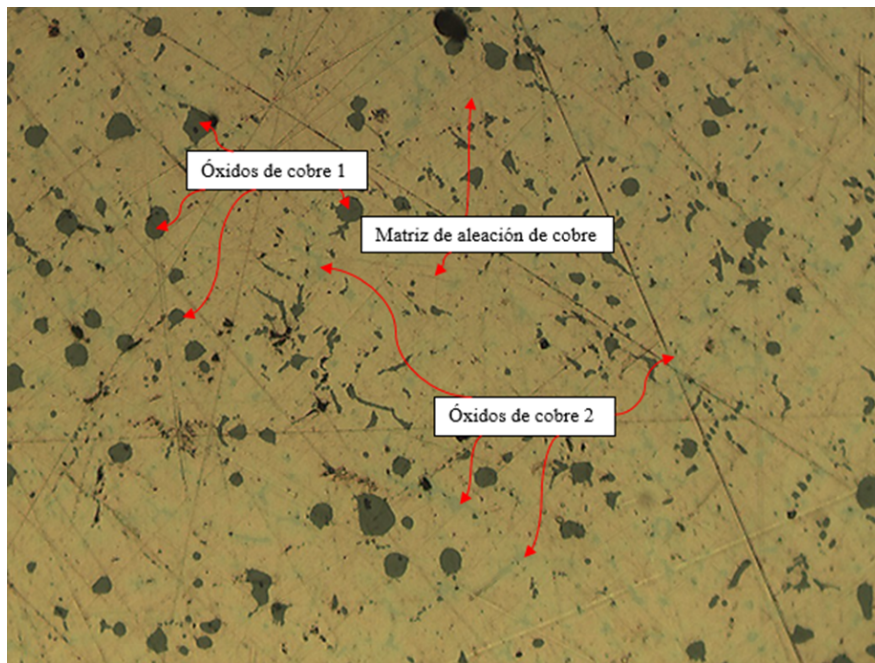


Figura 4.40: Microfotografía 2 del botón metálico formado en la prueba 4 del experimento 2 (aumento 20x).

También se aprecian, con mayor claridad, los dos tipos de óxidos de cobre distintos: el gris oscuro y el gris verdoso claro. En términos generales, no hay diferencias con las imágenes de los botones formados en las pruebas 2 y 3.

## Difracción de rayos X (XRD)

Se realizó XRD a las muestras de escoria y mata de cobre correspondientes a esta prueba, para conocer las especies presentes en ellas. Los resultados para la muestra es escoria se presentan en la Tabla 4.20, mientras que los de la mata se exhiben en la Tabla 4.21.

Tabla 4.20: Resultados de XRD para la escoria generada en la prueba 4.

Fase	Fórmula	Contenido [%]
Fayalita magnesiana	$Mg_{0.75}Fe_{1.10}Mn_{0.15}SiO_4$	35
Magnetita	$Mg_{0.04}Fe_{2.96}O_4$	22
Olivino	$Mg_{1.41}Fe_{0.59}(SiO_4)$	20
Cobre	Cu	3.8
Olivino	$CoMg(SiO_4)$	1
Fayalita	$Fe_2SiO_4$	0.4
Otros	-	17.9
Total	-	82.2

Se aprecia que la mayor parte de la muestra está conformada por fayalita y olivino, presentando además un contenido de magnetita de 22 %. La ley de cobre en esta muestra es de 3.8 %, presentándose solamente como cobre nativo. Llama la atención además el contenido de arsénico en esta muestra de escoria, siendo de aproximadamente 4.5 %.

Tabla 4.21: Resultados de XRD para la mata de cobre generada en la prueba 4.

Fase	Fórmula	Contenido [%]
Calcosina	$Cu_2S$	76.2
Delafosita escandio	$CuScO_2$	8.6
Zhanghengita	$CuZn$	2.1
Anyuiita	$AuPb_2$	1.8
Otros	-	10.93
Total	-	99.63

Se puede ser de este análisis que el contenido de calcosina asciende a aproximadamente 76 %, lo cual sumado al cobre presente en la zhanghengita y en la delafosita da una ley de 65 %, un valor bajo para corresponder a una mata de cobre producto de la primera etapa de conversión. Llama la atención, por una parte, la ausencia de hierro en la muestra, y por otra la presencia de oro.

#### 4.2.7. Análisis elemental por ICP y corrección de valores de XRF

Como todo equipo de análisis, la pistola de XRF perteneciente al Laboratorio de Pirometalurgia de la Facultad no entrega valores 100 % exactos, sino que incorpora en el proceso distintos tipos de errores que alejan la medición obtenida del valor real de la muestra estudiada. Así, dicho dato obtenido del análisis debe ser corregido para reducir lo máximo posible esta brecha entre lo entregado y lo real.

Una corrección usual para este tipo de equipos se hace utilizando un estándar: una muestra cuya composición elemental ha sido determinada anteriormente mediante otra técnica (por lo general absorción atómica o ICP), y que es sometida a análisis junto con el resto de las muestras a estudiar utilizando el mismo equipo al mismo tiempo. Así, la diferencia entre el valor que entrega la técnica a corregir y los datos conocidos con anterioridad permite estimar la desviación del valor real que introdujo el equipo a todas las muestras analizadas en aquel espacio de tiempo, permitiendo así la corrección de los datos. Para que este método sea efectivo, los estándares a usar deben ser del mismo tipo que las muestras a estudiar (entre los cuales pueden estar minerales de cuarzo, concentrados de cobre, escorias de cobre, aleaciones metálicas, etc), y se deben utilizar varios de estos para generar una corrección robusta.

Los materiales estudiados en esta investigación fueron matas y escorias de cobre, además de aleaciones metálicas ricas en cobre. Lamentablemente, el Laboratorio no contaba con ningún estándar de mata de cobre ni de aleaciones metálicas al momento de la realización de los análisis de XRF sobre las muestras de los experimentos, y sólo contaba con un estándar de escoria de cobre, cantidad insuficiente para efectuar una adecuada corrección de los datos. Debido a esto, se decidió realizar análisis elemental mediante ICP a las cinco matas y cinco escorias de cobre utilizadas y obtenidas en los experimentos, para contar con datos más confiables a la hora de realizar el análisis de resultados. Dado que este servicio fue tercerizado, se debió restringir la cantidad de materiales a caracterizar y los elementos a analizar para cada tipo en función del presupuesto disponible para este fin.

Se decidió no analizar ninguno de los botones metálicos formados durante los experimentos. Esto por dos razones principales: el análisis de este tipo de material era el más caro de todos, siendo más de dos veces más costoso que el resto de los materiales a estudiar; y por ser el análisis de XRF sobre aleaciones de mejor calidad, esto es, más cercano a la realidad que para las matas y escorias de cobre. Además, no se analizaron todos los elementos de interés para ambos tipos de material, estudiando el hierro y el silicio sólo en el caso de las escorias y el azufre, el paladio, el oro y el platino para las matas. El cobre, el aluminio, la plata, el arsénico, el antimonio, el estaño y el plomo fueron analizados en ambos tipos de material. También se analizaron el calcio y el molibdeno, pero estos elementos no fueron considerados como de interés, por lo cual no serán revisados en detalle.

La realización del análisis elemental por ICP sólo para algunos elementos y para algunos materiales plantea muchas posibilidades de corrección de datos. Es deseable corregir la mayor cantidad de datos obtenidos por XRF para aumentar la confianza en los valores obtenidos a la hora de realizar los análisis pertinentes. En el caso de tener ambos valores para un elemento, se preferirá el dato obtenido por ICP, por ser más confiable que el arrojado por XRF. Asimismo, en el caso que un elemento no haya sido detectado por la pistola y sí por el

análisis químico, también se le dará mayor credibilidad a este último. En el caso que no se cuente directamente con el dato obtenido de ICP, se deberá producir una corrección por curva de calibración, o un reemplazo del valor mediante balance de masa del elemento en cuestión. La disponibilidad de los datos para cada material y para cada elemento determinarán la alternativa a elegir en cada caso. Para visualizar esto con mayor claridad, se presenta en la Tabla 4.22 una matriz de validación para el cobre y los metales preciosos, y para el resto de los metales base en las Tablas 4.23 y 4.24. En ambos casos, el número en rojo indica el número de datos disponibles obtenidos por ICP, y el dígito en negro indica los arrojados por XRF.

Tabla 4.22: Matriz de validación para cobre y metales preciosos.

Datos	Tipo	Fase	Cobre	Oro	Plata	Paladio	Platino
1	Entrada	Metal Blanco	✓ ✓	✓	✓ ✓	✓ ✓	✓
		Escoria	✓ ✓	-	✓	✓	-
		Botón Chatarra	✓	✓	✓	✓	-
4	Salida	Metal Blanco	✓ ✓	✓	✓ ✓	✓ ✓	✓
		Escoria	✓ ✓	-	✓	✓	-
		Botón Metálico	✓	✓	✓	✓	-
Validación		Metal Blanco	5 5	5	5 5	5 5	5
		Escoria	5 5	-	5	5	-
		Botón Metálico	5	5	5	5	-

La corrección del cobre se llevó de la siguiente manera: tanto para la mata como para la escoria se cuenta con valores tanto de XRF como de ICP, por lo que los valores anteriores son simplemente reemplazados por los obtenidos con el análisis químico, con la posibilidad de generar curvas de calibración para ambos materiales. Dado que no se contó con ningún dato de ICP para los botones metálicos, ni de entrada ni de salida, se decidió utilizar la curva de calibración para el cobre generada con los datos del metal blanco. Esto por no contar con otros estándares para aleaciones metálicas con los que calibrar estos datos, y por ser el metal blanco el más parecido en características a los botones.

Para los metales preciosos, se ve que en el caso de la mata se cuenta con datos de ICP para los cuatro elementos, teniendo además datos de XRF para el caso de la plata y del paladio. Por esto, para las matas de cobre los valores de análisis químico serán usados, reemplazando a los datos obtenidos anteriormente por fluorescencia. En el caso de la escoria, sólo se cuenta con datos de ICP para la plata, caso en el que reemplazarán a los valores obtenidos por ICP. Para el oro y el paladio, por ser elementos con una afinidad muy baja con este tipo de fase, se considerará su concentración como cercana a cero para poder corregir el valor para la fase siguiente. En el caso del botón metálico, el único elemento para el cual fue posible construir una curva de calibración con los datos del metal blanco es la plata, por lo que los valores de XRF para este caso serán corregidos según dicha curva. En el caso del paladio, se contaron con datos de ICP y XRF para el metal blanco, pero la curva de calibración construida arrojó una correlación tan baja entre estos valores que no permite su uso para corregir otros datos, por lo que se eligió corregirlos por balance de masa, al igual que en el

caso del oro. Para el platino, se ve que sólo se cuenta con datos de ICP para el metal blanco, dejando indeterminadas tantas concentraciones para el resto de las fases que el análisis de este elemento en este caso se hace imposible.

Tabla 4.23: Matriz de validación para metales base.

Datos	Tipo	Fase	Aluminio	Silicio	Azufre	Hierro	Estaño
1	Entrada	Metal Blanco	✓	✓	✓ ✓	✓	✓
		Escoria	✓ ✓	✓ ✓	✓	✓ ✓	✓
		Botón Chatarra	✓	✓	✓	✓	✓
4	Salida	Metal Blanco	✓ ✓	✓	✓ ✓	✓	✓ ✓
		Escoria	✓ ✓	✓ ✓	✓	✓ ✓	✓
		Botón Metálico	✓	✓	✓	✓	✓
Validación		Metal Blanco	4 5	5	5 5	5	?
		Escoria	5 5	5 5	5	5 5	?
		Botón Metálico	5	5	5	5	5

En el caso de los metales base de la Tabla 4.23, el único elemento que cuenta con valores de ICP tanto para el metal blanco como para la escoria es el aluminio, por lo que sus valores anteriores serán simplemente reemplazados por los obtenidos por análisis químico. Como también se cuenta con los valores de XRF para el metal blanco se puede construir una curva de calibración para corregir los valores para el botón metálico; sin embargo, los valores demostraron tener una correlación tan baja que no fue posible realizar la corrección deseada. Además, un balance de masa sería poco preciso de realizar dado que los crisoles, construidos de alúmina recristalizada, pueden haber contaminado su contenido con aluminio, provocando en este caso una sobreestimación de la ley de este elemento calculada por balance de masa, por lo cual no se puede realizar un ajuste de este valor para el botón metálico.

En el caso del hierro, el valor para los botones metálicos fue corregido mediante un factor entregado por el Laboratorio, mientras que la concentración para los metales blancos fue ajustada mediante balance de masa. Para el silicio, se cuenta con los datos de ICP para la escoria, fase en la cual la presencia de este elemento es relevante. Por esto, y por la imposibilidad de corregir los valores de este elemento para los metales blancos y para los botones, se tomarán los valores de XRF sin ajustar. Para el azufre, se cuenta con el valor del ICP para el metal blanco, fase en la cual es relevante la presencia de este elemento, así que se utilizaron para reemplazar los valores de XRF para esta fase, dejando el resto sin corregir. En el caso del estaño, los análisis de ICP fueron entregados incompletos, dando en algunos valores rangos en vez de un dato exacto ( $>1000$ ,  $<10$ ), por lo que sólo se pueden reemplazar algunos valores, quedando otros obtenidos por XRF.

Tabla 4.24: Matriz de validación para metales base (continuación).

Datos	Tipo	Fase	Calcio	Molibdeno	Arsénico	Antimonio	Plomo
1	Entrada	Metal Blanco	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓	✓ ✓
		Escoria	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
		Botón Chatarra	✓	✓	✓	✓	✓
4	Salida	Metal Blanco	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
		Escoria	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓	✓ ✓
		Botón Metálico	✓	✓	✓	✓	✓
Validación		Metal Blanco	5 5	5 5	5 5	4 5	5 5
		Escoria	5 5	5 5	5 5	5 5	5 5
		Botón Metálico	5	5	5	5	5

Del resto de los elementos para los cuales se obtuvieron datos mediante ICP, sólo el arsénico, el antimonio y el plomo pertenecen al grupo de elementos de interés de esta investigación. Para los tres se cuenta con dichos valores tanto para la escoria como para el metal blanco, haciendo necesario corregir solamente las concentraciones asociadas a los botones metálicos. En el caso del arsénico y del antimonio, se eligió realizar el ajuste mediante la curva de calibración construida a partir de los datos para el metal blanco. Para el plomo, por otro lado, se escogió corregir usando la curva de calibración construida con los datos de la escoria, por tener ésta una correlación entre sus valores mucho mayor que la de la construida con el metal blanco, y por el rango de valores a los que se aplica. Con todo esto, los valores corregidos se presentan en la Tabla 29 y en la Tabla 30.

Al respecto de los datos corregidos es de suma importancia referirse a la veracidad efectiva de estos valores. Al realizar los ajustes sobre la información proporcionada por el equipo de XRF, inevitablemente se están introduciendo nuevas fuentes de error, que deben ser considerados al definir la información que se puede extraer de los datos ajustados:

1. Durante la corrección de algunos valores se utilizaron factores de corrección obtenidos de curvas de calibración fabricadas a partir de datos de metal blanco. Esto de por sí es una fuente de error a la hora de ajustar las concentraciones de los botones metálicos, ya que si bien ambas son fases metálicas, no se comportarán necesariamente de la misma manera. Además, se han usado los factores obtenidos sin considerar el rango de valores con el cual fueron construidas las curvas de corrección. El factor de corrección obtenido de éstas sólo es válido en dicho rango, no pudiendo ser aplicado adecuadamente a valores fuera de éste. El uso de estos factores a pesar de no ser los más indicados surgen de la necesidad, ya que no se contaba con ninguna otra fuente de datos para usar como estándar de corrección de los valores obtenidos por XRF.
2. Algunos valores fueron corregidos por balances de masa, igualando la masa de elemento que entra con la que sale del experimento. Esto trae imprecisiones tanto por el error de medición de la balanza utilizada para pesar los materiales que salieron de las pruebas como por la dificultad de recuperar íntegramente cada gramo de todas las distintas fases, separadas perfectamente. La escoria fue imposible de recuperar por completo, ya que parte de ella penetró en el crisol de alúmina y no se pudo despegar ni pesar; a su

Tabla 4.25: Concentraciones corregidas de elementos de interés para todas las fases, en porcentaje en peso.

<b>Tipo</b>	<b>Ag</b>	<b>Pd</b>	<b>Pt</b>	<b>Au</b>	<b>As</b>	<b>Sb</b>
<b>Metal Blanco Alimentado</b>	0.0264	0.000003	0.000004	0.00097	0.0900	0.0037
<b>Escoria Alimentada</b>	0.0054	0.0	0.0	0.0	0.4267	0.3288
<b>Botón Alimentado</b>	0.14032	0.0153	0.0	0.0326	0.0636	0.1210
<b>Metal Blanco Base</b>	0.0291	0.000004	0.000006	0.00139	0.18	0.0563
<b>Metal Blanco 5 %</b>	0.0397	0.000074	0.00003	0.00151	0.23	0.0736
<b>Metal Blanco 10 %</b>	0.0439	0.000055	0.000056	0.00097	0.15	0.0594
<b>Metal Blanco 15 %</b>	0.0471	0.000047	0.000036	0.00079	0.10	0.0385
<b>Escoria Base</b>	0.003	0.0	0.0	0.0	0.073	0.0897
<b>Escoria 5 %</b>	0.0027	0.0	0.0	0.0	0.0975	0.1537
<b>Escoria 10 %</b>	0.0015	0.0	0.0	0.0	0.1077	0.1363
<b>Escoria 15 %</b>	0.0012	0.0	0.0	0.0	0.0911	0.1520
<b>Botón 5 %</b>	0.0999	0.0276	0.0	0.0522	1.1650	0.7155
<b>Botón 10 %</b>	0.0991	0.0188	0.0	0.0409	0.6131	0.4401
<b>Botón 15 %</b>	0.1069	0.0164	0.0	0.0359	0.4521	0.3239

Tabla 4.26: Concentraciones corregidas de elementos de interés para todas las fases, en porcentaje en peso (continuación).

<b>Tipo</b>	<b>Cu</b>	<b>Al</b>	<b>Si</b>	<b>S</b>	<b>Fe</b>	<b>Sn</b>	<b>Pb</b>
<b>Metal Blanco Alimentado</b>	74.31	0.41	0.456	17.350	1.638	0.0027	0.2104
<b>Escoria Alimentada</b>	6.40	1.00	13.100	1.0884	36.600	0.007	0.2373
<b>Botón Alimentado</b>	84.12	4.18	4.349	1.5511	3.361	3.6628	4.3864
<b>Metal Blanco Base</b>	78.01	0.85	0.362	18.6700	2.109	0.0010	0.1234
<b>Metal Blanco 5 %</b>	79.14	0.65	0.333	18.1700	1.709	0.0512	0.1335
<b>Metal Blanco 10 %</b>	78.14	0.51	0.262	19.0400	1.791	0.1326	0.2741
<b>Metal Blanco 15 %</b>	77.58	0.63	0.202	19.5400	1.830	0.1364	0.4483
<b>Escoria Base</b>	9.41	1.60	11.70	0.5196	35.10	0.0108	0.3726
<b>Escoria 5 %</b>	8.54	2.70	15.60	0.4642	30.50	0.4432	0.7673
<b>Escoria 10 %</b>	5.06	3.80	14.80	0.3499	32.60	0.4165	0.8342
<b>Escoria 15 %</b>	3.42	3.40	14.50	0.3419	33.50	0.4078	0.8468
<b>Botón 5 %</b>	95.56	0.230	0.239	0.8040	0.0091	0.7506	0.0417
<b>Botón 10 %</b>	90.18	0.208	0.194	1.4095	0.1036	3.0262	0.2879
<b>Botón 15 %</b>	88.01	0.221	0.182	1.7061	0.2896	3.1307	0.5788



vez, en las pruebas 1 y 2 el metal blanco y la escoria se juntaron dentro del crisol de tal manera que fue imposible separarlas a la perfección. Todo esto lleva a que el balance de masa contemple errores tales como que haya más contenido en peso de un elemento en la salida que en la entrada.

Todo esto causa que los datos ajustados sean útiles en el sentido de realizar un estudio de las tendencias de los distintos elementos dentro de cada prueba, mas no con el fin de determinar con exactitud el valor de las concentraciones halladas ni de los coeficientes de distribución calculados a partir de ellos.

# Capítulo 5

## Análisis de Resultados

### 5.1. Caracterización de chatarra PCB

A partir de los resultados obtenidos de las pruebas que englobaron el experimento 1, se desprende que la chatarra recibida por la empresa patrocinada tiene, en promedio, un porcentaje de metales acorde a los valores de referencia encontrados en la literatura (17.94 % frente a valores entre 16 y 40 % de la masa total), aunque bordeando el límite inferior de dicho rango. Se destaca, sin embargo, que el contenido de metales se considera luego de hacer el retiro del aluminio y el hierro no deseado de la muestra.

Es posible realizar un estimado del porcentaje de metales incluyendo el material retirado, haciendo una estimación del porcentaje de metales en el total de la muestra (recordar que el total de la muestra reducida de tamaño fue cortada en dos con un riffle antes de ser sometida a fusión): si asumimos el mismo 17.94 % de porcentaje de metales para el total de la muestra seleccionada (3036.1 g), habría 544.7 gramos de elementos de interés; sumado a los 916.2 gramos de metales descartados, se tendrían 1460.9 gramos en total, con una masa global de 3952.3 gramos. Esto da un porcentaje de metales de 37 %. Si bien sigue acorde con lo revisado, considerar los elementos que usualmente se descartan en el pre-tratamiento de chatarra simplemente no se considera relevante.

Con respecto a la concentración de metales de interés, es necesario considerar que los valores obtenidos en el Capítulo 4 son del botón metálico formado en el Experimento 1, esto es, de la fracción metálica de la chatarra estudiada. Considerando esto, se presentan las concentraciones sobre el total de la chatarra en la Tabla 5.1. De esta se puede apreciar que la muestra de placas de circuito impreso analizada tiene concentraciones de metales similares a los hallados en la literatura (Tabla 2.2) y que, en este aspecto, tiene un alto potencial de beneficio mediante su tratamiento por Pirometalurgia.

Tabla 5.1: Concentración de elementos de interés en la chatarra estudiada.

Cobre [%]	Plata [ppm]	Oro [ppm]	Paladio [ppm]	Platino [ppm]
15.09	251.7	58.5	27.4	-

La aparición de elementos cerámicos enteros durante la primera fusión del material alimentado al horno es de especial relevancia para este estudio. Estos objetos contenían elementos valiosos en su interior (Figura 4.2), y no pudieron ser recuperados a la temperatura de trabajo que simula este experimento. Al presenciar la incapacidad de recuperar la totalidad de los elementos de interés que se encuentran en las placas mediante su adición directa al horno, se infiere inmediatamente la necesidad de una etapa de tratamiento adicional para las placas antes de ser alimentadas al reactor. Así, se hace necesario continuar el estudio de este tipo de material y su correcto tratamiento para recuperar de forma eficiente los elementos valiosos que contiene, ya que es posible perder una cantidad importante de metales preciosos al pulverizar los componentes de la placa [62].

Es importante mencionar la efectividad de los métodos de reducción y de separación selectiva utilizados para obtener el material de interés: dado que el reciclaje mediante equipos de procesamiento escapa a los alcances de este trabajo el material fue trabajado a mano. Esto debe ser considerado a la hora de contrastar los resultados encontrados con los de otros trabajos que sí hayan realizado tratamiento mediante equipos mecánicos.

También es necesario referirse a la variedad de la muestra. Como se puede apreciar de la Tabla 4.8 y de las ilustraciones del Anexo A, las placas son muy distintas entre sí, tanto en masa total como en forma y complejidad de los circuitos y de los componentes que poseen. Durante la reducción de tamaño manual fue posible apreciar que las placas mostraron incluso diferencias en la dureza y en la flexibilidad del material base. Esto corresponde a lo encontrado en la literatura, donde diversos autores señalan que la poca predictibilidad de las características de la chatarra electrónica tratada es uno de los desafíos más grandes a la hora de efectuar su tratamiento. Cabe mencionar que los valores encontrados durante esta etapa son susceptibles a cambiar, dado otro envío de muestra. Para tener una idea más robusta de la composición de la chatarra que maneja la empresa patrocinadora habría que realizar un muestreo continuo a lo largo de un período de tiempo determinado, en vez que quedarse con un valor puntual; aunque incluso esto llegase a no dar un resultado definitivo dada la gran variabilidad en el origen de los equipos recibidos por Chilenter.

No se puede dejar de mencionar que el no haber estudiado los gases y polvos formados durante la fusión de los elementos pudo haber influido de manera negativa en la determinación del porcentaje de metales en la chatarra. El estudio de los finos perdidos en los gases durante la fusión de chatarra de placas de circuito impreso es un trabajo que queda propuesto a futuro, ya que está fuera de los alcances definidos para esta investigación.

## 5.2. Escorias y matas recibidas y formadas

Con respecto al análisis de la escoria recibida para los experimentos, se aprecia que su contenido de cobre está dentro de los rangos normales para una escoria de conversión CPS [11]. Se encontró que la razón  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$  de este material es cercana a 0.7, lo cual implica que se debía añadir hierro metálico para alcanzar la razón de diseño de 0.5. Sin embargo, el valor de ésta de acuerdo a los datos obtenidos por XRF (los únicos disponibles a la hora de calcular la cantidad de cada material que se debía agregar a las pruebas) es de 0.36,

contrario a la cifra obtenida con los datos de ICP. Debido a esto, en vez de agregar hierro se agregó sílice a la prueba, con tal de elevar la proporción entre ésta y el hierro en la escoria y alcanzar el parámetro de diseño fijado. Esto provocó que las escorias formadas durante las pruebas mostraran una alta razón  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$ , aumentando incluso con la adición del botón metálico formado en el experimento 1. Esto no deja de ser importante, pues esta composición de escoria se encuentra fuera de la zona líquida en el ternario  $\text{FeO-CaO-SiO}_2$  (Figura 2.3), disminuyendo su inmiscibilidad con la fase de mata y dificultando así su manejo durante la operación.

El análisis de la mata de cobre recibida indica que se trataría en su mayor parte de metal blanco, sumando entre azufre, hierro y cobre más del 90 % de la muestra. Contiene además pequeñas cantidades de magnetita y fayalita (con otros silicatos), provenientes con toda seguridad de la escoria con la cual se formó. Esto y la presencia de partículas de cobre metálico entre los cristales de calcosina son normales para una mata industrial. Se estima, así, que la muestra es adecuada para representar el producto de la etapa de escoriado del proceso de conversión de cobre. Destaca, además, su alto contenido de metales preciosos: más de 200 partes por millón de plata, además de 9 de oro. Esta cantidad ya es alta para este tipo de material, por lo cual debe ser considerado para el análisis crítico del efecto de la adición de chatarra sobre la acumulación de valiosos en el producto.

Con respecto a la realización de los experimentos 2, uno de los resultados más importantes fue el de la formación de una tercera fase, un botón metálico, en las pruebas con adición de chatarra. El resultado anticipado hubiera sido la formación de sólo dos fases, una de escoria y otra de metal blanco, al igual que en la primera prueba, la del caso base (sin adición de metal). Si bien el diagrama ternario  $\text{Cu-Fe-S}$  (Figura 2.5) se puede ver que existe una zona en la que se forma mata de cobre y cobre metálico, no explica lo sucedido en la realidad, ya que el grado de la mata, considerando además el cobre dentro de los botones formados, no supera el 80 %, siendo que esto debería empezar a suceder una vez que se supera esta ley; además, el botón formado no corresponde a cobre metálico, sino que a una aleación con un grado de cobre menor al correspondiente a  $\text{Cu}^0$ . Así, surge como alternativa el que el metal añadido a las distintas pruebas no se haya disuelto en la fase fundida, quedando un residuo similar al que ingresó al horno en primer lugar. Sin embargo, esta explicación tampoco es posible, por dos razones: la primera es que el metal agregado a las distintas pruebas se encontraba disgregado, siendo añadidas muchas partículas pequeñas en vez de un gran trozo de metal; y la segunda es porque la composición de los botones formados durante este experimento es distinta a la del botón formado en el experimento 1 (los primeros poseen un grado mayor de cobre y de elementos preciosos que el último). El candidato más probable para la formación de estos botones es la sedimentación que pudieron haber sufrido las partículas de los elementos más pesados, al carecer la prueba realizada de algún medio de agitación durante sus 8 horas de duración.

### 5.3. Comportamiento de elementos de interés

Se presenta el comportamiento de la concentración y el coeficiente de distribución de los elementos de interés, para cada fase formada, a medida que aumenta la cantidad de metal

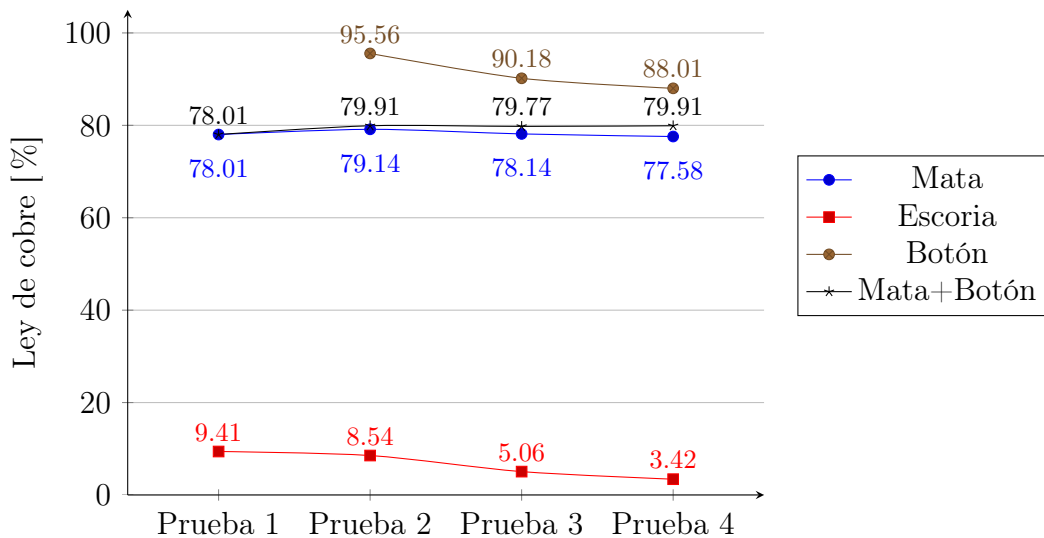
agregada a la alimentación de cada prueba.

Para efectos de cálculo del coeficiente de distribución escoria/mata para los distintos elementos estudiados durante esta investigación, se realizó el ejercicio de considerar el metal blanco y el botón metálico como una fase única, calculando una concentración de elementos nueva para ésta y calculando el coeficiente de distribución escoria/mata + botón. Si bien esto no es del todo riguroso, es suficiente justificación el hecho de que ambas fases seguirían juntas aguas abajo del proceso: al final de la última etapa de soplado a hierro la escoria sería sangrada, quedando dentro del reactor todo el material restante, es decir, las dos fases en cuestión. Se deja constancia, sin embargo, de que esta distribución no tiene por qué replicarse en algún horno que no permita la sedimentación de los elementos más densos, pues de esa manera algunos elementos del botón podrían pasar a la fase de escoria.

### 5.3.1. Cobre, azufre, hierro, silicio, aluminio

El análisis del comportamiento del cobre, azufre, hierro y silicio es de vital importancia para la comprensión del efecto de la adición de chatarra electrónica sobre las características físicas y químicas de la mata y la escoria de cobre. Dado que son los elementos principales de estas fases, pueden influir fuertemente en la termodinámica del proceso. Además, el aluminio tiene un efecto relevante sobre la escoria a través de integrarla como alúmina ( $Al_2O_3$ ), por lo que también es importante estudiar su comportamiento.

Contenido de cobre de todas las fases para cada prueba del Experimento 2

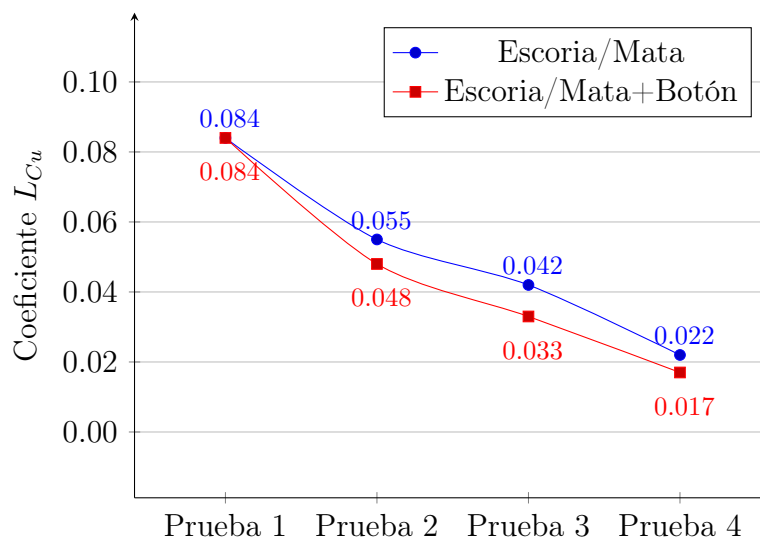


En este gráfico se puede observar, en primer lugar, que la concentración de cobre en la mata no aumenta considerablemente a medida que incrementa la cantidad de metal agregado a la prueba, incluso siendo menor el grado de la mata de la prueba 4 que la del caso base; se ve así la independencia del grado de mata de la cantidad de chatarra electrónica alimentada, oscilando entre 78 y 79 %. Si se considera la suma de la mata y el botón metálico, el grado de cobre aumenta, pero sigue mostrando un comportamiento constante, llegando hasta casi un 80 % de cobre. Por otra parte, la ley de cobre de la escoria sí muestra dependencia del dopaje

de chatarra: si bien parte con un valor alto en el caso base (sobre 9% de cobre), se aprecia una caída abrupta en el caso de 10% de chatarra, llegando incluso a 3.4% en la prueba 4. La limpieza de la escoria provocada por el aumento del metal alimentado puede deberse a un fenómeno de sedimentación: el mismo que habría originado el botón metálico en las pruebas con dopaje de chatarra. Esto concuerda con la información de que el contenido de cobre de la escoria eran principalmente partículas de cobre metálico atrapadas. La ley del botón metálico decae a medida que aumenta la cantidad de metal añadida a la prueba.

Por otro lado, el hecho de que la mata haya alcanzado un valor límite de concentración de cobre puede verse desde otro punto de vista. A pesar de que la formación de un precipitado metálico es común en pruebas de equilibrio termodinámico, la cantidad de cobre que fue a parar a ésta no parece explicarse sólo con esto. A pesar de que la concentración de cobre en el botón disminuye a medida que aumenta el dopaje de chatarra, la cantidad en peso que termina en esta fase aumenta, mientras que en el caso de la mata ésta se mantiene relativamente estable. ¿Qué sugiere esto? Que bajo las condiciones experimentales bajo las cuales se realizaron las pruebas del Experimento 2, la mata no puede soportar más cobre y éste decanta. Esto es, después de todo, natural, ya que el metal blanco formado durante el escoriado, que es en el caso ideal compuesto exclusivamente de calcosina, no puede superar por mucho más el porcentaje de cobre que posee este sulfuro. La etapa siguiente en la conversión de cobre requiere una presión de oxígeno determinada para producir cobre metálico, lo cual no sucedió en este caso. Aun así, el precipitado metálico seguiría a la etapa siguiente al escoriado, al sangrarse al finalizar ésta la escoria nada más, quedando el primero en el reactor junto con la mata para el soplado a metal, así que dicho cobre sí formaría parte del producto de la etapa de soplado a escoria a pesar de no integrarse al metal blanco. Por lo tanto, la adición de esta chatarra aumentaría de manera indirecta el contenido de cobre en el producto de conversión.

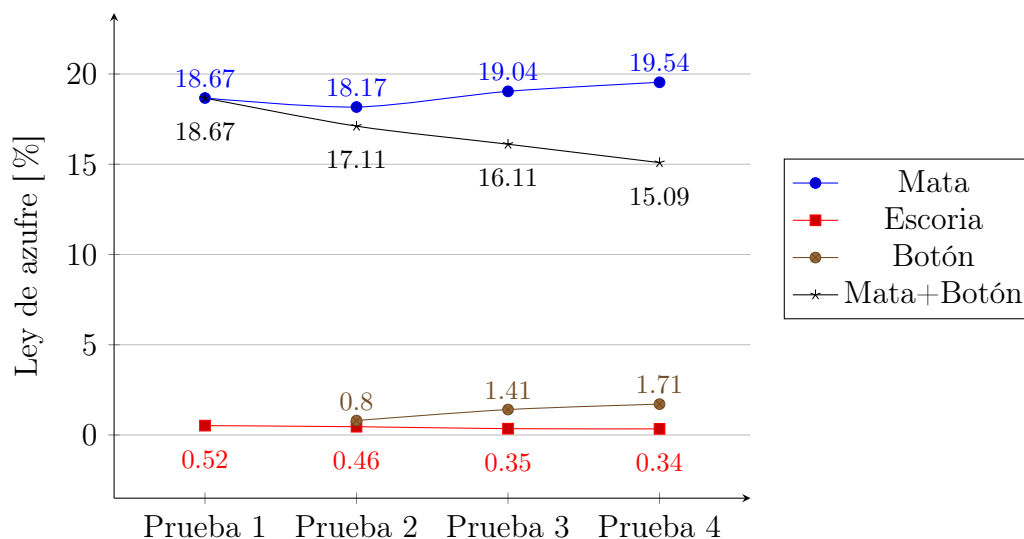
Coefficiente de distribución de cobre de todas las fases, para cada prueba del Experimento 2



En este gráfico se aprecia que el coeficiente de distribución escoria/mata muestra un comportamiento decreciente a medida que aumenta la cantidad de metal añadida a la alimentación. Esta tendencia se mantiene si se considera la fase única mata + botón, mostrando

valores incluso más bajos de coeficiente de distribución, llegando a  $L_{Cu}^{E/M+B}=0.017$  en el caso de 15% de chatarra. Además de seguir un comportamiento acorde a la literatura, esto significa una mayor cantidad de cobre prefiriendo la mata a la escoria, representando esto una ventaja del método: la adición de chatarra electrónica puede significar una mayor ley de cobre en la mata y una menor pérdida de cobre en la escoria.

Contenido de azufre de todas las fases para cada prueba del Experimento 2

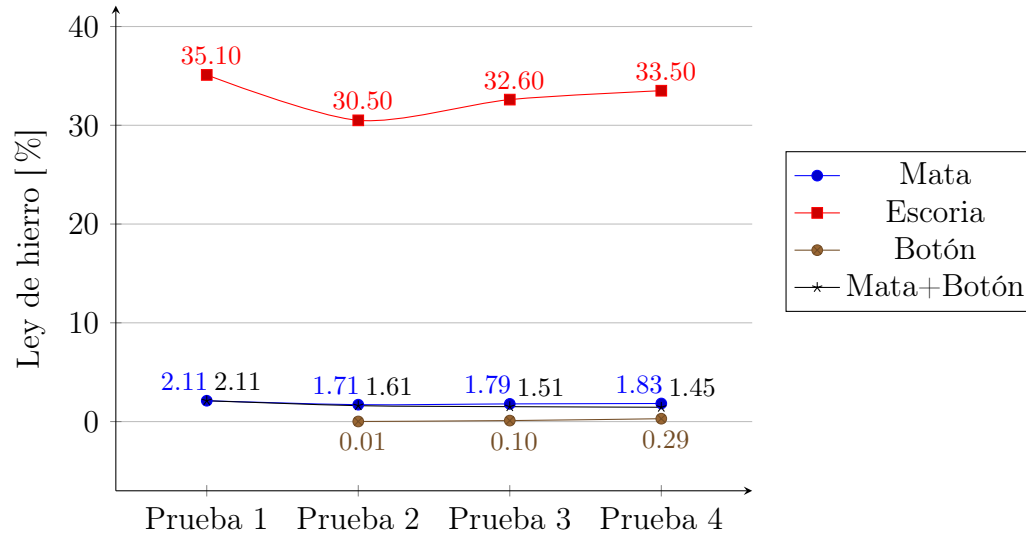


El gráfico de ley de azufre evidencia la gran diferencia de concentración de este elemento entre la mata y el resto de las fases, concentrando la primera la mayor parte de éste. A su vez, la ley de azufre en la mata tiende a aumentar a medida que aumenta el dopaje de chatarra, a pesar de que su concentración en la prueba 2 sea menor a la del caso base. Este aumento, sin embargo, es bajo, ya que el valor de la prueba 1 ya indica que la composición de la mata es en su gran mayoría calcosina, aumentando un punto porcentual en total hasta la prueba 4. La escoria, por su parte, disminuye su contenido de azufre a medida que aumenta el dopaje de chatarra; y el botón, al contrario, lo aumenta.

El destino del azufre durante la siguiente etapa del proceso (soplado a metal) es ser removido del metal blanco mediante su oxidación a dióxido de azufre ( $SO_2$ ), formando así la fase de cobre blíster. Mientras que la difracción de rayos X y el análisis microscópico muestran que el metal blanco se compuso en gran parte por calcosina, para el botón estas técnicas fueron incapaces de aportar este tipo de información con respecto al azufre presente, no pudiendo realizar el primer análisis y no reconociendo ninguna especie que contuviese este elemento el segundo. Así, no se puede determinar con precisión si el azufre del botón metálico será removido mediante el mismo mecanismo que para la calcosina. De todos modos, la diferencia en las condiciones operacionales entre las pruebas realizadas y el proceso industrial podrían provocar un comportamiento distinto del azufre a la hora de precipitar o no al botón durante el soplado a escoria.

En todo caso, tanto las leyes del cobre y del azufre como el análisis microscópico y la difracción indican que la mata de cobre en este caso es mayoritariamente calcosina, descartando así que el dopaje de chatarra provoque cambios de composición química importantes en ella.

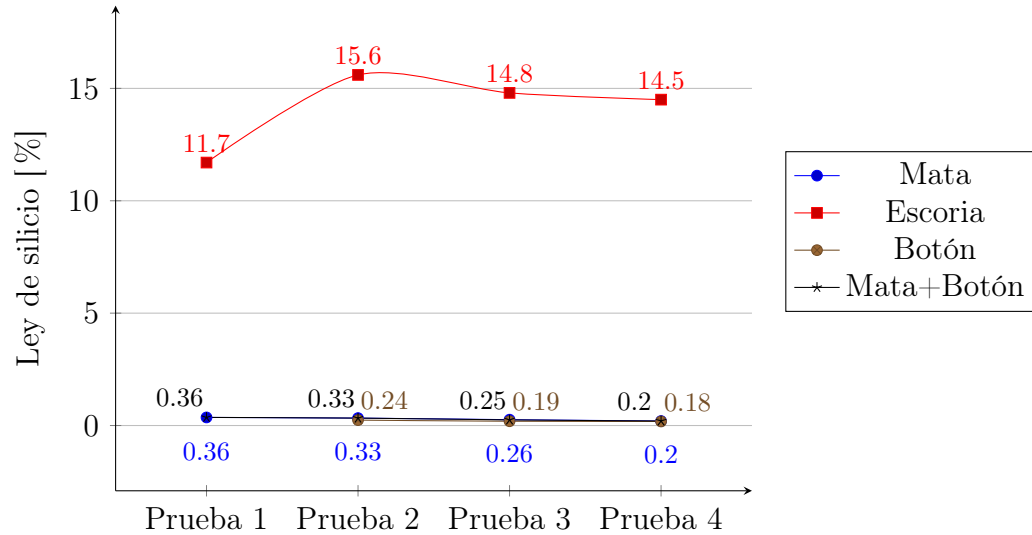
## Contenido de hierro de todas las fases para cada prueba del Experimento 2



Se puede ver que la concentración de hierro en la escoria es significativamente mayor a la del resto de las fases, tal cual se esperaba de este elemento. Se aprecia también que el botón metálico no concentra una cantidad significativa de hierro y que la mata posee una concentración normal de este elemento. Estos resultados se ven corroborados por el análisis microscópico, el cual indicó que la composición de la escoria era principalmente fayalita ( $2\text{FeO}\cdot\text{SiO}_2$ ), junto con distintos tipos de espinela, y magnetita ( $\text{Fe}_3\text{O}_4$ ). Se ve también que la concentración de hierro, tanto para la escoria como para la mata, sube a partir de la prueba 2; a su vez, la difracción indica que el contenido de magnetita en la primera disminuye conforme sube el dopaje de chatarra. ¿Qué significa esto último? Considerando que la adición de hierro a través del botón alimentado es muy baja, se tiene que para una cantidad casi igual de hierro entre pruebas la escoria tiene mayor concentración de este elemento, lo que sugiere un cambio en la composición de la escoria que hace que se forme menos magnetita y más wustita. Para seguir estudiando estos cambios de composición se hace necesario conocer también las leyes de silicio en estas fases.

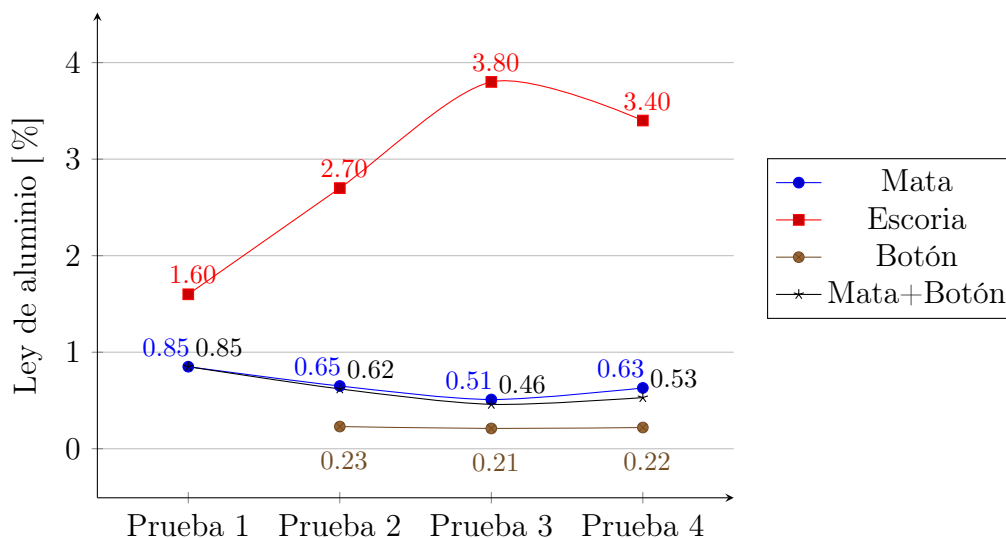


Contenido de silicio de todas las fases para cada prueba del Experimento 2



En este gráfico se puede advertir, en primer lugar, que la escoria tiene la mayor concentración de silicio de todas las fases, siendo estas últimas poco relevantes para el estudio del comportamiento de este elemento, ya que además se ve que cambian muy poco a medida que se agrega metal a la prueba, disminuyendo de manera muy sutil. El porcentaje de silicio en la escoria muestra un aumento considerable con el inicio del dopaje de chatarra, bajando luego aquel a medida que este último aumenta. Este comportamiento es opuesto al del hierro en la misma fase, como se vio en el gráfico anterior. Va quedando así configurada la composición global de la escoria y su evolución a medida que aumenta la cantidad de metal añadida a la prueba: el porcentaje de silicio disminuye, así como la cantidad de magnetita, lo cual sugiere que se favorece la formación de otros óxidos de hierro ( $\text{Fe}_2\text{O}_3$  y  $\text{FeO}$ ). La formación de estas especies se ve favorecida a menores presiones parciales de oxígeno (la magnetita es estable a valores de  $10^{-6}$  -  $10^{-7}$ , mientras que la wustita a valores de  $10^{-8}$  -  $10^{-10}$ ). Una lectura rápida indicaría que la adición de chatarra provoca la estabilidad de óxidos de hierro con menor estado de oxidación, pero ¿cómo lo lograría? Y, ¿Qué sentido tiene plantearse esto en una prueba de equilibrio termodinámico con atmósfera neutra?

## Contenido de aluminio de todas las fases para cada prueba del Experimento 2



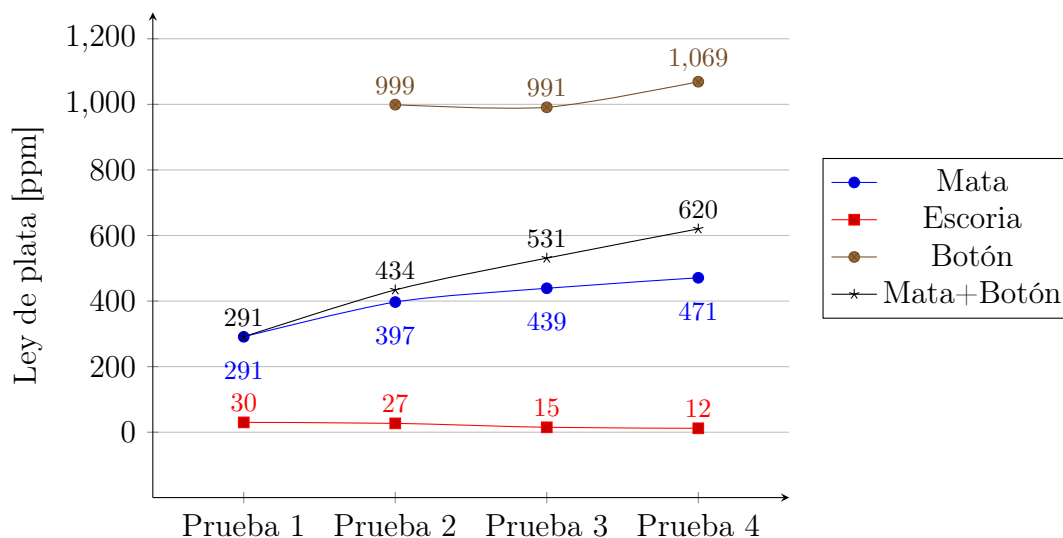
Con respecto al aluminio, es correcto empezar comentando que las concentraciones, a pesar de ser muy fiables en su valor, podrían estar infladas con respecto a lo que se podría obtener en un caso con un mayor control de la contaminación recibida por la muestra. Como se señaló en el Capítulo 4, se utilizaron crisoles de alúmina recristalizada para contener el material y llevar a cabo las pruebas. Se ha reportado en el laboratorio contaminación de muestras con aluminio al utilizar dichos crisoles, provocada por la penetración de la alúmina hacia la fase fundida durante el experimento. Desgraciadamente, estos eran los únicos disponibles en el laboratorio durante la realización de esta investigación, por lo que no hubo otra alternativa que utilizarlos; por esto, se debe ser muy crítico a la hora de estudiar los datos, teniendo en cuenta que no sólo la concentración es la que se altera, sino que se producen cambios en el comportamiento termodinámico a raíz de estas variaciones, difíciles de corregir.

Se puede ver que la ley de aluminio es alta en la escoria, manteniéndose bajo 1% para la mata y para el botón metálico. La concentración sube a medida que aumenta la adición de chatarra, bajando levemente en la prueba 4. Estas concentraciones, aunque pueden parecer bajas, podrían significar un porcentaje más alto de alúmina en la fase silicatada, repercutiendo sobre su comportamiento a través del desplazamiento de las zonas líquidas dentro de los diagramas ternarios. También podría tratarse de aluminio conformando espinela, lo cual no puede ser adecuadamente corroborado ya que no se detectó alúmina en absoluto mediante análisis microscópico, mientras que sí se detectó espinela asociada con la fayalita, cuya composición sin embargo podría presentar o no aluminio, ya que sólo fue detectado en la prueba 1 mediante difracción de rayos X. A pesar de esta incertidumbre, sí se puede afirmar de forma general que el aumento de aluminio en la fase de escoria conllevaría una reducción de la zona líquida de ésta, disminuyendo su inmiscibilidad con la mata y provocando problemas físicos en aquella. Si bien a priori esto se podría relacionar algunos de los cambios en las características de la escoria descritos en los párrafos anteriores, el efecto más concreto de dicha disminución sería la formación de más magnetita, cumpliéndose lo contrario según las observaciones, siendo de hecho éste el dato más duro con el que se cuenta en esta materia (respaldado por las tres técnicas de análisis utilizadas).

### 5.3.2. Plata, oro, paladio, platino

El estudio de los metales preciosos tienen un foco más concreto que con los elementos estudiados anteriormente: se desea conocer solamente cómo se distribuyen a través de la escoria, la mata y el botón, ya que no poseen una influencia tan grande sobre los aspectos termodinámicos del proceso como los elementos analizados anteriormente. Desgraciadamente, sólo se contó con datos fiables (por ICP) para la escoria y la mata en el caso de la plata, por lo que sólo se pudo calcular el coeficiente de distribución para este elemento. En el caso del paladio y del oro, se contó con datos de XRF para el botón y para la escoria, arrojando en el caso de la escoria concentraciones tan altas con respecto al metal blanco, cuya afinidad con estos elementos es mayor, que se optó por descartar dichos datos y asumir el valor como cero, con tal de poder corregir por balance de masa los datos de los botones metálicos de acuerdo a lo detallado en el Capítulo 4.

Contenido de plata de todas las fases para cada prueba del Experimento 2

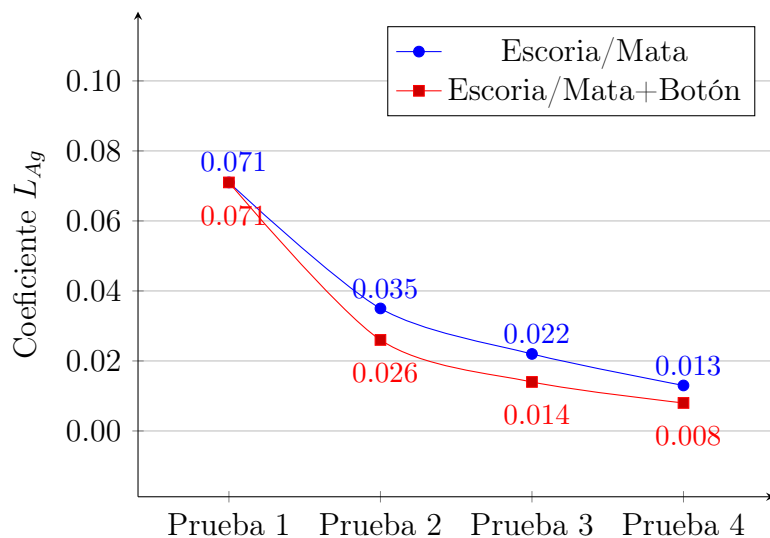


En el caso de la plata, en primer lugar se advierte del gráfico de concentraciones que las leyes de plata para la mata son mayores que los de la mata alimentada. Adicional a esto, se produce un enriquecimiento progresivo del grado de este elemento en la mata a medida que aumenta el dopaje de chatarra a la prueba, además de una disminución de la concentración de plata en la escoria. Se puede ver, así, que la adición de chatarra electrónica a la prueba provoca una concentración de plata en la fase de interés y una disminución de la pérdida del metal precioso en el descarte del proceso.

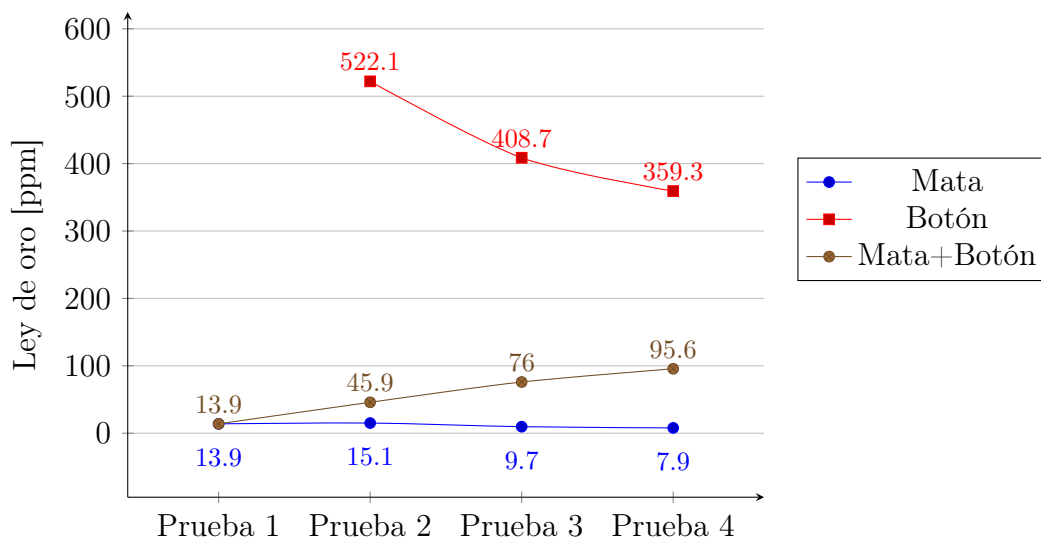
Por otro lado, en el gráfico de coeficiente  $L_{Ag}$  se puede apreciar, para empezar, que si bien el dopaje de chatarra provoca una disminución del coeficiente de distribución de este elemento en todos los casos, no es posible concluir que a mayor cantidad de chatarra menor es el coeficiente. Sí es posible afirmar que considerar la mata y el botón metálico como un producto único, disminuye el valor de  $L_{Pd}$ . Esto sugiere que el botón efectuó una concentración del elemento de interés con respecto a lo alimentado. Sin embargo, hay que destacar la magnitud de estos valores con respecto a los hallados en la literatura, siendo los últimos dos órdenes de magnitud menores. El hecho que el valor del coeficiente de distribución para el caso base sea

del mismo orden que los valores en los casos de dopaje de chatarra sugiere que la anomalía en la cantidad de paladio en la escoria sea producto del diseño de los experimentos y no una consecuencia del dopaje de chatarra.

Coefficiente de distribución de plata en toda fase formada para cada prueba



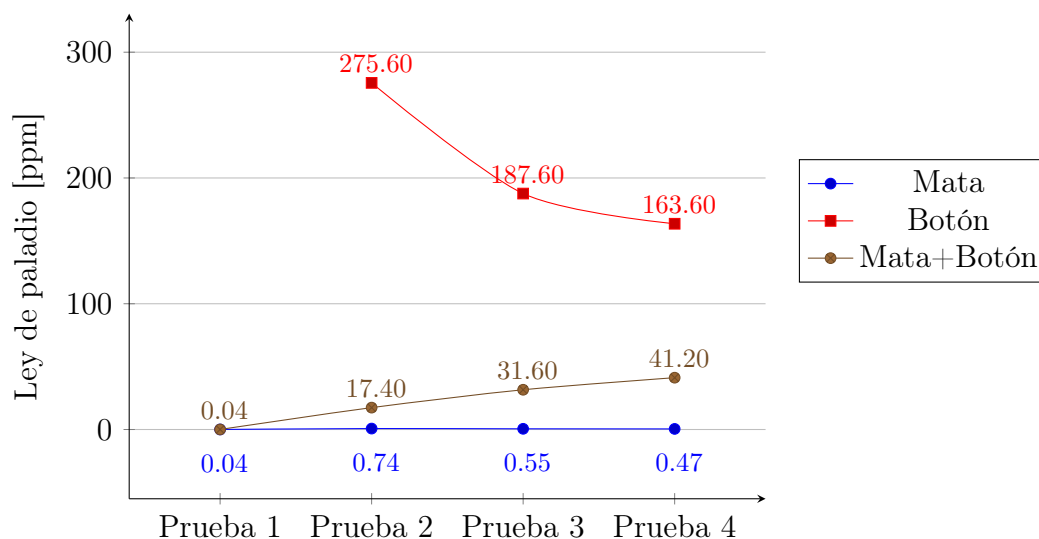
Contenido de oro de todas las fases para cada prueba del Experimento 2



Sobre el oro se puede comentar brevemente que las concentraciones de la mata, cuyos valores fueron obtenidos a partir de ICP, son muy distintas a las obtenidas para los botones metálicos, que fueron arrojadas por el análisis por XRF. No se grafican los valores para la escoria porque fueron asumidos como cero para efectos de la corrección de los valores de XRF. Viendo los datos de la mata, se puede afirmar que este supuesto no es descabellado, pues de acuerdo a la literatura el oro tiene una afinidad mayor por la mata que por la escoria; sin embargo, era uno de los objetivos de esta investigación el corroborar si esto se cumplía para el caso de estudio escogido. Así, se estipula la necesidad de continuar esta investigación efectuando análisis químico sobre los botones metálicos para poder llegar a conclusiones más fiables.

Con respecto a la concentración de oro en la mata, se puede ver que ésta tiene una subida en la prueba 2 y luego baja, hasta llegar a un valor menor al valor base en la prueba 4. Esto tiene sentido por dos razones: por un lado, si una de las explicaciones para la formación del precipitado metálico de las pruebas es la sedimentación de los elementos más pesados, el oro es un candidato perfecto para verse concentrado allí, dada su alta densidad (19.3 g/t); y por otro lado, por su afinidad por el cobre, componente mayoritario de los botones metálicos formados. Estos valores ya son altos con respecto a una mata normal, generando de este modo un potencial atractivo económico; pero, si las leyes de los botones metálicos formados fueran cercanas a la realidad, el aumento de la concentración de oro en el producto que pasa a soplado de metal serían suficientes para elevar muchísimo el valor generado por el proceso de obtención de cobre.

Contenido de paladio de todas las fases para cada prueba del Experimento 2



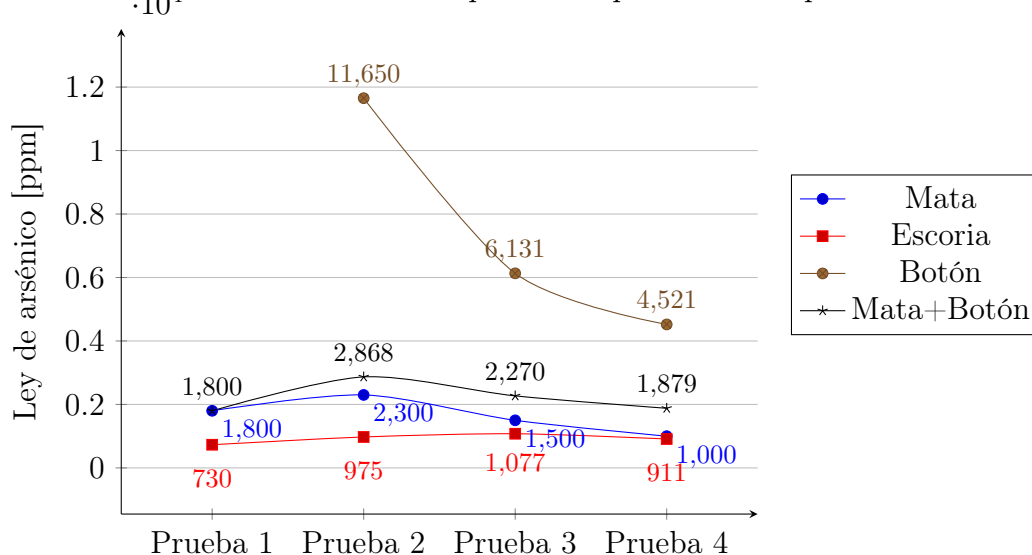
El caso del paladio es muy similar al del oro, en el cual se asumió la concentración del metal noble en la escoria como cero después de ver el valor que arrojó el ICP para la mata. Se puede ver que la cantidad de paladio en esta última es bajísima (menos de 1 gramo por tonelada para todos los casos), pudiendo asumir de forma cómoda gracias a esto que el mismo valor para la escoria es tan bajo que se puede despreciar. Además, el valor para los botones formados es muy alto, sobre 150 ppm, haciendo este dato muy poco creíble, sobre todo considerando que el valor asignado para el metal blanco por XRF fue cercano a este valor, resultando ser unas mil veces más bajo en el caso de la prueba base y al menos 200 veces menor para el resto de los casos, y que la escoria también marcó valores altos, cercanos a las 150 partes por millón, siendo que su valor real debe ser incluso menor al de la mata. Así, se indica que para esta prueba el paladio, a diferencia del oro, no representa un potencial beneficio económico a aprovechar mediante pirometalurgia.

### 5.3.3. Arsénico, antimonio, plomo

Estos elementos resultan interesantes de estudiar porque representan impurezas del proceso. Su presencia en el producto representa tanto una penalización económica, por no ser

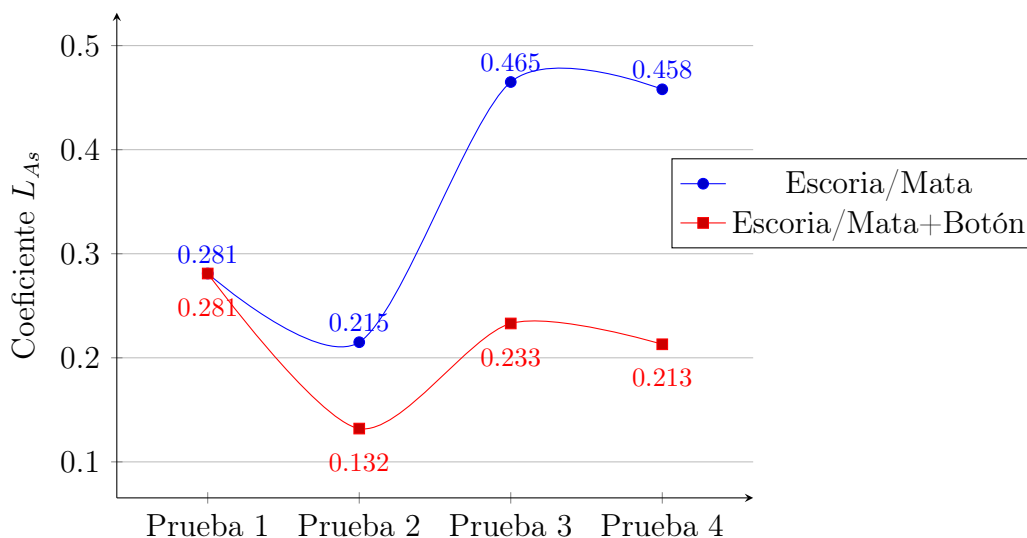
deseado y ser de difícil manejo; como una complicación operativa, pues altera el comportamiento termodinámico de las fases involucradas.

Contenido de arsénico de todas las fases para cada prueba del Experimento 2



Se ve cómo los valores de concentración son relativamente altos para todas las fases, siendo los botones metálicos los que mayor valor exhiben. El hecho de que la fase metálica de la prueba dos haya alcanzado una ley superior al 1% de arsénico se debe a su afinidad con el cobre, elemento que compone casi por completo estas fases. La escoria no parece estar concentrando efectivamente el arsénico presente, lo cual traería problemas aguas abajo del proceso, por ser cada vez más difícil remover impurezas a medida que se llega a etapas más avanzadas.

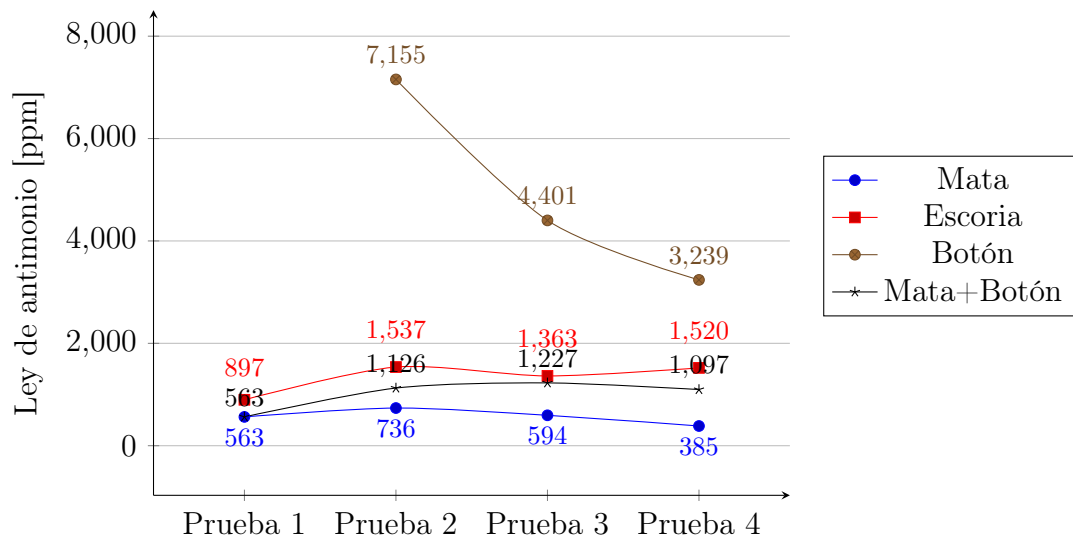
Coefficiente de distribución de arsénico de todas las fases, para cada prueba del Experimento 2



Correspondientemente, al ser la concentración de este elemento en la escoria menor a la del resto de las fases, se ve que su coeficiente de distribución es menor a uno en todos los

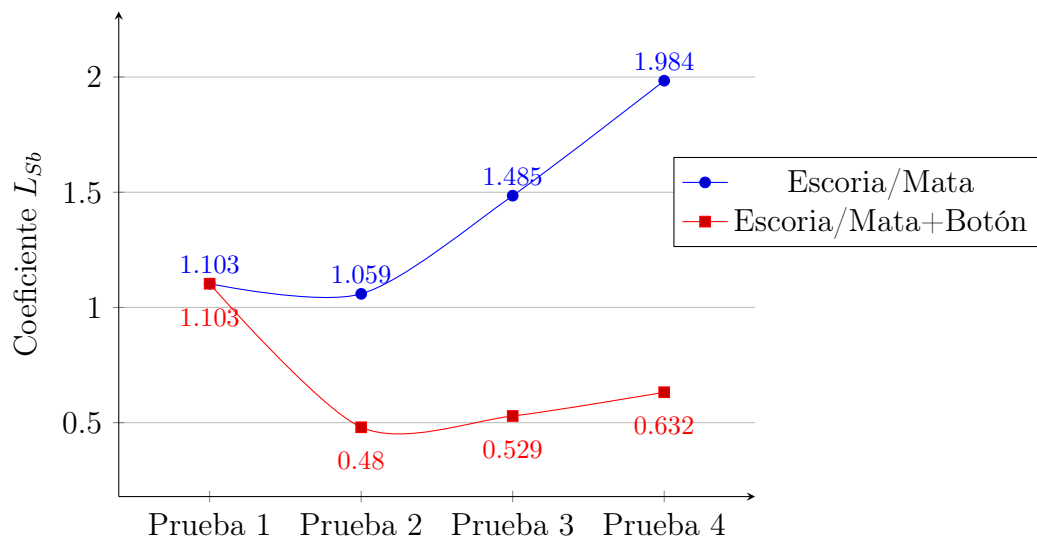
casos; es decir, que tiende a distribuirse en la mata. Se ve que los valores para el coeficiente de distribución (tanto para escoria/mata como para escoria/mata+botón) son todos menores a 1 (distribución hacia la fase de mata), sin seguir una tendencia clara. Nuevamente, este comportamiento se explica por la afinidad que posee este elemento con el cobre.

Contenido de antimonio de todas las fases para cada prueba del Experimento 2



Para el antimonio, se aprecia que el comportamiento del botón es similar al caso del arsénico, siendo significativamente mayor al del resto de las fases; sin embargo, esta vez se produce por una razón distinta. El antimonio presenta afinidad por las fases oxidadas, siendo ésta la razón de que sea mayor la concentración para la escoria que para la mata.

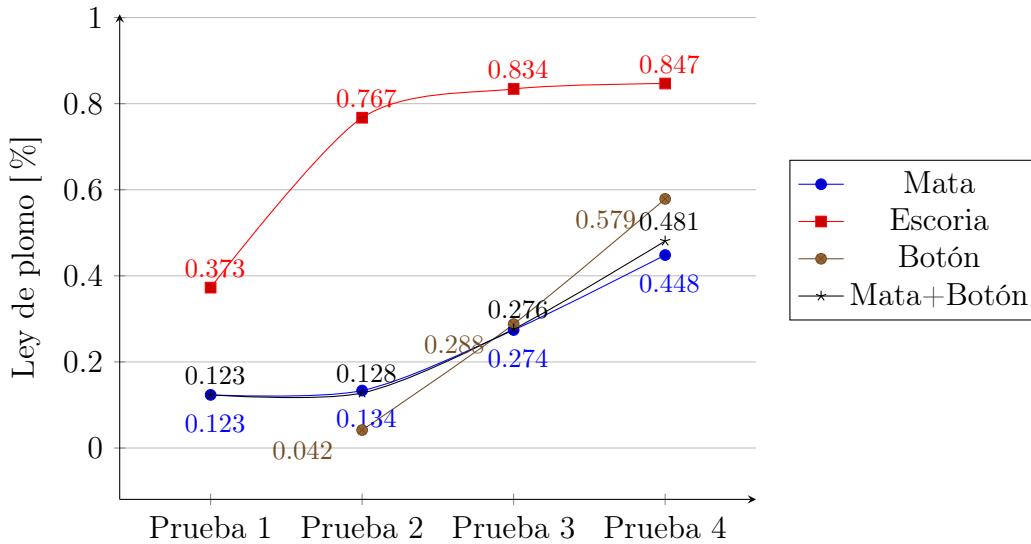
Coefficiente de distribución de antimonio de todas las fases, para cada prueba del Experimento 2



El comportamiento del antimonio en estos sistemas es distinto al de los elementos estudiados anteriormente. Si bien la diferencia entre concentraciones no es tan distinta, siendo la de la escoria ligeramente superior a la de la mata, viendo el coeficiente de distribución

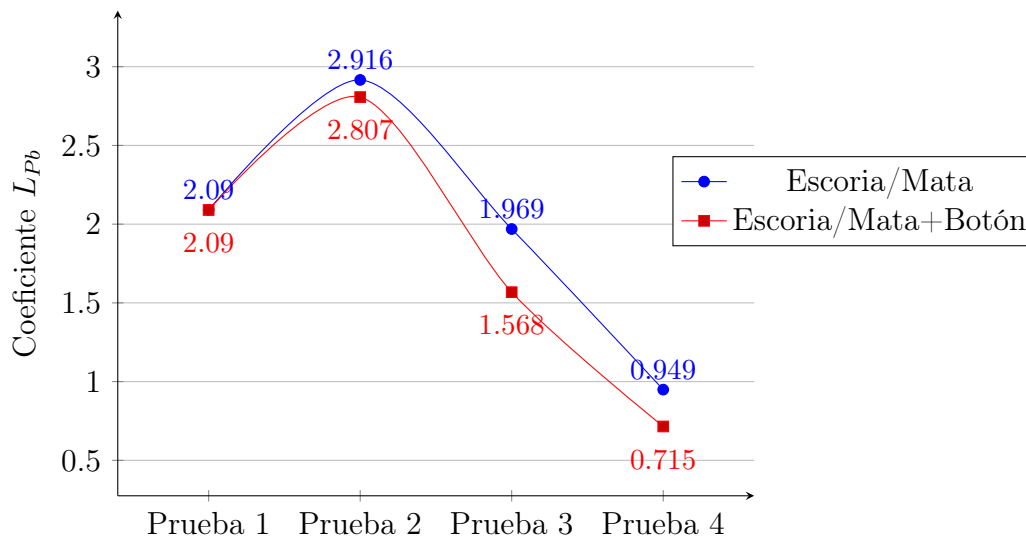
se aprecia que los valores son mayores a 1 para la relación escoria/mata, prefiriendo esta impureza la fase oxidada del experimento. Esto se revierte al considerar la suma de la mata y el botón metálico, pues este último muestra un valor de concentración de antimonio mayor al resto de los materiales estudiados. De todos modos, el botón muestra una cantidad alta de óxidos de cobre, por lo que la premisa que el antimonio mostraría una preferencia por fases oxidadas. Se observa que los valores obtenidos para los coeficientes de distribución del antimonio coinciden con los encontrados en la literatura en cuanto muestran un valor mayor a 1, es decir, que existe una preferencia por la fase de escoria para este elemento.

Contenido de plomo de todas las fases para cada prueba del Experimento 2



El plomo, al igual que el antimonio, muestra una preferencia por la escoria. Sin embargo, esta vez no se produce una afinidad fuerte con el botón metálico formado; muy al contrario, su ley está por debajo de la que posee la escoria, salvo en la última prueba.

Coefficiente de distribución de plomo en toda fase formada para cada prueba





Se ve que la adición de chatarra provoca, por un lado, una subida en el valor de la concentración para la escoria; y segundo, una preferencia por la fase de mata a medida que aumenta el dopaje, hasta llegar a un valor de coeficiente de distribución menor a uno en la prueba 4.

#### 5.3.4. Consideraciones con el dopaje de chatarra

En el experimento 2, se escogió alimentar parte del metal formado en el experimento 1 en vez de agregar directamente fragmentos de las placas tratadas por numerosas razones. La primera fue por control del contenido de especies en la muestra: no es disparatado pensar que la composición elemental encontrada para la chatarra tratada mediante la caracterización del botón metálico formado pueda ser suficientemente distinta a la del material tratado y no fundido como para causar problemas en el diseño del experimento y discrepancias entre la cantidad de elementos alimentados y la cantidad de elementos recuperados después del experimento 2. La segunda razón fue el control de gases: al trabajar en un horno sellado y con atmósfera controlada, la generación de gases contaminantes dentro del tubo de reacción podría ser problemática e incluso peligrosa para las personas que saquen el crisol del horno. La tercera fue la presencia de elementos cerámicos contenedores de metales preciosos y que no se funden a la temperatura de trabajo del experimento 1: como se vio en dicha prueba, estos componentes dificultan la operación por medio de la formación de material alrededor de las fases metálicas, lo cual habría afectado la formación de las fases esperadas en el horno; y, al carecer de equipos de procesamiento, una reducción manual de tamaño podría llevar a la pérdida de gran cantidad de metales preciosos. La última razón fue la concentración de los elementos de interés: para asegurar la detección de los metales preciosos e impurezas mediante la técnica de análisis por XRF, fue necesario considerar alimentar una gran cantidad de metal proveniente del botón metálico, lo cual hubiese significado alimentar aún más masa de chatarra de placas tratadas, por su porcentaje de metales (cercana al 20 %, un quinto de la masa total).

Todas estas razones llevaron a la selección de los tres valores de porcentaje con respecto a la alimentación total en forma de metal proveniente del experimento 1 a añadir en las pruebas: 5, 10 y 15 %. Sin embargo, no se debe confundir este valor con alimentar dichos porcentajes de chatarra de placas de circuito impreso a un horno de conversión de cobre. Dado que aproximadamente un 20 % de la chatarra corresponde al metal estudiado y el resto se pierde, alimentar, por ejemplo, 10 % de chatarra significaría estar añadiendo sólo cerca de un 2 % de la alimentación como metales al horno. Y los resultados obtenidos durante esta investigación están referidos a la adición de un porcentaje de la alimentación como metal directamente, no como chatarra. Por lo tanto, alimentar 10 % de chatarra de placas de circuito impreso equivaldría a añadir un 2 % de metales provenientes de la chatarra, lo cual además de no haber sido documentado en este trabajo no guarda relación con los resultados encontrados durante la prueba 3 de los experimentos 2. Esto es muy relevante para la comprensión de los análisis presentados durante esta investigación.

Para extender esta discusión, resulta particularmente útil calcular, en base al porcentaje de metales en la chatarra de placas de circuito impreso obtenido del experimento 1, el porcentaje de este material que debe ser alimentado a un horno para lograr alimentar los porcentajes

de metales estudiados en esta investigación. Para lograr que un 5 % de la alimentación a un reactor sea metal, se tendría que añadir un 29.34 % de la carga normal extra de esta chatarra. En otras palabras, por cada 100 gramos de alimentación primaria (mata de cobre, fundente, etc.), habría que agregar 29.34 gramos de chatarra de placas, del tipo que fueron estudiadas en esta memoria; para lograr un que 10 % de la carga corresponda a metal proveniente de placas, sería necesario añadir un 61.93 % extra, de chatarra, a la alimentación; y para lograr que un 15 % de la carga sea metal proveniente de chatarra, sería necesario añadir un 98.37 % extra de chatarra a la alimentación. Esto es casi la misma cantidad de carga alimentada normalmente a un horno que se debería añadir para lograr “reproducir” los datos obtenidos correspondientes a la prueba 4.

¿Qué plantea lo anterior? Dado que uno de los objetivos de esta investigación es abrir una línea de estudio para tratar chatarra electrónica mediante hornos de conversión de cobre en la industria nacional, cabe cuestionar en primer lugar la viabilidad de alimentar la cantidad de chatarra de placas de circuito de cobre señaladas en el párrafo anterior. En primer lugar, la capacidad de los equipos es una limitante muy importante a la hora de considerar una adición tan grande a la alimentación. Los procesos industriales consideran porcentajes de alimentación de chatarra electrónica de 10 a 15 % como máximo, y ocupan hornos que pueden manejar muy bien los gases y recuperar los polvos metalúrgicos, por lo que disminuir la carga de alimentación primaria no ejerce un impacto tan significativo. Por el contrario, una carga de un 30 % extra en chatarra electrónica significaría una baja considerable en la cantidad de material primario procesado, o una sobreutilización de los equipos, siendo ambas situaciones no deseadas en ningún caso. Hay una segunda limitante: la cantidad de placas de circuito impreso disponibles para ser tratadas por este método. Un convertidor CPS puede tratar de 600 a 1000 toneladas de mata al día, sin incluir otros materiales de la alimentación, como el fundente. En cambio, la cantidad de placas de circuito impreso que maneja la empresa patrocinadora es mucho menor en comparación: el año 2015 exportó 70 toneladas de chatarra electrónica hacia fundiciones europeas y asiáticas. Dicha suma no alcanzaría para proveer del 5 % de metales provenientes de chatarra a un horno de conversión de cobre ni por un día completo. Así, el comportamiento termodinámico estudiado en esta memoria debe ser tomado como una serie de tendencias que siguen ciertos elementos ante condiciones de alimentación determinadas (y específicas para el proceso de conversión de cobre mediante horno CPS), y no de una manera literal, buscando generar una operación que alimente tal nivel de chatarra electrónica a dichos reactores. Las tendencias encontradas en este trabajo están pensadas para impulsar nuevos estudios sobre condiciones más cercanas a la realidad, y para un mejor diseño de experimentos teniendo en cuenta el comportamiento observado en esta investigación. Como última reflexión, se apunta a realizar estudios de caracterización sobre chatarra de placas de circuito impreso que posean menor grado que las utilizadas en esta investigación, por ser más abundantes y menos atractivas para la venta a fundiciones del extranjero.

# Capítulo 6

## Conclusiones y recomendaciones

### 6.1. Principales hallazgos

Como primer resultado hallado en esta investigación, hay que referirse a las características de la muestra de chatarra de placas de circuito impreso estudiadas. Son dos sus características principales: su porcentaje de metales, el cual resultó ser bajo, pero dentro del rango normal; y su contenido de elementos valiosos, el cual fue hallado bajo para el cobre, pero alto para elementos como la plata y el oro; se encuentran dentro de los valores hallados en la literatura y se estima que representan un material con potencial económico. Es muy importante destacar además que se tuvo problemas con la adición de la chatarra al horno sin ningún tipo de pre-tratamiento mecánico, provocando que muchos elementos valiosos queden protegidos por componentes con puntos de fusión mayores al de la temperatura de trabajo y así su no aprovechamiento.

Con respecto a las pruebas de equilibrio termodinámico realizadas, la formación de un botón metálico sumergido en el metal blanco en las pruebas con dopaje de chatarra complicó los análisis de coeficiente de distribución, pues se buscaba estudiar dos fases en las cuales los elementos provenientes de las placas se repartieran. Se manejan dos razones por las cuales habría aparecido dicho botón en las pruebas con adición de chatarra: la primera es un fenómeno de sedimentación de los elementos más pesados dentro del horno (principalmente los metales de interés), que habría sucedido producto de la falta de agitación del baño fundido al interior del horno; y la segunda es la precipitación de partículas de cobre que no fueron capaces de enriquecer la mata, debido a las condiciones termodinámicas y a la incapacidad de generar reacciones propias del soplado a metal, con la consiguiente concentración de otros elementos que tienen una alta afinidad con el metal rojo, tales como el oro, la plata y el arsénico. En cualquier caso, se estipula que si bien no se puede asegurar que en el caso industrial se volviese a formar siguiendo las mismas concentraciones elementales, sí sería capaz de seguir a la próxima etapa del proceso, dado que la escoria es sangrada del horno de conversión de cobre al finalizar el soplado a escoria, quedando el resto del material listo para realizar el soplado a cobre.

Si bien se realizaron numerosos análisis a todas las fases formadas durante todas las prue-

bas de equilibrio termodinámico (además de los materiales alimentados a éstos), no todos demostraron tener la efectividad esperada para caracterizar todas las fases del estudio. A pesar de que se alcanzó una confianza aceptable sobre la mayoría de los valores de composición elemental, gracias a la corrección por análisis químico de ICP junto con los resultados obtenidos por fluorescencia de rayos X, la información sobre las especies presentes en cada caso es mucho menos confiable. El análisis microscópico sólo fue capaz de reconocer las especies principales en la escoria y en la mata (fayalita, calcosina, cobre metálico), siendo incapaz de determinar los compuestos presentes en los botones metálicos ni detectando elemento preciosos alguno; y los análisis de difracción de rayos X detectaron, además de las especies predominantes, una gran cantidad de fases poco acordes con el resto de los análisis e inconexos entre las fases del mismo tipo para distintas pruebas. Aún así, fue posible realizar un análisis en conjunto para determinar el impacto de la adición de chatarra sobre las características más relevantes del proceso de conversión de cobre.

Para el cobre, como fue mencionado anteriormente, se halló que la especie principal de las matas estudiadas fue la calcosina, cuyo porcentaje de metal rojo no pudo ser superado por la ley de esta fase. Esto se debería a la incapacidad de seguir enriqueciendo de cobre la fase sin incurrir en reacciones químicas que necesitaran una presión parcial de oxígeno determinada, distinta a la atmósfera inerte con la cual se trabajó. Esto habría provocado la precipitación de partículas de cobre que llevaron a la formación del botón metálico en las pruebas con dopaje de chatarra. Con respecto a la escoria, se encontró que su ley de cobre disminuyó a medida que aumentó el dopaje de chatarra a la prueba. Esto habría sucedido debido a la sedimentación de las partículas de metal rojo que poseía atrapadas en ella, lo cual se habría visto facilitado debido a la disminución de la cantidad de magnetita presente en la escoria, causada a su vez por la adición de chatarra. El valor de coeficiente de distribución osciló entre 0.084 y 0.022 para el caso escoria/mata, y entre 0.084 y 0.017 para el caso de escoria/mata y botón, valores acordes a lo hallado en la literatura.

En la escoria, se halló que el contenido de hierro subía ligeramente y el de silicio bajaba igualmente a medida que aumentaba la adición de metal a la prueba. Debido a un error en el diseño del experimento provocado por la poca precisión de los datos utilizados en él, se trabajó con una razón  $\text{SiO}_2/\text{Fe}$  distinta a la planificada (0.71 en vez de 0.5), lo cual causó una razón aun mayor obtenida para las escorias estudiadas. El aluminio de la prueba se concentró preferentemente en la escoria, lo cual puede haber afectado el rango de composición en el que se puede trabajar en la zona líquida, pudiendo haber causado la disminución de la cantidad de magnetita en el descarte en el caso de que haya aumentado este rango gracias a la alúmina. Se menciona, sin embargo, que este efecto podría no ser representativo de la prueba, al existir la posibilidad de contaminación de aluminio de la prueba, proveniente de los crisoles de alúmina recristalizada utilizados para las pruebas.

De los metales preciosos que se planificaron estudiar al inicio de esta investigación, sólo se pudo calcular con precisión el coeficiente de distribución para la plata, mostrando valores muy altos en la mata y en la escoria, mostrando un aumento en la concentración de este elemento en la mata a medida que se aumentaba el dopaje de chatarra, obteniendo para el caso entre escoria y mata valores entre 0.071 y 0.013, y resultando para el caso de escoria y mata más botón un rango entre 0.071 y 0.008, valores que indican una gran afinidad de este elemento por el cobre y una tendencia a seguirlo aguas abajo en el proceso. Sobre el

oro se encontró que la mata poseía una ley no menor de este elemento, la cual no pareció tener dependencia del dopaje de chatarra, bajando incluso en la última prueba del valor de la mata base, y subiendo mucho en caso de que el valor obtenido para la ley de oro del botón estuviese cercano a la realidad; y del paladio se halló que su concentración en la mata es extremadamente baja, imposibilitando un beneficio económico aprovechable a partir de este metal. Del platino sólo se hallaron valores para la mata de cobre, por lo que se dejó de lado el estudio de este elemento.

Con respecto a las impurezas, se encontró que el arsénico muestra una afinidad por el botón metálico que hace que se concentre una cantidad importante en el producto del proceso estudiado, fenómeno indeseable para seguir con la conversión. El antimonio y el plomo mostraron afinidad por la escoria, quedando muy poco material en la mata (excepto en el antimonio, el cual se concentró de manera considerable en el botón metálico)

Con todo esto, se estima que el material estudiado muestra, en líneas generales, características adecuadas para su procesamiento por pirometalurgia, a pesar de que la información con la que se contó no fue perfecta y que se cometieron algunos errores tanto en el diseño del experimento como en los materiales disponibles para realizar la prueba.

## 6.2. Trabajo futuro

Si bien el objetivo general de esta investigación fue el estudio de los aspectos técnicos de la adición de chatarra electrónica a un horno de conversión de cobre en el caso chileno, no menos importante para ella es sentar bases para que se desarrollen futuros estudios que profundicen los descubrimientos hallados durante la misma, y que analicen aspectos no contemplados en este trabajo. Con el tema del reciclaje en Chile en boga, pero no desarrollado en términos pirometalúrgicos, esta memoria pretende ser una suerte de rompehielos, abriendo sendero para el avance del reciclaje de chatarra electrónica en Chile.

El trabajo futuro sobre este tema, desde el punto de vista de la pirometalurgia, debería tomar dos caminos. Por un lado, se recomienda realizar trabajos similares bajo condiciones experimentales más controladas. El material utilizado como alimentación para estas pruebas no ha sido descartado, y dado que ahora se cuenta con información de ICP de ellos, se puede calcular el diseño del experimento de una manera mucho más precisa, además de contar con estándares de metal blanco y de escoria, con los que se podrán corregir de manera adecuada los resultados de XRF que se obtengan en el laboratorio de este tipo de materiales. Por otro lado, se sugiere ampliar los alcances de esta investigación, con el objetivo de replicar de mejor manera las condiciones operacionales de las fundiciones nacionales. Al respecto, sería de enorme utilidad enfocar los experimentos a fundiciones en específico, realizando para esto alianzas de investigación con ellas. En este trabajo se utilizó material proveniente de fundiciones chilenas, pero no obtenidas en los mismos tiempos, ni todo el material provino de una misma fundición. Además, para una réplica más exacta de lo que sucede en un equipo industrial se sugiere trascender de la prueba termodinámica y realizar pruebas de fusión y conversión, a atmósferas controladas replicando el enriquecimiento de oxígeno de cada una de estas etapas. El alcance de esta sugerencia se escapa totalmente a los de esta investigación;

es por esto que se llevaría el estudio a un nivel más profesional y a la obtención de datos más fiables para su consideración en temas industriales.

Finalmente, se sugiere estudiar los aspectos no incluidos en los alcances de esta memoria: pre-tratamiento de las muestras mediante equipos de selección y de reducción de tamaño, y caracterización de gases y polvos formados. Ya que uno de los problemas que surgen con el tratamiento de las placas de circuito impreso es la cantidad de elementos peligrosos para la salud que son capaces de liberar, tanto al ser incinerados como al ser pulverizados, este trabajo no logra incorporar una dimensión del manejo de estos residuos que podría llegar a revertir una decisión de tratamiento, estudiada sólo mediante parámetros metalúrgicos. También se sugiere rediseñar los experimentos, de tal manera de considerar una cantidad menor de alimentación como chatarra electrónica, para hacer la alternativa más viable y que no quede sólo como un estudio de tendencias. Se sugiere, por último, realizar un análisis económico de la adición de chatarra electrónica al proceso de obtención de cobre, pues es importante que no sólo el proceso de reciclaje por esta vía sea técnicamente posible, sino que además signifique un aumento del valor del negocio de las fundiciones chilenas, fortaleciendo este rubro en tiempos difíciles.

Un párrafo aparte merecen las recomendaciones de trabajos futuros con la empresa patrocinadora, la Fundación Chilenter. Esta facilitó la muestra estudiada durante esta investigación, la cual estaba compuesta de placas de circuito impresas correspondiente, según el manejo de flujos de la fundación, a placas de grado alto, su producto con mayor contenido de metales preciosos y, por lo tanto, su principal residuo y el más fácil de comercializar; sin embargo, la empresa cuenta con otros flujos de materiales susceptibles de ser tratados mediante procesos pirometalúrgicos de cobre (placas de grado medio y de grado bajo) y que son de un atractivo menor para su venta. Así, se sugiere generar un método de caracterización de estos distintos tipos de chatarra de placas de circuito impreso, para lograr comparaciones entre los distintos grados de residuos de placas y cómo cambia su comportamiento al cambiar el grado de la placa. Esto, con el objetivo de posibilitar el movimiento de estos materiales de parte de la empresa, significando una oportunidad de valorizar un material congelado y disminuir los problemas de espacio y de gastos por almacenamiento para ellos.

# Bibliografía

- [1] Comisión Chilena del Cobre. *Anuario de estadísticas del Cobre y otros minerales 1996-2015*. Maval, 2016.
- [2] Comisión Chilena del Cobre. *Análisis de Variables Claves para la Sustentabilidad de la Minería en Chile (Analysis of key variables for sustainability of mining in Chile)*. Maval, 2014.
- [3] Kohmei Halada, Masanori Shimada, and Kiyoshi Ijima. Forecasting the consumption of metals up to 2050. *Nippon Kinzoku Gakkaishi/Journal of the Japan Institute of Metals*, 71(10):831–839, 2007. ISSN 00214876. doi: 10.2320/jinstmet.71.831.
- [4] Centro de Análisis de Políticas Públicas. *Informe país: Estado del medio ambiente en Chile*. Centro de Análisis de Políticas Públicas, 2016. ISBN 9789561909946.
- [5] C.P. Baldé, F. Wang, R. Kuehr, and J. Huisman. *The Global E-Waste Monitor - 2014*. United Nations University, IAS – SCYCLE, Bonn, Germany, 2015. ISBN 9789280845556.
- [6] Atiq Uz Zaman and Mohammad Shahidul Hasan Swapan. Performance evaluation and benchmarking of global waste management systems. *Resources, Conservation and Recycling*, 114:32–41, 2016. ISSN 18790658. doi: 10.1016/j.resconrec.2016.06.020.
- [7] Federica Cucchiella, Idiano D’Adamo, S. C. Lenny Koh, and Paolo Rosa. A profitability assessment of European recycling processes treating printed circuit boards from waste electrical and electronic equipments. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, 64: 749–760, 2016. ISSN 18790690. doi: 10.1016/j.rser.2016.06.057.
- [8] Jirang Cui and Lifeng Zhang. Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158(2-3):228–256, 2008. ISSN 03043894. doi: 10.1016/j.jhazmat.2008.02.001.
- [9] Muammer Kaya. Recovery of Metals from Electronic Waste by Physical and Chemical Recycling Processes. *International Journal of Chemical, Molecular, Nuclear, Materials and Metallurgical Engineering*, 10(2):232–243, 2016. ISSN 0956-053X. doi: <http://dx.doi.org/10.1016/j.wasman.2016.08.004>.
- [10] Jörg Steinhauser, Asmo Vartiainen, and Wolfgang Wuth. Volatilization and Distribution of Impurities in Modern Pyrometallurgical Copper Processing from Complex Concen-

- trates. *JOM: Journal of The Minerals, Metals & Materials Society*, 36(1):54–61, 1984. ISSN 15431851. doi: 10.1007/BF03339916.
- [11] Mark E. Schlesinger, Matthew J. King, Kathryn C. Sole, William G. Davenport, Mark E. Schlesinger, Matthew J. King, Kathryn C. Sole, and William G. Davenport. Chapter 8 – Converting of Copper Matte. In *Extractive Metallurgy of Copper*, pages 127–153. Elsevier, 2011. ISBN 9780080967899. doi: 10.1016/B978-0-08-096789-9.10008-3.
- [12] H.J.T. Ellingham. Reductibility of oxides and sulphides in metallurgical processes. *Journal of the Society of Chemical Industry*, 63(5):125–160, 1944. ISSN 03684075. doi: 10.1002/jctb.5000630201.
- [13] N. L. Bowen and J. F. Schairer. The system, FeO-SiO<sub>2</sub>. *American Journal of Science*, s5-24(141):177–213, sep 1932. ISSN 0002-9599. doi: 10.2475/ajs.s5-24.141.177.
- [14] Hiroyuki Ohno, Hector M. Henao, and Kimio Itagaki. Effect of Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub> or MgO on Liquidus Line in the FeOX Corner of FeOX-SiO<sub>2</sub>-CaO System at 1523 K under Various Oxygen Partial Pressures. *High Temperature Materials and Processes*, 30(4-5):333–338, 2011. ISSN 2191-0324. doi: 10.1515/htmp.2011.053.
- [15] R. C. Sharma and Y. A. Chang. A thermodynamic analysis of the copper-sulfur system. *Metallurgical Transactions B*, 11(4):575–583, 1980. ISSN 03602141. doi: 10.1007/BF02670137.
- [16] William Anthony Krivsky. *Thermodynamics of the Copper-Iron-Sulfur System at Matte Smelting Temperatures*. PhD thesis, Massachusetts Institute of Technology, 1954.
- [17] Francisco J. Tavera and Egberto Bedolla. Distribution of Cu, S, O and minor elements between silica-saturated slag, matte and copper-experimental measurements. *International Journal of Mineral Processing*, 29(3-4):289–309, 1990. ISSN 03017516. doi: 10.1016/0301-7516(90)90060-C.
- [18] A Yazawa. Thermodynamic interpretation on oxidic dissolution of metal in slag. *Pyrometallurgy for complex materials and wastes*, pages 61–72, 1994.
- [19] Katri Avarmaa, Hugh O Brien, Hannu Johto, and Pekka Taskinen. Equilibrium Distribution of Precious Metals Between Slag and Copper Matte at 1250 – 1350 °C. *Journal of Sustainable Metallurgy*, 1(3):216–228, 2015. ISSN 2199-3831. doi: 10.1007/s40831-015-0020-x.
- [20] Jung Ho Heo, Soo Sang Park, and Joo Hyun Park. Effect of slag composition on the distribution behavior of Pb between FetO-SiO<sub>2</sub> (-CaO, Al<sub>2</sub>O<sub>3</sub>) slag and molten copper. *Metallurgical and Materials Transactions B: Process Metallurgy and Materials Processing Science*, 43(5):1098–1105, 2012. ISSN 10735615. doi: 10.1007/s11663-012-9701-z.
- [21] Masaru Kashima, Motonori Eguchi, and Akira Yazawa. Distribution of Impurities between Crude Copper, White Metal and Silica-Saturated Slag. *Transactions of the Japan Institute of Metals*, 19(3):152–158, 1978. ISSN 0021-4434. doi: 10.2320/matertrans1960.19.152.



- [22] M Nagamori and P. J. Mackey. Thermodynamics of Copper Matte Converting: Part II. Distribution of Au, Ag, Pb, Zn, Ni, Se, Te, Bi, Sb and As Between Copper, Matte and Slag in the Noranda Process. *Metallurgical Transactions B*, 9(4):567–579, dec 1978. ISSN 0360-2141. doi: 10.1007/BF03257205.
- [23] M. A. H. Shuva, M. A. Rhamdhani, G. A. Brooks, S. H. Masood, and M. A. Reuter. Thermodynamics of Palladium (Pd) and Tantalum (Ta) Relevant to Secondary Copper Smelting. *Metallurgical and Materials Transactions B*, 2016. ISSN 1073-5615. doi: 10.1007/s11663-016-0839-y.
- [24] Katri Avarmaa, Hugh O’Brien, and Pekka Taskinen. Equilibria of Gold and Silver between Molten Copper and FeOx-SiO2-Al2O3 Slag in WEEE Smelting at 1300 °C. In *Advances in Molten Slags, Fluxes, and Salts: Proceedings of the 10th International Conference on Molten Slags, Fluxes and Salts 2016*, pages 193–202. Springer International Publishing, Cham, 2016. doi: 10.1007/978-3-319-48769-4\_20.
- [25] A. Anindya, D. R. Swinbourne, M. A. Reuter, and R. W. Matuszewicz. Distribution of elements between copper and FeO x –CaO–SiO 2 slags during pyrometallurgical processing of WEEE. *Mineral Processing and Extractive Metallurgy*, 122(3):165–173, sep 2013. ISSN 0371-9553. doi: 10.1179/1743285513Y.0000000043.
- [26] Donald M. Levy. *Modern Copper Smelting*. C. Griffin & Company, London, 1912.
- [27] Alain Vignes. *Extractive Metallurgy 3*, volume 53. Wiley, 2013. ISBN 9788578110796. doi: 10.1017/CBO9781107415324.004.
- [28] Paul H. Brunner. Urban Mining A Contribution to Reindustrializing the City. *Journal of Industrial Ecology*, 15(3):339–341, 2011. ISSN 10881980. doi: 10.1111/j.1530-9290.2011.00345.x.
- [29] F. O. Ongondo, I. D. Williams, and S. Keynes. Estimating the impact of the "digital switchover."n disposal of WEEE at household waste recycling centres in England. *Waste Management*, 31(4):743–753, 2011. ISSN 0956053X. doi: 10.1016/j.wasman.2010.11.005.
- [30] F. O. Ongondo, I. D. Williams, and G. Whitlock. Distinct Urban Mines: Exploiting secondary resources in unique anthropogenic spaces. *Waste Management*, 45:4–9, 2015. ISSN 18792456. doi: 10.1016/j.wasman.2015.05.026.
- [31] Ernst Worrell and Markus A. Reuter. Recycling: A Key Factor for Resource Efficiency. *Handbook of Recycling: State-of-the-art for Practitioners, Analysts, and Scientists*, pages 3–8, 2014. doi: 10.1016/B978-0-12-396459-5.00001-5.
- [32] Nakamura Takashi. *Urban Mining Systems*. Springer, 2015. ISBN 1322173729 (ebk)\r9781322173726 (ebk)\r9784431550754\r4431550755\r9784431550747 (print)\r4431550747 (print)\r2191-530X. doi: 10.1007/978-4-431-55075-4.
- [33] UNEP and Markus Reuter. *Metal Recycling: Opportunities, Limits, Infrastructure*. 2013. ISBN 9789280732672. doi: 978-92-807-3267-2.

- [34] Robert U. Ayres. Metals recycling: Economic and environmental implications. *Resources, Conservation and Recycling*, 21(3):145–173, 1997. ISSN 09213449. doi: 10.1016/S0921-3449(97)00033-5.
- [35] Organisation for Economic Co-operation and Development. Extended Producer Responsibility - Updated Guidance. Technical Report 2013, 2015.
- [36] Thomas Lindhqvist. Extended Producer Responsibility in Cleaner Production: Policy Principle to Promote Environmental Improvements of Product Systems, 2000.
- [37] CONAMA. Estudio de Evaluación de Impactos Económicos, Ambientales y Sociales de la Implementación de la Responsabilidad Extendida del Productor en Chile. Technical report, 2010.
- [38] R. S. Khandpur. *Printed Circuit Boards: Design, Fabrication, Assembly and Testing*. 2005. ISBN 0071589252.
- [39] André Canal Marques, José-María Cabrera, and Célia De Fraga Malfatti. Printed circuit boards: a review on the perspective of sustainability. *Journal of Environmental Management*, 131:298–306, 2013. ISSN 1095-8630. doi: 10.1016/j.jenvman.2013.10.003.
- [40] Clyde F. Coombs. *Printed Circuits Handbook*. McGraw-Hill Professional, 2007. ISBN 0071467343. doi: 10.1036/0071467343.
- [41] Frank Rahman, Katherine H. Langford, Mark D. Scrimshaw, and John N. Lester. Polybrominated diphenyl ether (PBDE) flame retardants. *Science of the Total Environment*, 275(1-3):1–17, 2001. ISSN 00489697. doi: 10.1016/S0048-9697(01)00852-X.
- [42] Huabo Duan, Jinhui Li, Yicheng Liu, Norimasa Yamazaki, and Wei Jiang. Characterization and inventory of PCDD/Fs and PBDD/Fs emissions from the incineration of waste printed circuit board. *Environmental Science and Technology*, 45(15):6322–6328, 2011. ISSN 0013936X. doi: 10.1021/es2007403.
- [43] Consejo de la Unión Europea Parlamento Europeo. Directiva 2011/65/UE del Parlamento Europeo y del Consejo, de 8 de junio de 2011 , sobre restricciones a la utilización de determinadas sustancias peligrosas en aparatos eléctricos y electrónicos Texto pertinente a efectos del EEE, 2011.
- [44] Wenzhi He, Guangming Li, Xingfa Ma, Hua Wang, Juwen Huang, Min Xu, and Chunjie Huang. WEEE recovery strategies and the WEEE treatment status in China. *Journal of Hazardous Materials*, 136(3):502–512, 2006. ISSN 03043894. doi: 10.1016/j.jhazmat.2006.04.060.
- [45] Chao Guo, Hui Wang, Wei Liang, Jiangang Fu, and Xin Yi. Liberation characteristic and physical separation of printed circuit board (PCB). *Waste Management*, 31(9-10): 2161–2166, 2011. ISSN 0956053X. doi: 10.1016/j.wasman.2011.05.011.
- [46] Jakub Szalatkiewicz. Metals Content in Printed Circuit Board Waste. *Polish Journal of Environmental Studies*, 23(6):2365–2369, 2014.

- [47] Pejman Hadi, Meng Xu, Carol S K Lin, Chi Wai Hui, and Gordon McKay. Waste printed circuit board recycling techniques and product utilization. *Journal of Hazardous Materials*, 283:234–243, 2015. ISSN 18733336. doi: 10.1016/j.jhazmat.2014.09.032.
- [48] Z. H I Sun, Y. Xiao, J. Sietsma, H. Agterhuis, G. Visser, and Y. Yang. Characterisation of metals in the electronic waste of complex mixtures of end-of-life ICT products for development of cleaner recovery technology. *Waste Management*, 35:227–235, 2015. ISSN 18792456. doi: 10.1016/j.wasman.2014.09.021.
- [49] Khandakar Md Habib Al Razi. Resourceful recycling process of waste desktop computers: A review study. *Resources, Conservation and Recycling*, 110:30–47, 2016. ISSN 18790658. doi: 10.1016/j.resconrec.2016.03.017.
- [50] Manju Gurung, Birendra Babu Adhikari, Hidetaka Kawakita, Keisuke Ohto, Katsutoshi Inoue, and Shafiq Alam. Selective Recovery of Precious Metals from Acidic Leach Liquor of Circuit Boards of Spent Mobile Phones Using Chemically Modified Persimmon Tannin Gel. *Industrial & Engineering Chemistry Research*, 51(37):11901–11913, 2012. ISSN 08885885. doi: 10.1021/ie3009023.
- [51] J Wood, S Creedy, R Matuszewicz, and M Reuter. Secondary Copper Processing using Outotec Ausmelt TSL Technology. In *MetPlant 2011 Plant Design & Operating Strategies – World’s Best Practice*, pages 8–9, Perth, Western Australia, 2011. ISBN 9781921522444.
- [52] Christian Hagelüken. Recycling of electronic scrap at Umicore ’ s integrated metals smelter and refinery. *Erzmetall*, 59(3):152 – 161, 2006. ISSN 16132394.
- [53] Christian Hagelüken. Paving the NF-Metals way towards a Circular Economy. In *Recycling of Non-Ferrous Metals*, Kraków, 2016.
- [54] Markus A Reuter. Outotec Ausmelt Top Submerged Lance (TSL): Lead (& Zinc/Copper) smelting opportunities & Infrastructure. In *GDMB Lead Meeting*, number May, Landskrona, 2014.
- [55] Roger Sundqvist. Rönnskär - A smelter in change, 2013. URL <http://www.georange.se/upl/files/92777.pdf>.
- [56] Boliden. Competitive Mines and Smelters: Boliden Annual Report 2015. Technical report, Boliden, Estocolmo, 2015.
- [57] R. Cayumil, R. Khanna, M. Ikram-Ul-Haq, R. Rajarao, A. Hill, and V. Sahajwalla. Generation of copper rich metallic phases from waste printed circuit boards. *Waste Management*, 34(10):1783–1792, 2014. ISSN 18792456. doi: 10.1016/j.wasman.2014.05.004.
- [58] R. Cayumil, R. Khanna, R. Rajarao, P.S. Mukherjee, and V. Sahajwalla. Concentration of precious metals during their recovery from electronic waste. *Waste Management*, 2015. ISSN 0956053X. doi: 10.1016/j.wasman.2015.12.004.

- [59] R. Cayumil, M. Ikram-Ul-Haq, R. Khanna, R. Saini, P.S. Mukherjee, B.K. Mishra, and V. Sahajwalla. High temperature investigations on optimising the recovery of copper from waste printed circuit boards. *Waste Management*, pages 1–10, 2017. ISSN 0956053X. doi: 10.1016/j.wasman.2017.01.001.
- [60] Maryam Ghodrat, M. Akbar Rhamdhani, Geoffrey Brooks, Syed Masood, and Glen Corder. Techno Economic Analysis of Electronic Waste Processing through Black Copper Smelting Route. *Journal of Cleaner Production*, 126:178–190, apr 2016. ISSN 09596526. doi: 10.1016/j.jclepro.2016.03.033.
- [61] Howard E. Taylor. Chapter 1 – Introduction. In *Inductively Coupled Plasma-Mass Spectrometry*, pages 1–5. Academic Press, 2001. ISBN 9780126838657. doi: 10.1016/B978-012683865-7/50001-6.
- [62] P Chancerel, C Meskers, C Hagelüken, and S Rotter. E-scrap metals too precious to ignore. *Recycling International*, (November):42–44, 2008.

# Apéndice A

## Fotografías de las placas de circuito impreso seleccionadas

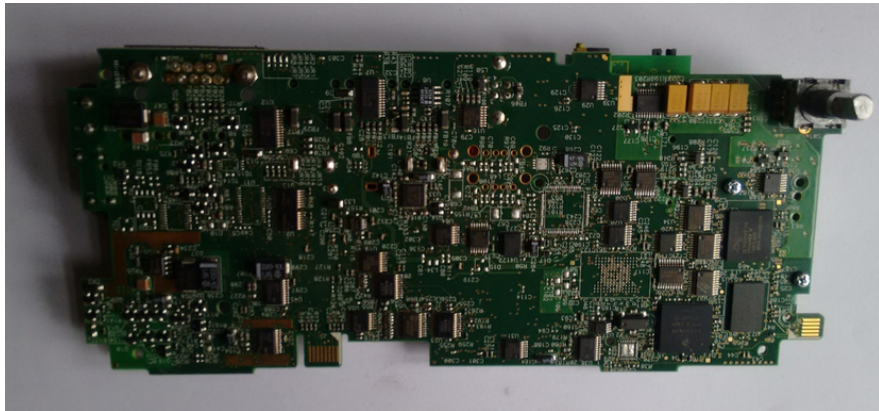


Figura A.1: Fotografía de placa número 1.



Figura A.2: Fotografía de placa número 4.



Figura A.3: Fotografía de placa número 7.

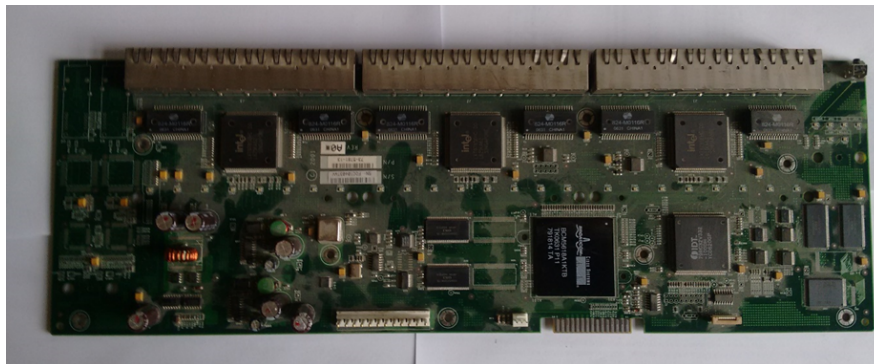


Figura A.4: Fotografía de placa número 8.

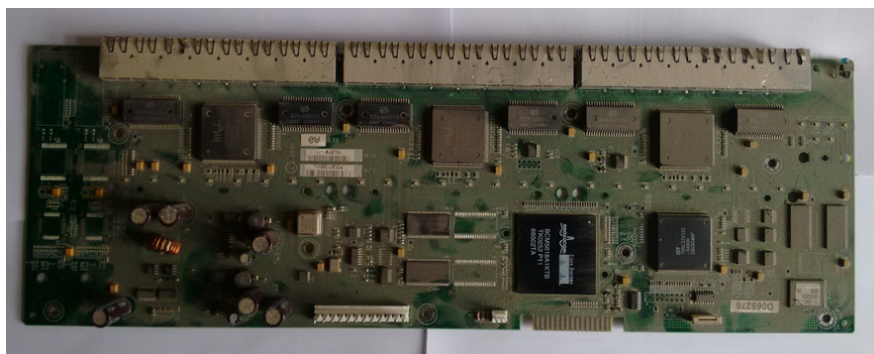


Figura A.5: Fotografía de placa número 9.

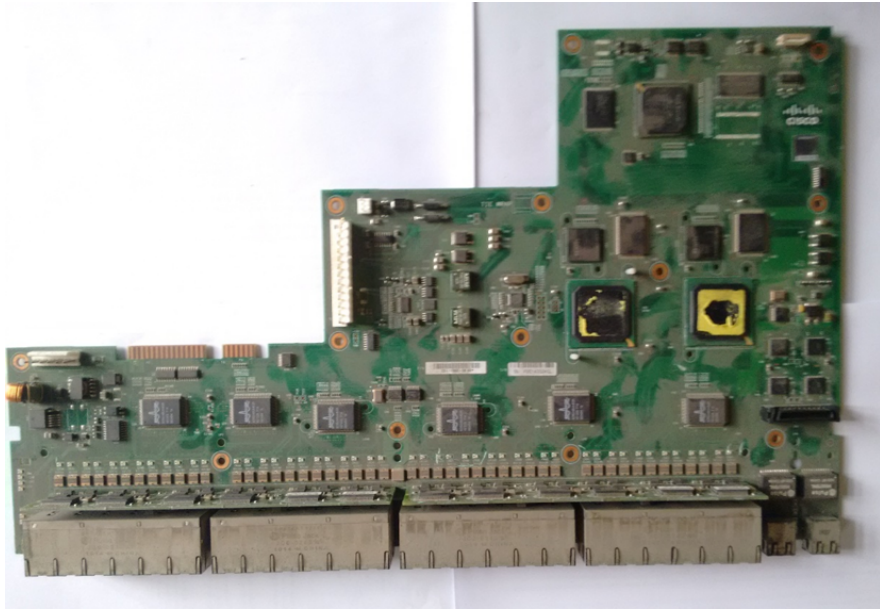


Figura A.6: Fotografía de placa número 10.

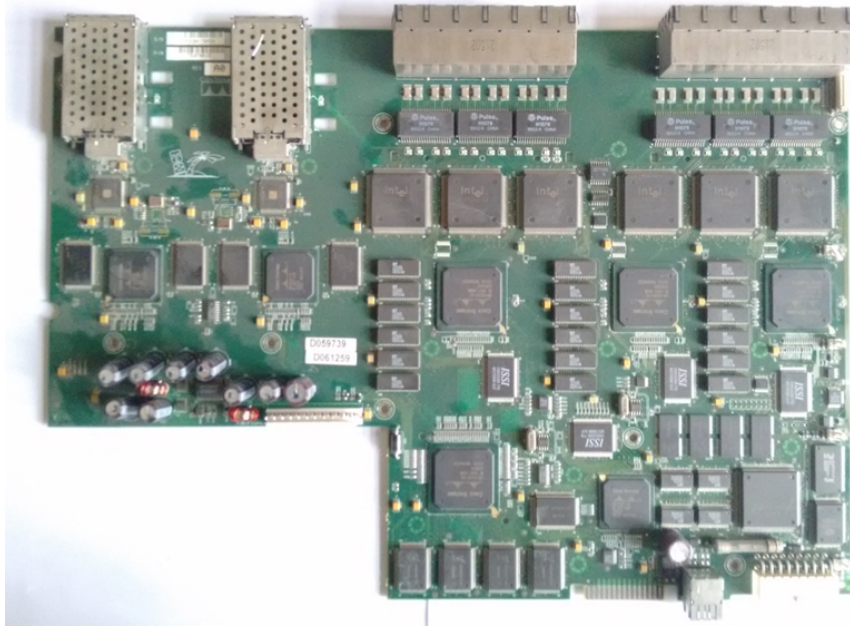


Figura A.7: Fotografía de placa número 12.

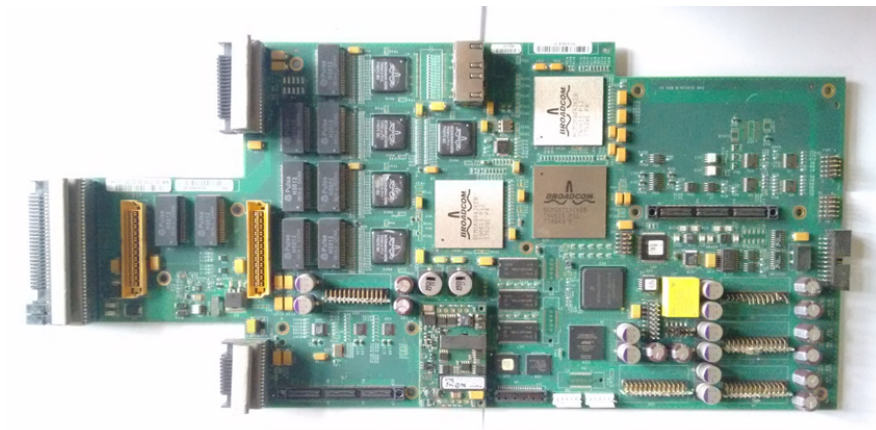


Figura A.8: Fotografía de placa número 19.



## Apéndice B

Resultados de análisis XRF para todas  
las muestras

Tabla B.1: Resultados de análisis XRF para todos los materiales estudiados, en porcentaje en peso.

Experimento	Tipo	Mg	Mg +/-	Al	Al +/-	Si	Si +/-	P	P +/-	S	S +/-
Experimento 1	Metal Blanco	ND	-	ND <sup>1</sup>	-	0.46	-	0.203	-	7.236	-
	Escoria CPS	ND	-	1.03	-	7.73	-	0.362	-	1.088	-
	Botón Metálico	ND	-	4.18	0.07	4.35	0.037	0.331	0.007	1.551	0.01
Experimento 2	Metal Blanco Base	ND	4.86	0.18	0.23	0.36	0.014	0.271	0.007	8.225	0.049
	Metal Blanco 5 %	ND	5.33	0.19	0.05	0.33	0.014	0.274	0.007	8.171	0.048
	Metal Blanco 10 %	ND	4.6	0.22	0.41	0.26	0.013	0.272	0.007	8.623	0.05
	Metal Blanco 15 %	ND	4.67	0.17	0.23	0.2	0.012	0.285	0.007	8.813	0.05
	Escoria Base	ND	2.87	0.98	0.05	6.37	0.048	0.254	0.007	0.52	0.006
	Escoria 5 %	1.22	1.33	1.31	0.06	7.55	0.057	0.26	0.007	0.464	0.006
	Escoria 10 %	1.05	1.32	1.73	0.06	6.93	0.057	0.263	0.007	0.35	0.005
	Escoria 15 %	ND	3.36	1.62	0.06	6.62	0.05	0.249	0.007	0.342	0.005
	Botón 5 %	ND	8.71	0.23	0.71	0.24	0.014	0.389	0.009	0.804	0.008
	Botón 10 %	ND	6.33	0.21	0.05	0.19	0.014	0.424	0.009	1.41	0.01
Botón 15 %	ND	6.34	0.22	0.05	0.18	0.014	0.342	0.008	1.706	0.012	

Tabla B.2: Resultados de análisis XRF para todos los materiales estudiados, en porcentaje en peso (continuación).

Experimento	Tipo	Cl	Cl +/-	K	K +/-	Ca	Ca +/-	Ti	Ti +/-	V	V +/-
Experimento 1	Metal Blanco	0.142	-	0.058	-	0.205	-	ND	-	ND	-
	Escoria CPS	0.77	-	0.173	-	2.044	-	ND	-	ND	-
	Botón Metálico	ND	-	0.789	0.0058	1.683	0.009	0.119	0.0085	ND	-
Experimento 2	Metal Blanco Base	ND	0.48	0.033	0.0029	0.215	0.003	ND	0.16	ND	0.0153
	Metal Blanco 5 %	ND	0.483	0.045	0.0029	0.19	0.003	ND	0.16	ND	0.0155
	Metal Blanco 10 %	ND	0.457	0.049	0.0029	0.18	0.003	ND	0.15	ND	0.0151
	Metal Blanco 15 %	ND	0.457	0.045	0.0029	0.167	0.003	ND	0.1495	ND	0.0156
	Escoria Base	0.589	0.012	0.141	0.003	2.346	0.012	0.026	0.0061	ND	0.0187
	Escoria 5 %	0.405	0.012	0.277	0.0037	1.037	0.007	0.034	0.006	ND	0.0188
	Escoria 10 %	0.297	0.012	0.237	0.0035	1.187	0.008	0.038	0.006	ND	0.019
	Escoria 15 %	0.261	0.012	0.199	0.0032	1.043	0.007	0.027	0.0058	ND	0.0185
	Botón 5 %	ND	0.727	0.483	0.005	0.709	0.005	0.092	0.1081	ND	0.0166
	Botón 10 %	ND	0.56	0.879	0.0065	1.128	0.007	ND	0.1833	ND	0.0154
Botón 15 %	ND	0.54	0.736	0.006	1.154	0.007	0.066	0.0074	ND	0.0159	

Tabla B.3: Resultados de análisis XRF para todos los materiales estudiados, en porcentaje en peso (continuación).

Experimento	Tipo	Cr	Cr +/-	Mn	Mn +/-	Fe	Fe +/-	Co	Co +/-	Ni	Ni +/-
Experimento 1	Metal Blanco	ND	-	ND	-	1.999	-	ND	-	0.05	-
	Escoria CPS	ND	-	ND	-	45.18	-	ND	-	ND	-
	Botón Metálico	ND	-	0.27	0.0045	4.706	0.021	ND	-	0.55	0.0049
Experimento 2	Metal Blanco Base	ND	0.0097	ND	0.4	0.811	0.008	ND	0.0078	0.017	0.002
	Metal Blanco 5 %	ND	0.0095	ND	0.4067	0.411	0.005	ND	0.0065	0.04	0.0022
	Metal Blanco 10 %	ND	0.0094	ND	0.3867	0.451	0.006	ND	0.0067	0.085	0.0024
	Metal Blanco 15 %	ND	0.0095	ND	0.3867	0.441	0.006	ND	0.0066	0.099	0.0025
	Escoria Base	0.032	0.0018	0.02	0.0023	42.41	0.18	ND	0.0327	0.056	0.0023
	Escoria 5 %	0.011	0.0016	0.036	0.0023	35.92	0.19	ND	0.0318	0.057	0.0021
	Escoria 10 %	0.006	0.0048	0.055	0.0025	39.26	0.21	ND	0.0325	0.036	0.0019
	Escoria 15 %	0.008	0.0015	0.092	0.0027	40.46	0.193	ND	0.0323	0.022	0.0018
	Botón 5 %	ND	0.0095	ND	0.7067	0.013	0.016	ND	0.0048	0.178	0.0033
	Botón 10 %	ND	0.0093	ND	0.5233	0.145	0.016	ND	0.0047	0.294	0.0039
Botón 15 %	ND	0.0092	ND	0.5133	0.406	0.006	ND	0.0058	0.361	0.0042	

Tabla B.4: Resultados de análisis XRF para todos los materiales estudiados, en porcentaje en peso (continuación).

Experimento	Tipo	Cu	Cu +/-	Zn	Zn +/-	As	As +/-	Rb	Rb +/-	Sr	Sr +/-
Experimento 1	Metal Blanco	59.07	-	0.066	-	0.1	-	ND	-	0.001	-
	Escoria CPS	5.13	-	2.052	-	0.206	-	ND	-	0.011	-
	Botón Metálico	66.53	0.21	0.352	0.0062	0.056	0.007	ND	-	0.006	0.0004
Experimento 2	Metal Blanco Base	61.87	0.35	ND	0.0282	0.163	0.002	ND	0.001	7E-04	0.0005
	Metal Blanco 5 %	62.78	0.35	ND	0.0259	0.183	0.003	ND	0.001	ND	0.0007
	Metal Blanco 10 %	60.95	0.35	ND	0.0267	0.132	0.003	ND	0.001	ND	0.0007
	Metal Blanco 15 %	61.55	0.34	ND	0.0261	0.098	0.003	ND	0.001	ND	0.0007
	Escoria Base	8.93	0.04	1.82	0.0103	0.025	0.002	0.003	0.0003	0.008	0.0002
	Escoria 5 %	8.09	0.05	1.609	0.0105	0.046	0.003	0.003	0.0002	0.011	0.0002
	Escoria 10 %	4.58	0.03	1.583	0.0104	0.048	0.003	0.003	0.0003	0.008	0.0002
	Escoria 15 %	3.4	0.02	1.568	0.0096	0.039	0.003	0.003	0.0003	0.008	0.0002
	Botón 5 %	75.58	0.32	ND	0.0287	1.028	0.008	ND	0.0011	ND	0.0007
	Botón 10 %	71.33	0.3	ND	0.0274	0.541	0.006	ND	0.0011	ND	0.0007
Botón 15 %	69.61	0.31	ND	0.0255	0.399	0.006	ND	0.0011	ND	0.0007	

Tabla B.5: Resultados de análisis XRF para todos los materiales estudiados, en porcentaje en peso (continuación).

Experimento	Tipo	Y	Y +/-	Zr	Zr +/-	Nb	Nb +/-	Mo	Mo +/-	Rh	Rh +/-
Experimento 1	Metal Blanco	ND	-	ND	-	0.019	-	0.022	-	ND	-
	Escoria CPS	ND	-	0.007	-	0.008	-	0.07	-	ND	-
	Botón Metálico	ND	-	ND	-	0.017	6E-04	0.027	0.0005	ND	-
Experimento 2	Metal Blanco Base	ND	0.0013	ND	0.0047	0.017	6E-04	0.025	0.0005	ND	0
	Metal Blanco 5 %	ND	0.0013	ND	0.0046	0.015	6E-04	0.027	0.0005	ND	0
	Metal Blanco 10 %	ND	0.0015	ND	0.0047	0.015	6E-04	0.023	0.0005	ND	0
	Metal Blanco 15 %	ND	0.0017	ND	0.0047	0.015	6E-04	0.022	0.0005	ND	0
	Escoria Base	0.003	0.0003	0.006	0.0003	0.007	3E-04	0.044	0.0005	ND	0
	Escoria 5 %	0.004	0.0003	0.007	0.0003	0.005	3E-04	0.057	0.0005	ND	0
	Escoria 10 %	0.004	0.0003	0.007	0.0002	0.006	3E-04	0.052	0.0005	ND	0
	Escoria 15 %	0.004	0.0003	0.007	0.0002	0.006	3E-04	0.055	0.0005	ND	0
	Botón 5 %	ND	0.0012	ND	0.0051	0.024	9E-04	0.031	0.0006	ND	0
	Botón 10 %	ND	0.0016	ND	0.0048	0.019	8E-04	0.025	0.0006	ND	0
Botón 15 %	ND	0.002	ND	0.0046	0.017	7E-04	0.024	0.0006	ND	0	

Tabla B.6: Resultados de análisis XRF para todos los materiales estudiados, en porcentaje en peso (continuación).

Experimento	Tipo	Pd	Pd +/-	Ag	Ag +/-	Cd	Cd +/-	Sn	Sn +/-	Sb	Sb +/-
Experimento 1	Metal Blanco	0.022	-	0.009	-	ND	-	ND	-	ND	-
	Escoria CPS	0.02	-	ND	-	ND	-	ND	-	0.228	-
	Botón Metálico	0.015	0.0004	0.061	0.0018	ND	-	3.663	0.0175	0.089	0.0037
Experimento 2	Metal Blanco Base	0.023	0.0004	0.011	0.0015	ND	0.014	0.009	0.0092	0.046	0.0033
	Metal Blanco 5 %	0.023	0.0004	0.018	0.0016	ND	0.014	0.065	0.0028	0.052	0.0035
	Metal Blanco 10 %	0.022	0.0004	0.019	0.0016	ND	0.015	0.133	0.0032	0.044	0.0033
	Metal Blanco 15 %	0.022	0.0004	0.021	0.0016	ND	0.015	0.136	0.0033	0.026	0.0033
	Escoria Base	0.016	0.0003	ND	0.0133	ND	0.017	0.011	0.0016	0.079	0.0024
	Escoria 5 %	0.012	0.0003	ND	0.0144	ND	0.018	0.443	0.0036	0.126	0.0025
	Escoria 10 %	0.012	0.0003	ND	0.0145	ND	0.018	0.417	0.0035	0.109	0.0025
	Escoria 15 %	0.012	0.0003	ND	0.0141	ND	0.018	0.408	0.0033	0.123	0.0025
	Botón 5 %	0.036	0.0005	0.043	0.002	ND	0.013	0.751	0.0071	0.527	0.007
	Botón 10 %	0.027	0.0005	0.043	0.002	ND	0.014	3.026	0.017	0.324	0.0058
Botón 15 %	0.025	0.0005	0.046	0.002	ND	0.014	3.131	0.0178	0.239	0.0052	

Tabla B.7: Resultados de análisis XRF para todos los materiales estudiados, en porcentaje en peso (continuación).

Experimento	Tipo	W	W +/-	Pt	Pt +/-	Au	Au +/-	Hg	Hg +/-	Pb	Pb +/-
Experimento 1	Metal Blanco	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	0.1	-
	Escoria CPS	ND	-	ND	-	ND	-	ND	-	0.334	-
	Botón Metálico	ND	-	ND	-	0.02	0.003	ND	-	4.029	0.014
Experimento 2	Metal Blanco Base	ND	0.023	ND	0.0014	ND	0.007	ND	0.0072	0.01	0.0014
	Metal Blanco 5 %	ND	0.0218	ND	0.0014	ND	0.007	ND	0.007	0.015	0.0016
	Metal Blanco 10 %	ND	0.022	ND	0.0014	ND	0.007	ND	0.007	0.104	0.0026
	Metal Blanco 15 %	ND	0.0218	ND	0.0014	ND	0.007	ND	0.0072	0.205	0.0036
	Escoria Base	ND	0.0395	ND	0.0011	ND	0.007	ND	0.0103	0.39	0.0034
	Escoria 5 %	ND	0.0426	ND	0.0013	ND	0.009	ND	0.0114	0.691	0.0051
	Escoria 10 %	ND	0.0423	ND	0.0013	ND	0.01	ND	0.0112	0.749	0.0055
	Escoria 15 %	ND	0.0406	ND	0.0013	ND	0.009	ND	0.0108	0.731	0.0051
	Botón 5 %	ND	0.0373	ND	0.0013	0.051	0.004	ND	0.0099	0.038	0.0024
	Botón 10 %	ND	0.0328	ND	0.0013	0.041	0.003	ND	0.0095	0.265	0.0044
	Botón 15 %	ND	0.0309	ND	0.0013	0.029	0.003	ND	0.0092	0.532	0.0061



Tabla B.8: Resultados de análisis XRF para todos los materiales estudiados, en porcentaje en peso (continuación).

<b>Experimento</b>	<b>Tipo</b>	<b>Bi</b>	<b>Bi +/-</b>	<b>Th</b>	<b>Th +/-</b>	<b>U</b>	<b>U +/-</b>	<b>LE<sup>2</sup></b>
<b>Experimento 1</b>	<b>Metal Blanco</b>	ND	-	0.479	-	ND	-	29.7
	<b>Escoria CPS</b>	ND	-	0.013	-	ND	-	28.06
	<b>Botón Metálico</b>	ND	-	0.34	0.0037	ND	-	21.04
<b>Experimento 2</b>	<b>Metal Blanco Base</b>	ND	0.0592	0.56	0.0059	ND	0.005	27.22
	<b>Metal Blanco 5 %</b>	ND	0.0604	0.588	0.0061	ND	0.005	26.58
	<b>Metal Blanco 10 %</b>	ND	0.0601	0.561	0.0059	ND	0.005	27.99
	<b>Metal Blanco 15 %</b>	ND	0.0604	0.567	0.006	ND	0.005	27.17
	<b>Escoria Base</b>	ND	0.0182	0.014	0.0006	0.004	4E-04	34.9
	<b>Escoria 5 %</b>	ND	0.0207	0.011	0.0005	0.003	4E-04	40.72
	<b>Escoria 10 %</b>	ND	0.021	0.01	0.0005	0.003	4E-04	41.32
	<b>Escoria 15 %</b>	ND	0.0204	0.01	0.0005	0.003	4E-04	42.68
	<b>Botón 5 %</b>	ND	0.061	0.91	0.008	ND	0.005	18.04
	<b>Botón 10 %</b>	ND	0.0578	0.763	0.0069	ND	0.005	19.01
	<b>Botón 15 %</b>	ND	0.057	0.696	0.0066	ND	0.005	20.08

# Apéndice C

## Microfotografías

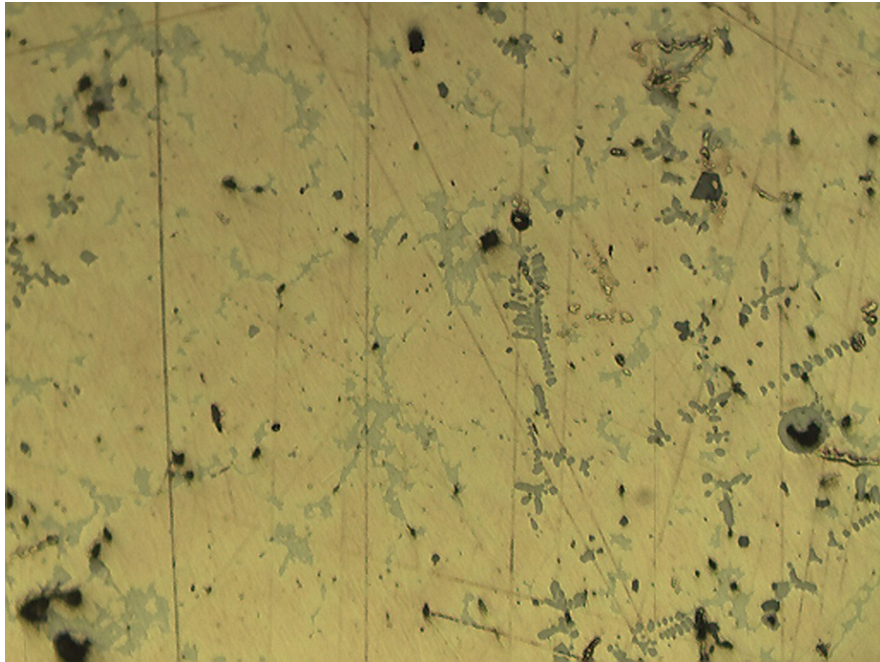


Figura C.1: Microfotografía 4 del botón metálico formado en el experimento 1 (objetivo 20x).

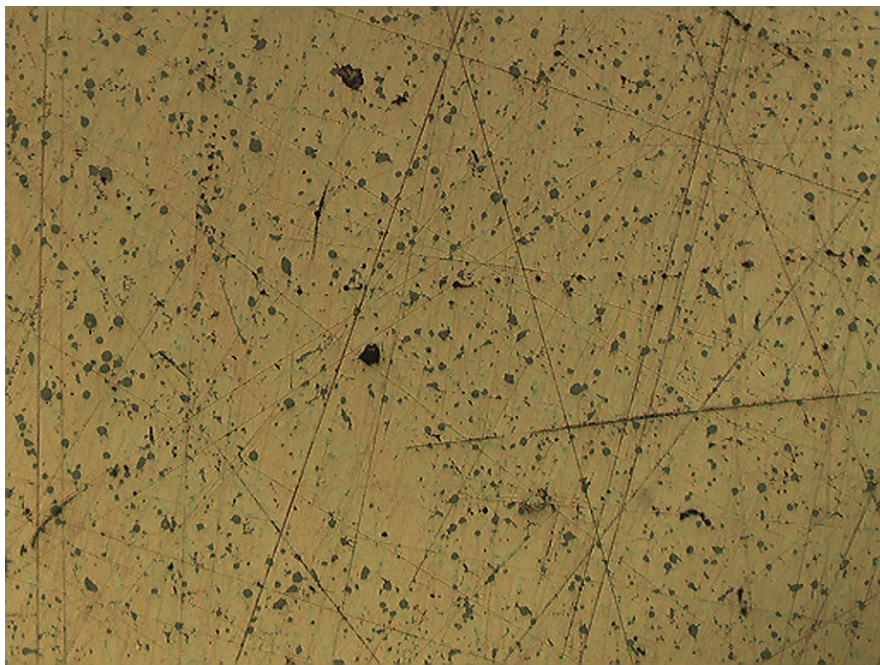


Figura C.2: Microfotografía 3 del botón metálico formado en la prueba 2 del experimento 2 (objetivo 10x).

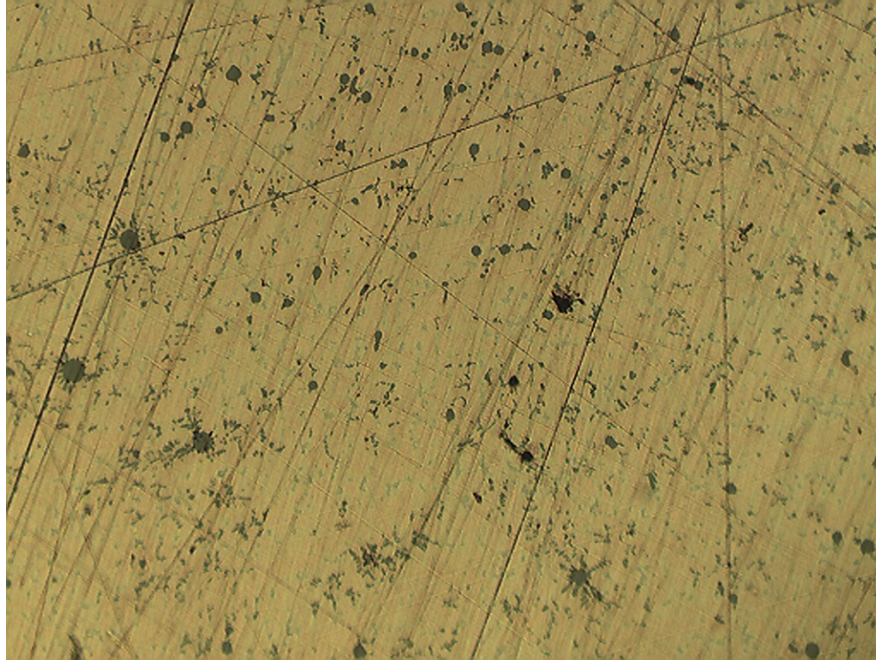


Figura C.3: Microfotografía 3 del botón metálico formado en la prueba 3 del experimento 2 (objetivo 10x).

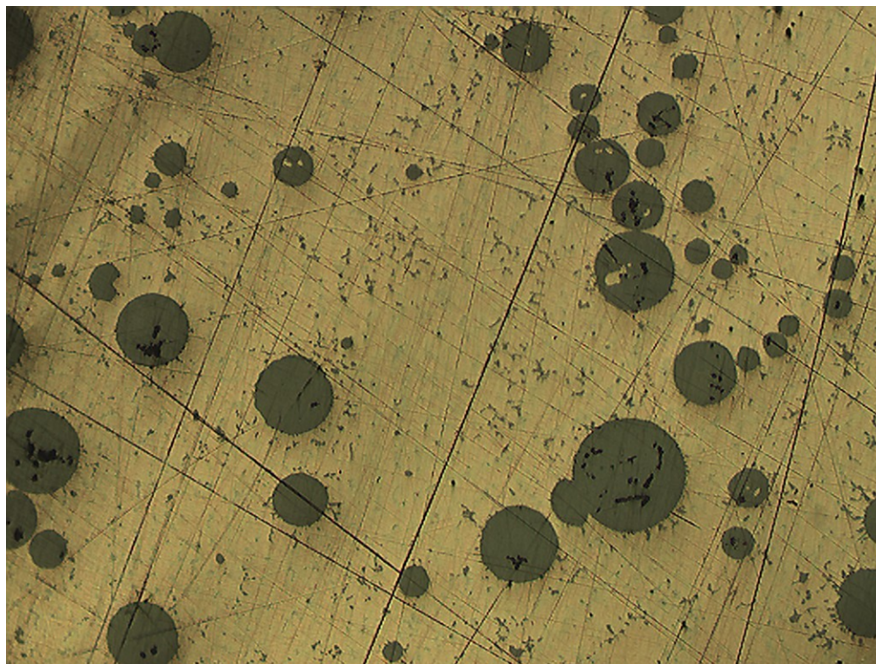


Figura C.4: Microfotografía 4 del botón metálico formado en la prueba 3 del experimento 2 (objetivo 10x).

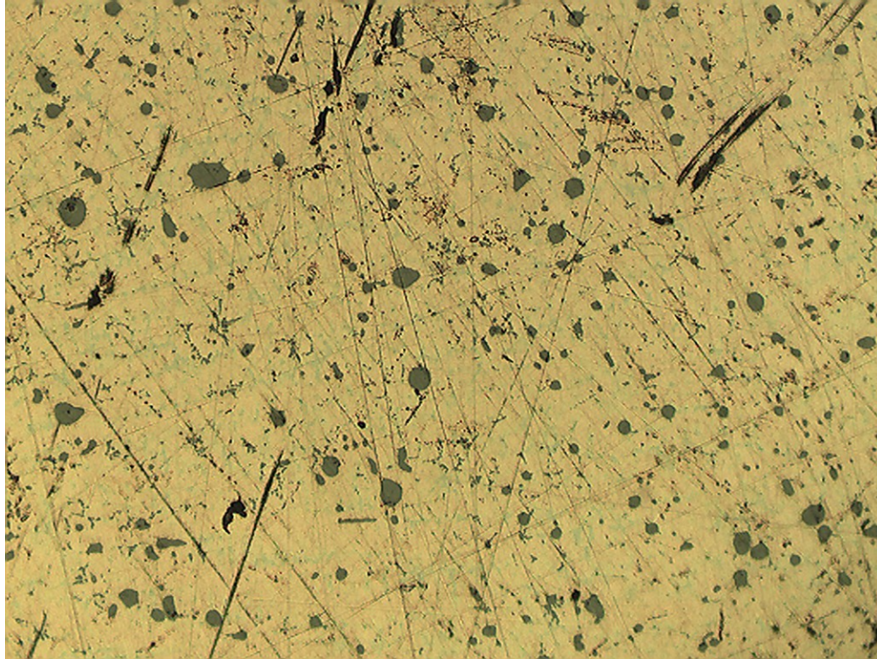


Figura C.5: Microfotografía 3 del botón metálico formado en la prueba 4 del experimento 2 (objetivo 10x).

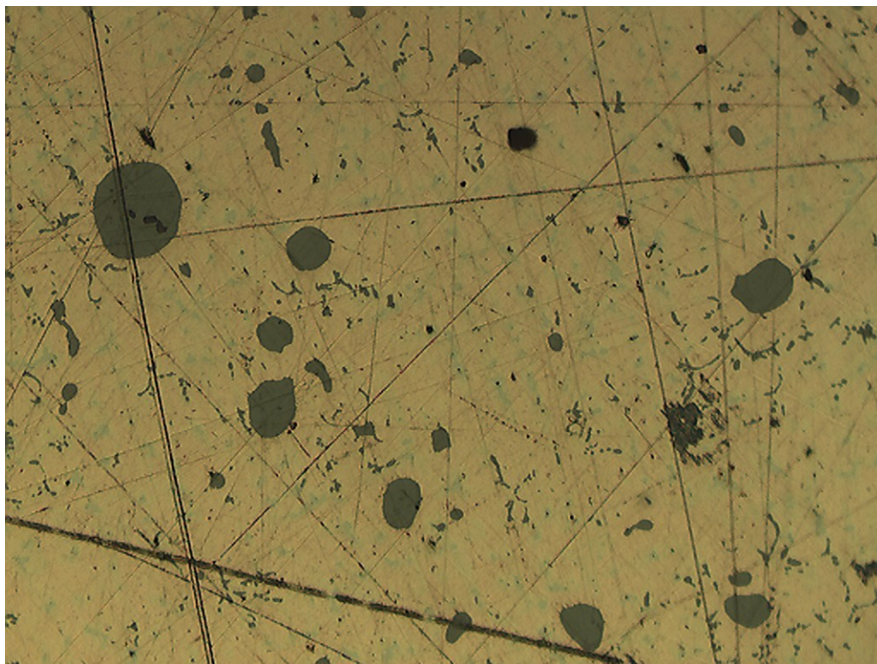


Figura C.6: Microfotografía 4 del botón metálico formado en la prueba 4 del experimento 2 (objetivo 20x).

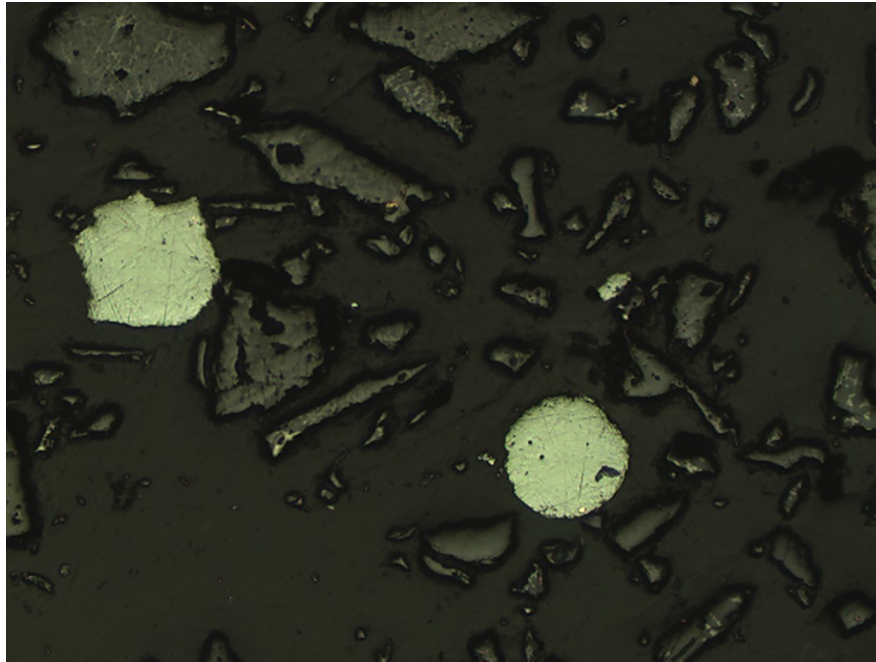


Figura C.7: Microfotografía 3 de la escoria alimentada al experimento 2 (objetivo 10x ).

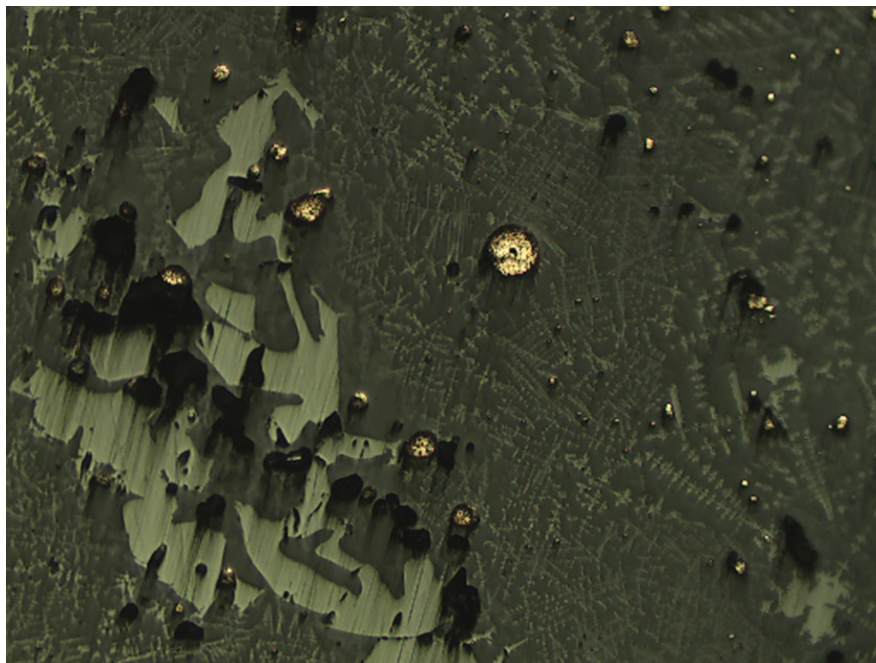


Figura C.8: Microfotografía 3 de la escoria formada en la prueba 1 del experimento 2 (objetivo 10x).

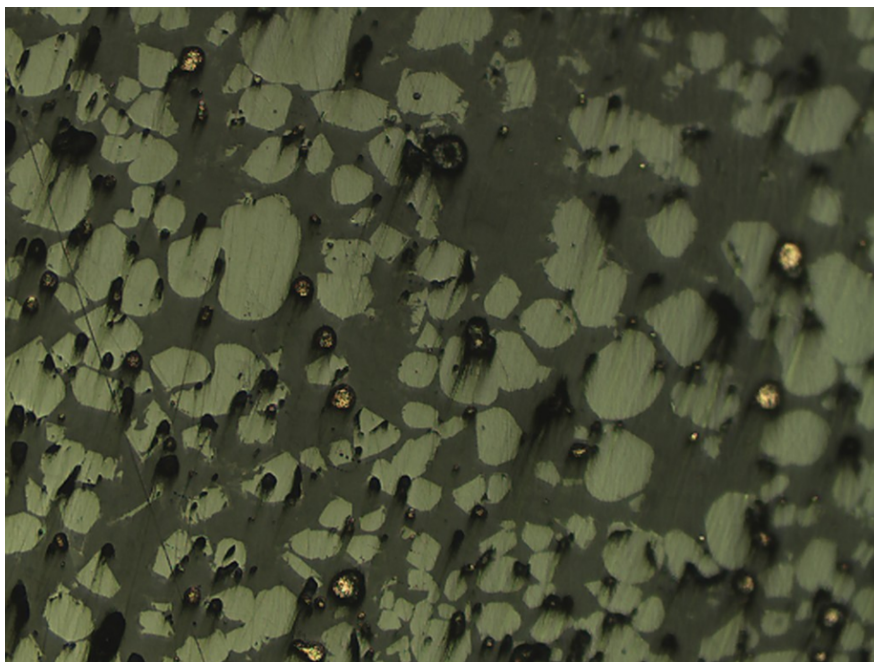


Figura C.9: Microfotografía 4 de la escoria formada en la prueba 1 del experimento 2 (objetivo 10x).

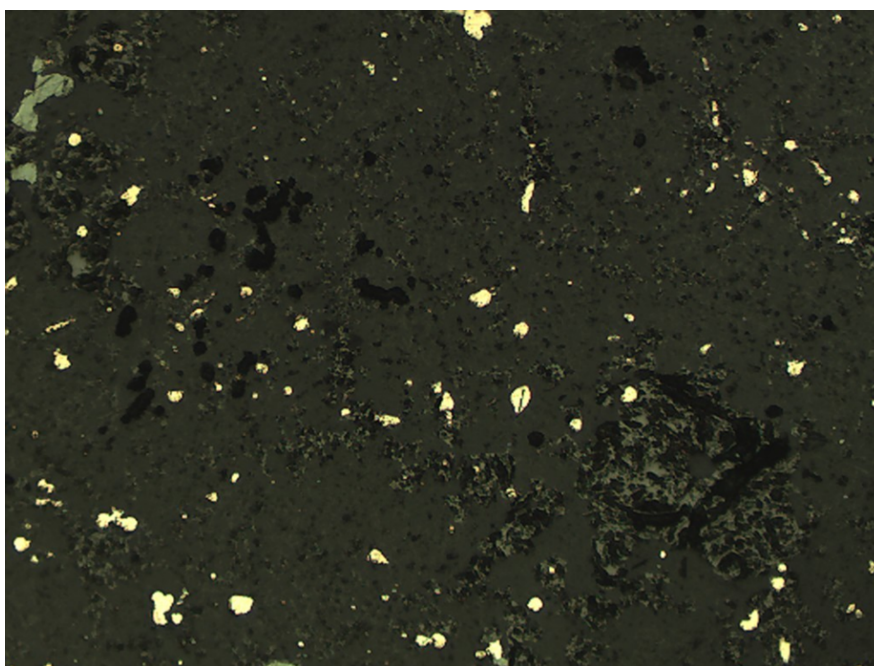


Figura C.10: Microfotografía 3 de la escoria formada en la prueba 2 del experimento 2 (objetivo 10x).

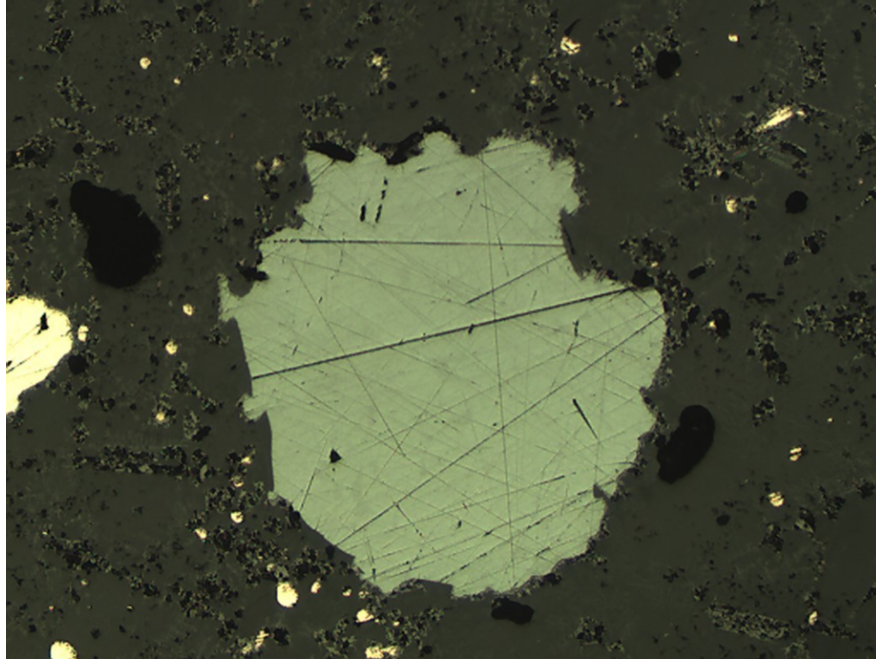


Figura C.11: Microfotografía 4 de la escoria formada en la prueba 3 del experimento 2 (objetivo 10x).

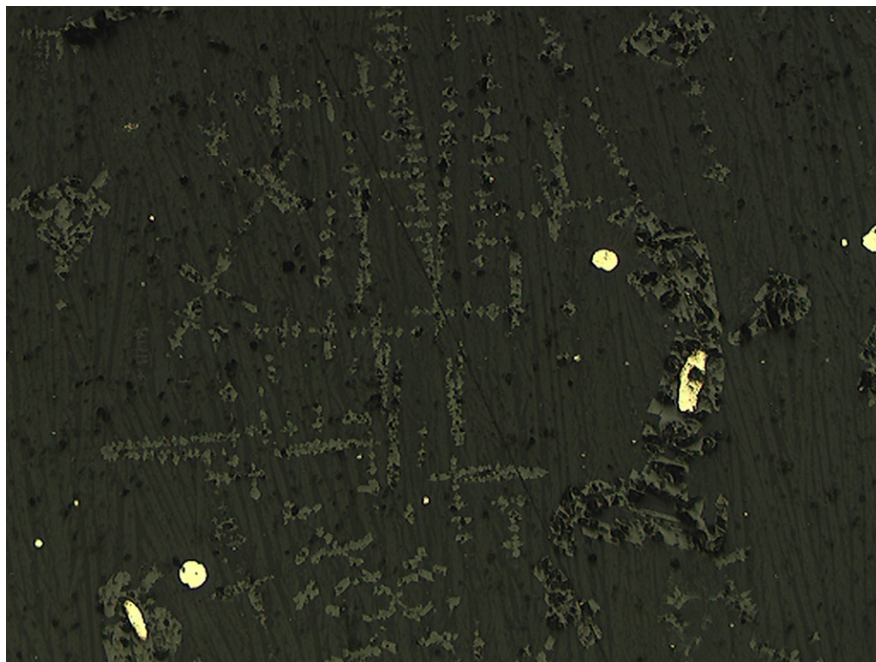


Figura C.12: Microfotografía 4 de la escoria formada en la prueba 4 del experimento 2 (objetivo 20x).



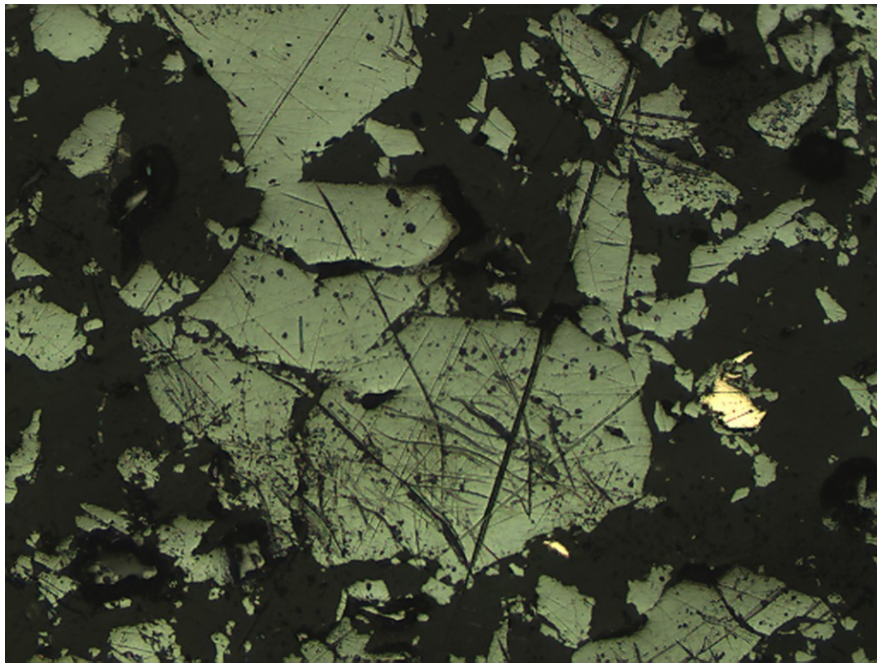


Figura C.13: Microfotografía 4 de la mata alimentada al experimento 2 (objetivo 10x).

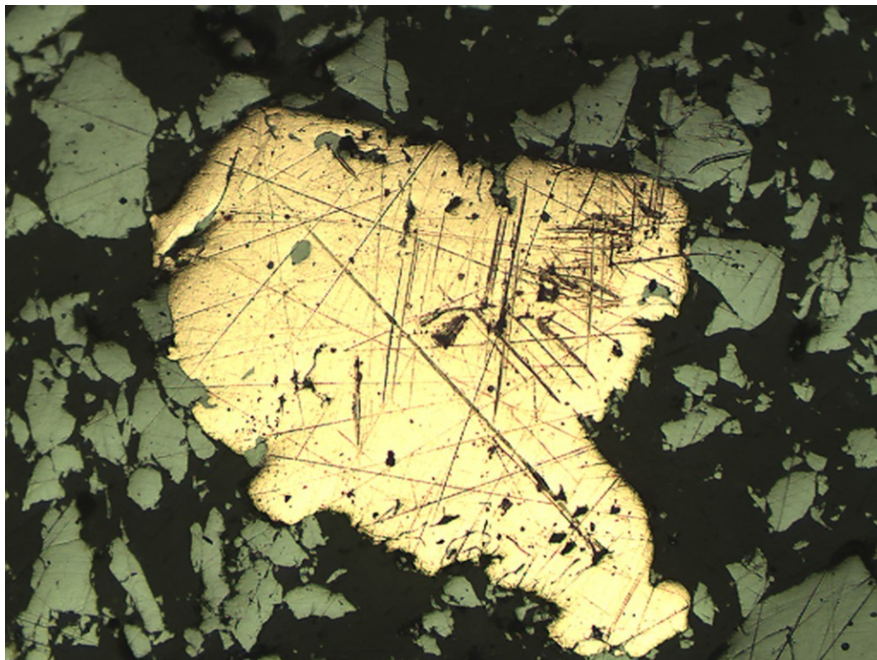


Figura C.14: Microfotografía 5 de la mata alimentada al experimento 2 (objetivo 10x).

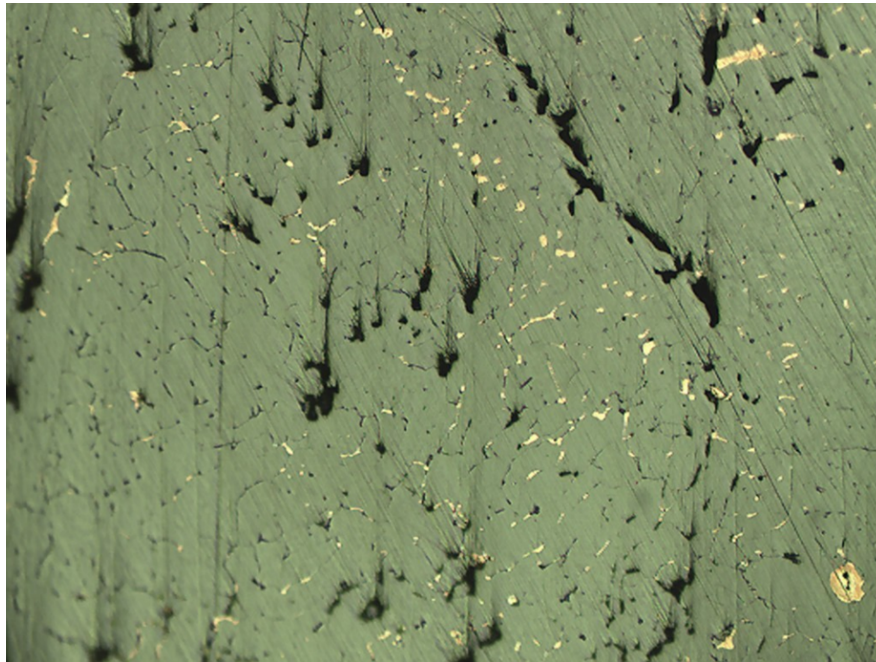


Figura C.15: Microfotografía 3 del metal blanco formado en la prueba 1 del experimento 2 (objetivo 10x).

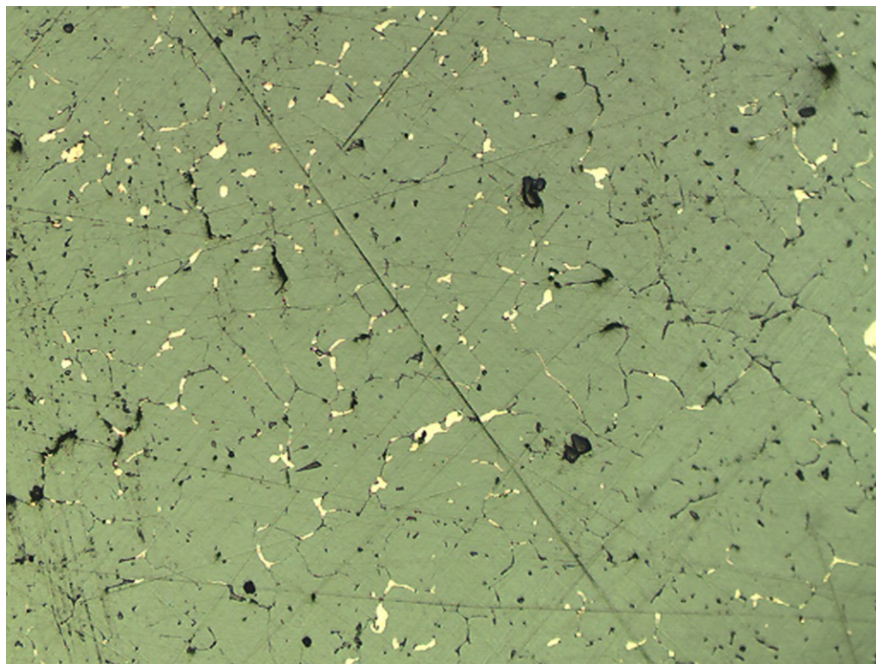


Figura C.16: Microfotografía 3 del metal blanco formado en la prueba 2 del experimento 2 (objetivo 10x).

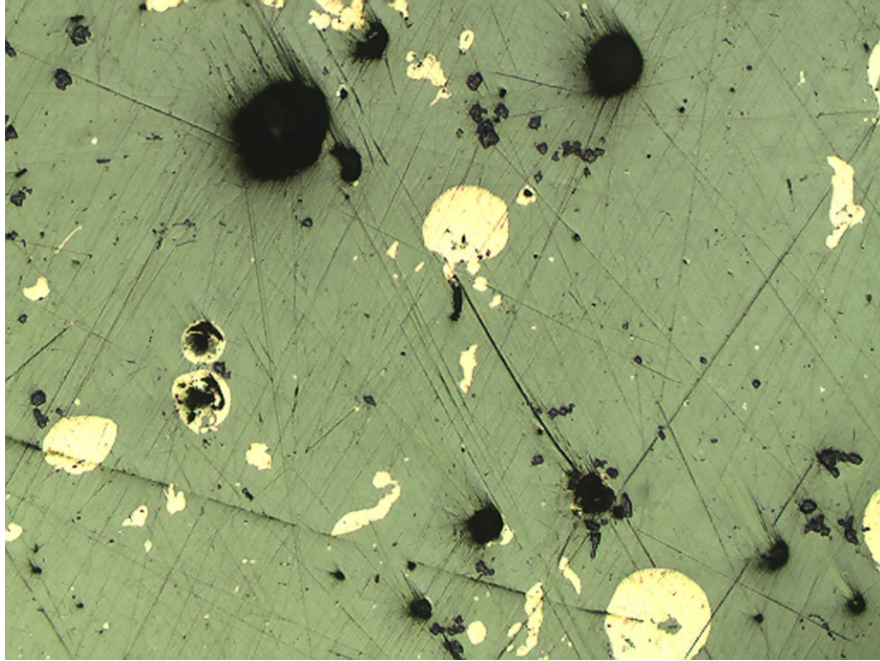


Figura C.17: Microfotografía 3 del metal blanco formado en la prueba 3 del experimento 2 (objetivo 10x).

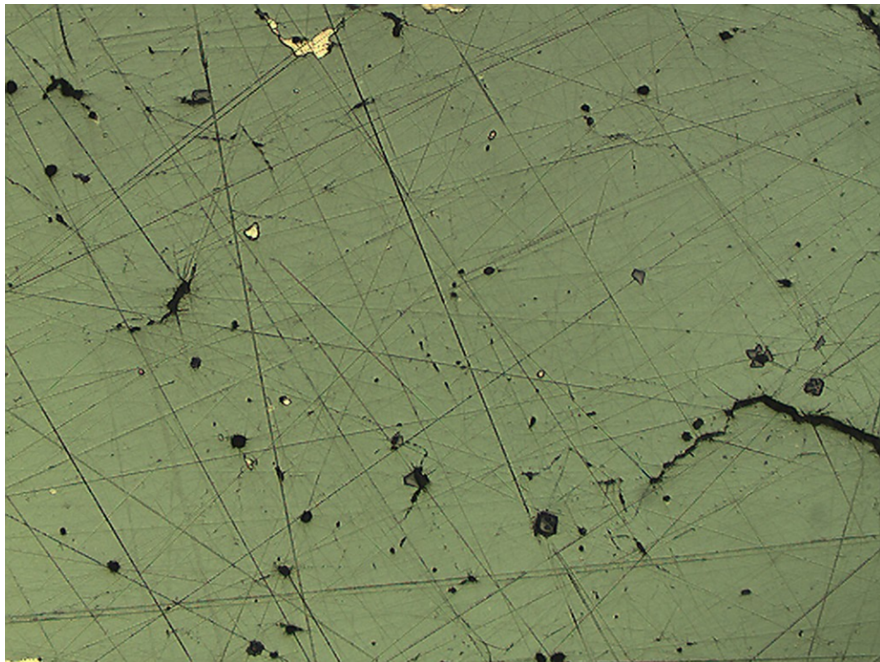


Figura C.18: Microfotografía 4 del metal blanco formado en la prueba 4 del experimento 2 (objetivo 10x).

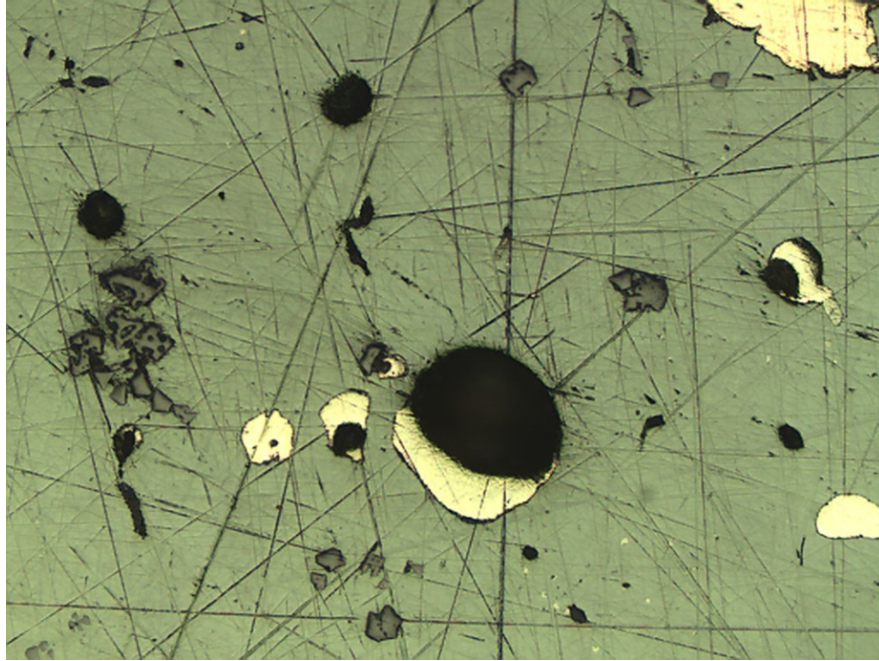


Figura C.19: Microfotografía 5 del metal blanco formado en la prueba 4 del experimento 2 (objetivo 20x).

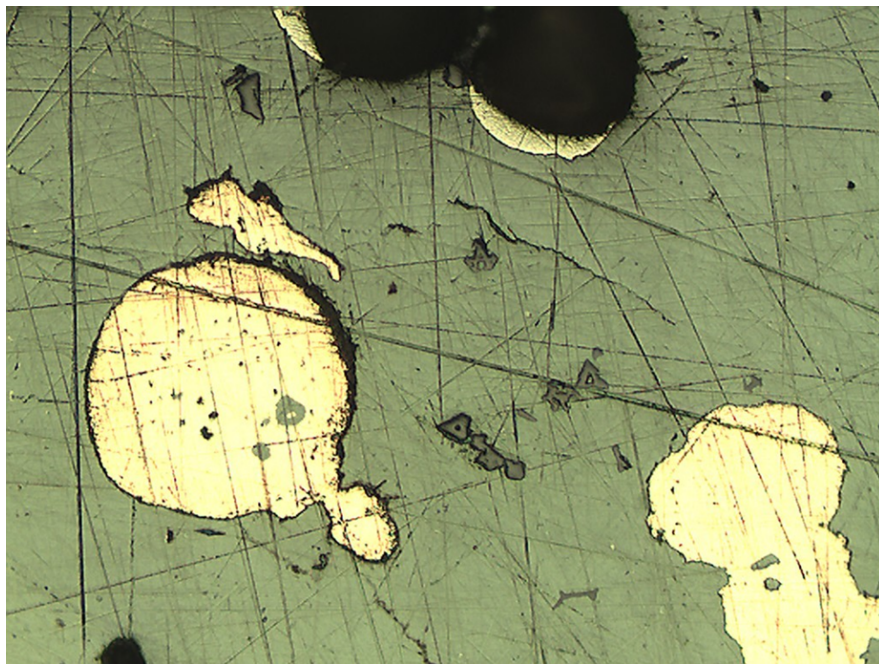


Figura C.20: Microfotografía 6 del metal blanco formado en la prueba 4 del experimento 2 (objetivo 20x).

## Apéndice D

### Resultados de ICP para matas y escorias

Tabla D.1: Resultados ICP para matas de experimentos 1 y 2.

Tipo Mata	Concentración Elemento												
	Cu	Ag	As	Au	Pd	Pt	Al	Ca	Mo	Pb	Sb	Sn	S
	[%]	[ppm]	[%]	[g/t]	[g/t]	[g/t]	[%]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[%]
<b>Mata Alimentación</b>	74.31	264	0.09	9.7	0.03	0.04	0.41	0.14	20	2104	37	27	17.35
<b>Mata Base</b>	78.01	291	0.18	13.9	0.04	0.06	0.85	0.10	55	1234	563	<10	18.67
<b>Mata 5 %</b>	79.14	397	0.23	15.1	0.74	0.30	0.65	0.07	82	1335	736	512	18.17
<b>Mata 10 %</b>	78.14	439	0.15	9.7	0.55	0.56	0.51	0.08	40	2741	594	>1000	19.04
<b>Mata 15 %</b>	77.58	471	0.10	7.9	0.47	0.36	0.63	0.06	24	4483	385	>1000	19.54

Tabla D.2: Resultados ICP para escorias de experimentos 1 y 2.

Tipo Escoria	Concentración Elemento										
	Cu	Ag	Mo	Al	Fe	Si	As	Ca	Pb	Sb	Sn
	[%]	[ppm]	[%]	[%]	[%]	[%]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]	[ppm]
<b>Escoria Alimentación</b>	6.40	54	0.08	1.0	36.6	13.1	4267	12044	2373	3288	70
<b>Escoria Base</b>	9.41	30	0.05	1.6	35.1	11.7	730	24385	3726	897	108
<b>Escoria 5 %</b>	8.54	27	0.07	2.7	30.5	15.6	975	9614	7673	1537	>1000
<b>Escoria 10 %</b>	5.06	15	0.06	3.8	32.6	14.8	1077	11531	8342	1363	>1000
<b>Escoria 15 %</b>	3.42	12	0.07	3.4	33.5	14.5	911	10059	8468	1520	>1000