



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

**EXTRACCIÓN DE ELEMENTOS ECONÓMICAMENTE VALIOSOS DESDE
*PRINTEND CIRCUITS BOARDS (PCB)***

MEMORIA PARA OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO CIVIL DE MINAS

CRISTIAN ALFONSO ÁLVAREZ SALINAS

PROFESOR GUÍA:
GONZALO MONTES ATENAS

PROFESOR CO-GUÍA:
CARLOS BASUALTO FLORES

COMISIÓN:
FERNANDO VALENZUELA LOZANO

Este trabajo ha sido financiado por:
Proyecto FONDECYT 1231402

SANTIAGO DE CHILE
2024

RESUMEN DE LA MEMORIA PARA
OPTAR AL TÍTULO DE INGENIERO
CIVIL DE MINAS
POR: CRISTIAN ÁLVAREZ SALINAS
FECHA: 2024
PROF. GUÍA: GONZALO MONTES
ATENAS

EXTRACCIÓN DE ELEMENTOS ECONÓMICAMENTE VALIOSOS DESDE PLACAS DE CIRCUITO IMPRESO

En el contexto productivo del país, el cobre juega un rol fundamental para la economía, En 2016 Cochilco reporto que se consumen más 22.5 miles de toneladas de cobre refinado en el mundo, lo que nos influye de manera directa siendo productores y exportadores de dicho metal. Por lo tanto es relevante estudiar otras fuentes desde donde obtener cobre y metales desde otras fuentes no convencionales.

El objetivo de este trabajo es identificar un método (configuración) a nivel de laboratorio para recuperar metales económicamente valiosos como oro, plata, cobre entre otros des Printed Circuits Boards (PBC's), a través de de técnicas de lixiviación.

La metodología para llevar a cabo la investigación consistió en una etapa de reducción de tamaño de los PCB's en molino pulverizador en conjunto con un chancador primario de laboratorio para conseguir material fino para conseguir una correcta liberación todo esto después analizado bajo los modelos de Gaudin-Schuman y Rosin-Rammmler. Posterior a la etapa de reducción de tamaño se procede a lixiviar bajo dos medios de estudio uno con HCl y H₂O₂ y el otro con Agua Regia , con esto se consigue estudiar la cinética de las reacciones, Modelar bajo el Modelo de Núcleo Sin Reaccionar (NSR) y estudiar las posibles configuraciones que favorecerían la extracción.

Los resultados indican que la lixiviación con Agua Regia sobre PCB's es 1h más rápida que la lixiviación con HCl y H₂O₂ para alcanzar el máximo de extracción (40 % y 35 %, respectivamente con 5g de PCB's previamente molido). El volumen óptimo para lixiviar PCB's con HCl y H₂O₂ fue una relación 2:1, mientras que con Agua Regia se obtuvieron las mejores recuperaciones de cobre (34 %, 32 % y 34 %) con volúmenes de 75 mL, 100 mL y 125 mL, respectivamente con 5g de PCB's previamente molido. Se determinó que la temperatura no afecta la recuperación de cobre, incluso la reduce en un 4 %. Además, la extracción de oro y plata desde procesadores es viable con Agua Regia. De los 10 procesadores lixiviados, el procesador 4 presentó una concentración de 7.44 mg/L de oro, lo que representa el mayor porcentaje recuperado en las PCB, equivalente al 0.43 % del contenido total.

Por lo tanto, se concluye que la lixiviación utilizando tanto Agua Regia como la mezcla de HCl y H₂O₂ es viable para la extracción de metales valiosos desde PCB's, mostrando tiempos y rendimientos satisfactorios en ambos casos. La integración de las configuraciones óptimas previamente mencionadas permite maximizar la eficiencia de cada proceso.

Por último se recomienda estudiar un posible escalamiento a nivel industrial que permita desarrollar un plan de extracción económicamente viable para cobre desde PCB's.

ABSTRACT

In the productive context of the country, copper plays a fundamental role in the economy. In 2016, Cochilco reported that over 22.5 thousand tons of refined copper were consumed worldwide, which directly impacts us as producers and exporters of this metal. Therefore, it is relevant to explore alternative sources for obtaining copper and other metals from non-conventional sources.

The objective of this work is to identify a method (configuration) at the laboratory level for recovering economically valuable metals such as gold, silver, and copper, among others, from Printed Circuit Boards (PCB's), through leaching techniques.

The methodology for carrying out the research involved a size reduction stage for the PCB's using a pulverizing mill along with a laboratory primary crusher to obtain fine material for proper liberation, which was then analyzed under the Gaudin-Schuhman and Rosin-Rammler models. After the size reduction stage, leaching was conducted using two study media: one with HCl and H₂O₂ and the other with Aqua Regia, allowing the study of the reaction kinetics, modeling using the Unreacted Shrinking Core Model (NSR), and analyzing the configurations that would favor metal extraction.

The results indicate that leaching with Aqua Regia on PCB's is 1 hour faster than leaching with HCl and H₂O₂ to achieve maximum extraction (40 % and 35 %, respectively with 5g of previously ground PCBs). The optimal volume for leaching PCB's with HCl and H₂O₂ was a 2:1 ratio, while with Aqua Regia, the best copper recoveries (34 %, 32 %, and 34 %) were obtained with volumes of 75 mL, 100 mL, and 125 mL, respectively with 5g of previously ground PCB. It was determined that temperature does not significantly affect copper recovery and can even reduce it by 4 %. Additionally, the extraction of gold and silver from processors is feasible with Aqua Regia. Of the 10 leached processors, processor 4 presented a concentration of 7.44 mg/L of gold, which represents the highest percentage recovered in the PCBs, equivalent to 0.43 % of the total content.

Therefore, it is concluded that leaching using both Aqua Regia and the HCl and H₂O₂ mixture is viable for extracting valuable metals from PCB's, showing satisfactory times and yields in both cases. The integration of the previously mentioned optimal configurations allows for maximizing the efficiency of each process.

Finally, it is recommended to study the possibility of scaling this process to an industrial level, enabling the development of an economically viable extraction plan for copper from PCB's.

*El pájaro rompe el cascarón. El huevo es el mundo.
El que quiere nacer tiene que romper el mundo.*

Herman Hesse.

Agradecimientos

Agradecer a todas las personas que formaron parte en mi camino de altos y bajos que tuvo mi vida universitaria.

A mi familia, en especial a mi mamá Isabel Salinas que me crió con una paciencia y amor inimaginable además de darme todo su apoyo acompañado siempre de una palabra de aliento. A mis Hermanos por siempre proteger de mi cuando era pequeño y a mi sobrino que estos 3 años no hubieran sido lo mismo sin ti, gracias por enseñarme una nueva forma de querer.

Agradecer a todos los profesores que han forjado mis conocimientos, en especial al profesor Gonzalo Montes que creyó y aceptó a la primera ser mi profesor guía en esta memoria. Agradezco también a los profesores Fernando Valenzuela y Carlos Basualto por darme oportunidad de trabajar en este proyecto y aprender de forma detallada el trabajo de un investigador en el laboratorio de operaciones unitarias sin dejar de lado el aspecto humano y las gratas conversaciones en el almuerzo, por todo eso y más estoy sinceramente agradecido.

No puedo pasar por alto el apoyo de mi pareja, Sandra Godoy que fue fundamental en las crisis que tuve, creyó en mi cuando yo no lo hacía, por eso y más estaré agradecido de por vida, te amo para siempre.

A mis amigos de Bachillerato que sin ellos, los primeros años de U no los habría disfrutado de la misma forma, Dani, Pedro, Pato, Migue, Nico y Jorgito.

A mis amigos de especialidad, no hubiera podido terminar mis ramos sin su apoyo, ni noches de trabajo en los distintos proyectos que nos tocaron, obviamente acompañó de risa y buenos momentos infaltables. Tati, Diego y Samur por las risas brindadas.

Tabla de Contenido

1. Introducción	1
1.1. Contexto/Motivación	1
1.2. Objetivos	3
1.2.1. Objetivo general	3
1.2.2. Objetivo específico	3
1.3. Alcances	3
2. Revisión de literatura	4
2.1. Printed Circuit Board: desarrollo histórico y su importancia en minería	4
2.2. Métodos de Recuperación de metales	8
2.3. Lixiviación en distintos medios	9
2.3.1. Lixiviación de PCB's con Agua Regia	9
2.3.2. Lixiviación de PBC's con Ácido Clorhídrico y Peróxido de Hidrógeno	11
2.3.3. Grado de liberación de elementos en PCB's	12
2.3.4. Cinética Heterogénea	13
3. Metodología	15
3.1. Reducción de tamaño	15
3.2. Lixiviación	17
3.2.1. Lixiviación de PCB's con ácido clorhídrico	18
3.2.2. Lixiviación ácida de PCB's con Agua Regia	19
3.2.3. Cinética de lixiviación para PCB's	20
3.2.4. Absorción atómica	20
3.3. Procesamiento de resultados	21
4. Resultados y análisis	22
4.1. Granulometría	22
4.2. Cinética Heterogénea	25
4.3. Termodinámica	31
4.4. Lixiviación de PCB's con HCl y H ₂ O ₂	38
4.4.1. Estudio de la variación de volumen de ácido (HCl) para una lixiviación de PCB's	38
4.4.2. Estudio de la variación de volumen del agente oxidante (H ₂ O ₂) para una lixiviación de PCB's	40
4.4.3. Análisis de la Relación Sólido-Líquido para PCB's en un medio de lixiviación de HCl y H ₂ O ₂	43
4.4.4. Estudio del impacto de la temperatura en la recuperación de metales desde una lixiviación con HCl y H ₂ O ₂	45

4.5.	Lixiviación ácida de PCB's con Agua Regia	47
4.5.1.	Estudio de la variación de volúmenes de Agua Regia para lixiviación de PCB's	47
4.5.2.	Análisis de la variación de proporciones volumétricas (mL) de HCl y HNO ₃ para lixiviación de PCB's	50
4.5.3.	Estudio del efecto de la temperatura en extracción de distintos metales presentes en PCB's utilizando Agua Regia	52
4.6.	Lixiviación procesadores utilizando Agua Regia para extraer oro, plata y cobre	54
5.	Conclusiones	57
	Bibliografía	59
	Anexos	61
	Anexo A. Datos granulometría	61
	Anexo B. Aspectos legales y regulatorios en Chile.	65
	Anexo C. Estudio relación sólido líquido Agua Regia	66
	Anexo D. Error relativo de núcleo sin reaccionar	68
	Anexo E. Cálculo del error total con propagación de errores	68
	Anexo F. Fórmula de propagación de errores	69
	Anexo G. Cálculo del error total	69
	Anexo H. Cálculo de la constante de equilibrio y cantidad de metal disuelto en equilibrio	70

Índice de Tablas

2.1.	Concentración de metales en mg/g con su respectiva incertidumbre	6
2.2.	Porcentaje en peso PCB's (Palanisamy et al., 2022)	7
2.3.	Datos de recuperación de metales con diferentes agentes lixiviantes (Palanisamy et al., 2022)	9
4.1.	Caracterización de muestras N° 1, 2 y 3 con 200g.	22
4.2.	Valores de ΔG_f° para las especies involucradas	34
4.3.	Entalpías de formación para la reacción de Oro y Agua Regia	35
4.4.	Valores de ΔG_f° para las especies involucradas	36
.1.	Datos R-R y G-S	61
.2.	Datos procesadores lixiviados	61
.3.	Error Relativo de los modelos mixtos	68

Índice de Ilustraciones

2.1.	Evolución de PCB.Basado en Bhunia y Tehranipoor (2019).	5
2.2.	Componentes basado en Bhunia y Tehranipoor (2019)	6
2.3.	Métodos de lixiviación (Domic, 2001)	8
2.4.	Variables de estudios anteriores (Wang, 2016.)	11
2.5.	Representación grafica del modelo NSR. (Levenspiel, 1986)	13
3.1.	Etapa 1 de trabajo de reducción de tamaño.	16
3.2.	Diagrama etapa 1 de trabajo de reducción de tamaño.	16
3.3.	Molino de bolas de porcelana.	17
3.4.	Caracterización de la granulometría	18
3.5.	Equipo de AA PerkinElmer modelo PinAAcle 900.	21
4.1.	Caracterización granulométrica muestra 1	23
4.2.	Caracterización granulométrica muestra 2	23
4.3.	Caracterización granulométrica muestra 3	24
4.4.	Cinética de lixiviación en un medio de Agua Regia con volumen de 100mL para 5g de PCB.	25
4.5.	Cinética de lixiviación HCl (20mL) y H ₂ O ₂ (50mL) para 5g de PCB.	26
4.6.	Modelo de NSR en lixiviación de PCB's con HCl y H ₂ O ₂	27
4.7.	Segunda modelación basado en intervalos de tiempo.	28
4.8.	Modelo de NSR en lixiviación de PCB's en Agua Regia.	29
4.9.	Segundo modelo mixto.	30
4.10.	Diagramas de Pourbaix de PCB's en Agua Regia.	31
4.11.	Diagramas de Pourbaix de PCB's en HCl con H ₂ O ₂ .	32
4.12.	Variación del volumen ácido (HCl) en lixiviación con H ₂ O ₂ durante 24h.	38
4.13.	Porcentaje de cada elemento respecto a los 5g de PCB utilizando los distintos volúmenes de ácido (HCl).	39
4.14.	Variación de volumen de Peróxido de hidrógeno(H ₂ O ₂) en lixiviación con HCl durante 24h.	40
4.15.	Porcentaje de cada elemento respecto a los 5g de PCB utilizando los distintos volúmenes de peróxido de hidrógeno (H ₂ O ₂).	41
4.16.	Variación de masa de PCB en una lixiviación de HCl y H ₂ O ₂ (en volumen constante 20mL y 50mL respectivamente) para verificar las relaciones sólido-líquido presentes durante 24h.	43
4.17.	Porcentaje de cada elemento estudiado en lixiviación de HCl y H ₂ O ₂ a volumen constante, efectuando la variación de masa en PCB para examinar la relación sólido-líquido de la reacción durante 24h.	44
4.18.	Efecto de la variación de Temperatura en lixiviación HCl y H ₂ O ₂ (a volumen constante de 20mL y 50mL respectivamente) con 5g de PCB.	45

4.19.	Porcentaje de cada elemento estudiado en lixiviación de HCl y H ₂ O ₂ a volumen constante, a distintas temperaturas durante 24h.	46
4.20.	Variación de volumen en Agua Regia utilizando 5g de PCB durante 8h.	47
4.21.	Porcentaje de cada elemento respecto a los 5g de PCB utilizando los distintos volúmenes de Agua Regia.	48
4.22.	Lixiviación utilizando diferentes proporciones de proporciones en HCl y HNO ₃ en volumen constante de 200mL y con 5g de PCB.	50
4.23.	Porcentaje de cada elemento estudiando efectuando una variación de proporciones de HCl:HNO ₃ en una lixiviación a volumen constante de 200mL durante 8h con 5g de PCB.	51
4.24.	Efecto de la variación de la temperatura en Agua Regia (100mL) utilizando 5g de PCB durante 8h.	52
4.25.	Porcentajes de cada elemento estudiado en lixiviación de Agua Regia (100mL) a distintas Temperaturas.	53
4.26.	Recuperación de Oro en los distintos procesadores utilizando 200mL de Agua Regia durante 8h.	54
4.27.	Recuperación de Plata en los distintos procesadores utilizando 200mL de Agua Regia durante 8h.	55
4.28.	Recuperación de Cobre en los distintos procesadores utilizando 200mL de Agua Regia durante 8h.	56
.1.	Efervescencia mezcla HCl y H ₂ O ₂	62
.2.	Configuración con mantos calefaccionados.	62
.3.	Síntesis Agua Regia.	63
.4.	Colorimetría procesadores ya lixiviados.	63
.5.	Tipos de Agentes lixivantes.(Jadhav & Hocheng,2015).	64
.6.	Consumo de Cobre en el tiempo. (Cochilco, 2016).	64
.7.	Peligros Asociados.(Palanisamy et al., 2022)	65
.8.	Variación de masa de PCB en una lixiviación de Agua Regia (en volumen constante de 100mL) para verificar las relaciones sólido-líquido presentes durante 8h.	66
.9.	Porcentaje de cada elemento estudiado en lixiviación de Agua Regia a volumen constante, efectuando la variación de masa en PCB para examinar la relación sólido-líquido de la reacción durante 8h.	67

Índice de Ecuaciones

2.1.	Reacción del ácido nítrico con ácido clorhídrico liberando Cl_2 y NO	9
2.2.	Reacción del oro con Agua Regia formando HAuCl_4	9
2.3.	Reacción del cobre con Agua Regia	10
2.4.	Reacción del hierro con Agua Regia	10
2.5.	Reacción del zinc con Agua Regia	10
2.6.	Reacción de la plata con Agua Regia	10
2.7.	Reacción del cobre con H_2O_2 y HCl	12
2.8.	Reacción del hierro con H_2O_2 y HCl	12
2.9.	Reacción del zinc con H_2O_2 y HCl	12
2.10.	Control por difusión a través de película de fluido	14
2.11.	Control por difusión en capa porosa	14
2.12.	Control por reacción química	14
3.1.	Cálculo de alícuota	21
3.2.	Factor de dilución de la muestra	21
3.3.	Gramos de soluto en solución	21
3.4.	Porcentaje de cobre en la muestra	21

Capítulo 1

Introducción

1.1. Contexto/Motivación

La motivación detrás de la investigación en la recuperación de metales de Placas de Circuito Impreso (PCB) es multifacética y abarca una serie de razones profundamente significativas, desde la preocupación por el medio ambiente hasta factores económicos de interés como lo es la recuperación de metales valiosos.

Se debe considerar que, los PCB contienen metales preciosos, como oro, plata y cobre, que a menudo se desechan de manera inadecuada cuando se eliminan los componentes electrónicos. Esto lleva a la pérdida de valiosos recursos naturales y la generación de residuos innecesarios. La recuperación de estos metales valiosos se presenta como una oportunidad significativa para mitigar este desperdicio y reducir la extracción de metales vírgenes desde yacimientos minerales, esto contribuye directamente a la conservación del medio ambiente y a la reducción de la minería de recursos naturales.

En el marco de la sostenibilidad y la economía circular, la recuperación de metales de PCB es un paso esencial hacia una gestión de recursos más responsable. La economía circular busca maximizar la vida útil de los productos y los materiales, y la investigación en recuperación de metales juega un papel fundamental en este enfoque, alineándose con los principios de sostenibilidad.

Esta investigación también representa una oportunidad para el avance tecnológico. El desarrollo de métodos más eficientes y sostenibles para la recuperación de metales de PCB puede conducir a innovaciones tecnológicas importantes en el campo del reciclaje de electrónicos y la gestión de residuos, con aplicaciones prácticas que pueden transformar la industria.

Aunque también se tener en cuenta la creciente necesidad de cumplir con regulaciones ambientales más estrictas relacionadas con la gestión de PCB y la eliminación segura de sustancias peligrosas agrega otra dimensión importante a esta investigación. Cumplir con estas regulaciones es esencial para evitar sanciones legales y proteger el medio ambiente.

Además, la industria de reciclaje de electrónicos y la recuperación de metales ofrecen oportunidades de negocio y empleo. Esta investigación tiene el potencial de contribuir con la generación empleos y fomentar el crecimiento económico en este sector.

Finalmente, la conciencia pública sobre la importancia del reciclaje de electrónicos y la gestión adecuada de residuos electrónicos está en aumento. La investigación en este campo puede contribuir significativamente a educar a la sociedad sobre estos problemas y promover prácticas más responsables.

En resumen, la investigación en la recuperación de metales de PCB es motivada por la necesidad imperante de abordar problemas ambientales, conservar recursos valiosos, avanzar en la tecnología, cumplir con regulaciones, impulsar la economía y crear conciencia pública. Esta investigación se presenta como un paso crucial hacia un futuro más sostenible y responsable en la gestión de desechos electrónicos y la conservación de recursos naturales.

1.2. Objetivos

1.2.1. Objetivo general

El objetivo principal de esta investigación es evaluar y desarrollar un método eficiente y sostenible para la recuperación de metales valiosos, como oro, plata, cobre y otros elementos, contenidos en PCB de desecho, con un enfoque particular en la aplicación de técnicas de lixiviación avanzadas con sus distintas configuraciones. Este objetivo se aborda a través de una serie de etapas interconectadas que abarcan desde la caracterización de los PCB hasta la optimización de procesos de lixiviación y la evaluación de la viabilidad económica y ambiental.

1.2.2. Objetivo específico

1. Realizar un proceso de chancado y molienda sobre los Circuitos con la evaluación y comparación de distintos modelos granulométricos.
2. Identificar y caracterizar los tipos de PCB y sus contenidos metálicos vía análisis por Absorción Atómica.
3. Investigar y seleccionar las tecnologías y procesos adecuados para la recuperación de metales de PCB.

1.3. Alcances

En la presente memoria de título, bajo el contexto de un proyecto FONDECYT en Chile, se centra en la investigación a escala de laboratorio para circuitos de computador impresos (PCBs). La metodología del proyecto, además de una etapa previa de conminución, incluye pruebas de cinética, lixiviación con HCl y Agua Regia . Este enfoque permitirá evaluar la eficiencia en la extracción de metales, colaborar con los requerimientos ambientales y contribuir a suplir la demanda de metales necesarios para la transición energética.

Capítulo 2

Revisión de literatura

2.1. Printed Circuit Board: desarrollo histórico y su importancia en minería

Para entender el desarrollo de la tecnología que nos acompaña hoy en día ya sea smartphones, tablets y por supuesto computadores es crucial tener una perspectiva histórica de los circuitos impresos, además de saber como se crean, y su contenido de metales de interés.

Basados en la revisión bibliográfica, se encontró lo siguiente en el libro de Bhunia y Tehranipoor (2019), ellos dan cuenta de lo siguiente: La primera patente para PCB fue documentada bajo el título “Alambre Impreso”, y se remonta a principios de 1900. En 1925, Charles Ducas presentó la patente para la técnica de alambre impreso para desarrollar un camino eléctrico en la superficie de un material aislado. El concepto fue revolucionario, ya que demostró una forma eficiente de diseñar circuitos eléctricos sin la complejidad del cableado riguroso. En consecuencia, el diseño mejoró enormemente la sobrecarga y los resultados de rendimiento de los circuitos convencionales. Sin embargo, fue en 1943 cuando el primer PCB entró en producción. El Dr. Paul Eisler de Austria fue pionero en el desarrollo del primer PCB operativo después de la Segunda Guerra Mundial. Un breve cronograma de la evolución de PCB se da en las siguientes subsecciones."(Bhunia y Tehranipoor, 2019).

Ellos también nos dan la importancia de esta revolucionaria idea, ya que antes las conexiones se realizan punto a punto, lo que provocaba un gran volumen en conexiones eléctricas, además de requerir mantenimiento excesivo para enchufes, por eso la idea de integrar todos los componentes mejoró la potencia y rendimiento además de la utilidad en forma excesiva, basado en esto se creó la siguiente línea de tiempo con la información de Bhunia y Tehranipoor (2019).

- **1890-1920.** Inicios de las PCBs con el desarrollo de conductores planos y conceptos básicos de circuitos impresos.
- **1920s.** Uso en radios y gramófonos con materiales como Bakelita y madera. Se introdujo la idea de conductores planos y PCBs multicapa.
- **1930s-1940s.** Avance significativo durante la Segunda Guerra Mundial, con el desarrollo de PCBs de doble cara y con agujeros pasantes.

- **1950s-1960s.** Adopción en electrónica de consumo, con mejoras en el diseño y la eficiencia.
- **1960s-1970s.** Introducción de PCBs multicapa, con avances en métodos de fabricación y reducción del tamaño de los circuitos.
- **1980s.** Cambio hacia la técnica de montaje superficial para integración de componentes, lo que redujo aún más el tamaño de las PCBs.
- **1990s.** Disminución del tamaño y coste de las PCBs con diseños multicapa, marcando la era de la interconexión de alta densidad (HDI).
- **2000s.** Continuación de la tendencia hacia la miniaturización y complejidad, con un valor de mercado significativo y avances en tecnologías como ELIC.

Esta evolución queda ejemplificada de mejor manera en la siguiente Figura 2.1.

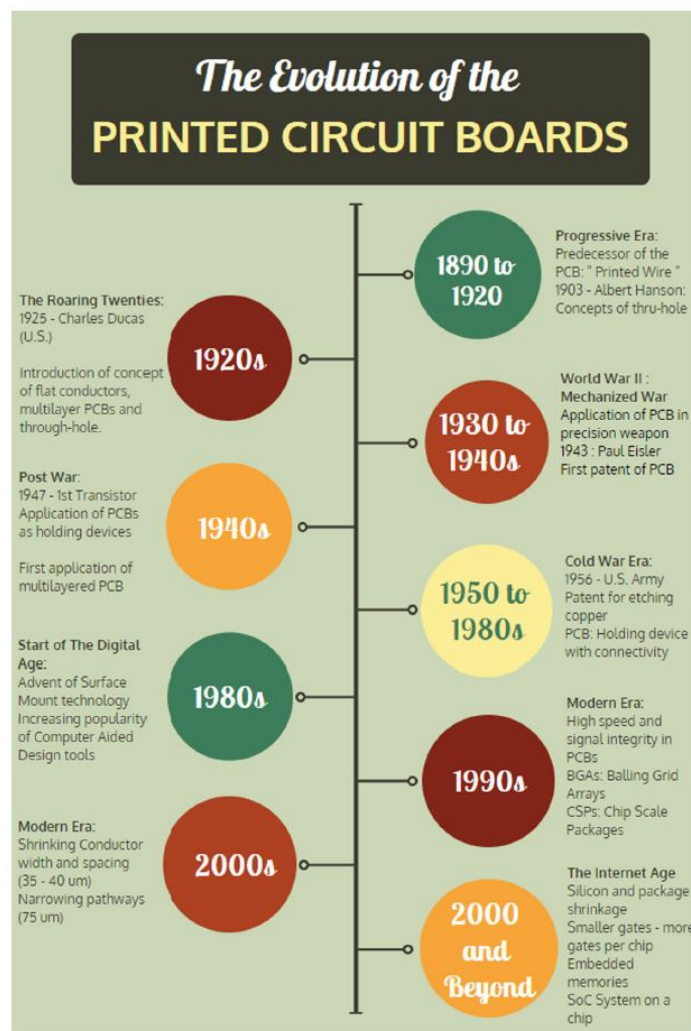


Figura 2.1: Evolución de PCB. Basado en Bhunia y Tehranipour (2019).

Ahora entrando en una época de modernidad, los PCB generalmente están asociados a diversos componentes electrónicos, generalmente se catalogan en 2 tipos, los **activos** que

serían los que proporcionan energía, como Baterías y transistores. Por otro parte están los **pasivos** que no proveen energía al circuito pero tienen otras funciones, como resistores, capacitores, inductores, diodos y switches. Esto queda descrito en la Figura 2.2.

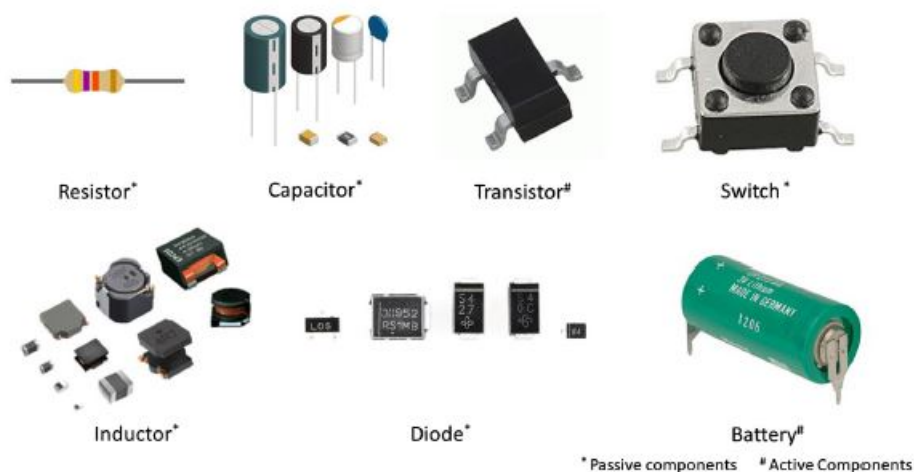


Figura 2.2: Componentes basado en Bhunia y Tehranipour (2019)

Cabe destacar que entre estos componentes y el circuito impreso hay una variedad de metales interesantes para la industria, autores como Sodha et al. (2019) indicaban lo siguiente para PCBs en la Tabla 2.1.

Tabla 2.1: Concentración de metales en mg/g con su respectiva incertidumbre

Metal	Concentración (mg/g)	Incerteza (mg/g)
Cu	220	3.1
Zn	32	0.8
Al	29	0.6
Fe	78.6	0.8
Ni	2.75	0.5
Pb	2.38	0.01
Cr	0.97	0.03
Co	0.57	0.01
Cd	0.51	0.04
Ag	0.21	0.018
Au	0.047	0.003

Como se aprecia en la Tabla 2.1 los tres metales predominantes en las placas de circuito impreso (PCBs) de televisores son el **cobre, el hierro y el zinc**. Sin embargo, no se especifica el tamaño de las placas utilizadas en los experimentos ni tampoco la masa utilizada, ya que estos se basan únicamente en el material molido de las PCBs sin especificar medidas. Sería interesante realizar una caracterización granulométrica del material para entender mejor la

distribución del tamaño de partícula y su impacto en la eficiencia de la lixiviación. Ya que desde una perspectiva química, la granulometría influye en la superficie de contacto entre el lixivante y los metales, afectando la tasa de disolución y formación de complejos metálicos. A su vez en un contexto minero, la caracterización granulométrica es esencial para optimizar los procesos de molienda y lixiviación, asegurando una mayor recuperación de metales valiosos y mejorando la eficiencia general del proceso de extracción.

Autores más recientes han señalado que los PCB se componen generalmente de componentes ferrosos (50 %), plásticos (21 %), metales no ferrosos (13 %) y sustancias diversas (16 %) (Palanisamy et al., 2022). Analizando estudios anteriores bajo la propuesta de los mismos autores, se puede obtener los resultados presentados en Tabla 2.2.

Tabla 2.2: Porcentaje en peso PCB's (Palanisamy et al., 2022)

Metal	[4] %a	[5] %b	[6] %c	[7] %d	[8] %e	[9] %f	[10] %g	[11] %h	[12] %i	Palanisamy
Cu	24	20	26.8	6.5	13	14.6	14.2	28.7	24.178	3.15
Pb	3	2	4.19	0.3	2.96	2.50	1.3	-	24.77	-
Zn	0.4	1	0.45	2.17	-	-	0.18	-	-	1.16
Sn	-	4	1	-	-	5.62	4.79	3.8	-	42.4
Fe	12	8	5.3	0.11	5	4.79	3.08	0.6	0.182	0.54
Ni	2	2	1.5	0.95	0.1	1.65	0.41	-	0.612	-
Mg	-	-	-	-	-	-	-	-	0.118	3.60
Cr	-	-	-	-	-	0.356	-	-	-	-
Al	7	2	4.7	4.78	1	-	-	-	-	-
Sb	-	4	0.06	-	-	-	0.05	-	-	-
Cd (ppm)	-	-	-	-	-	-	1183	-	-	-
Pd (ppm)	-	-	-	250	210	0.022	-	33	-	-
Ag (ppm)	280	-	3300	0.223	1340	0.045	-	79	-	-
Au (ppm)	110	1000	80	0.725	350	0.025	142	68	-	1.38

Como se aprecia en la Tabla 2.2 la variabilidad de la composición de los PCBs es alta. Dependiendo del estudio, los valores de cobre, hierro y zinc pueden variar significativamente, presentando tanto valores altos como bajos. Sin embargo, la investigación se centrará en los porcentajes obtenidos en el estudio propio, donde el cobre presenta un porcentaje del 3.15 %, el zinc un 1.16 % y el hierro un 0.54 %. Esta elección se debe a que estos valores reflejan con mayor precisión las muestras específicas analizadas en este estudio, proporcionando una base más consistente para el análisis y las conclusiones posteriores. Además, se considera que estos resultados son representativos de las condiciones y métodos utilizados en la investigación actual.

2.2. Métodos de Recuperación de metales

Entre las dos grandes ramas de la metalurgia extractiva las cuales son la pirometalurgia y la hidrometalurgia, en esta ultima se destaca una etapa intermedia que según el Profesor Esteban Domic en su libro sería "una etapa de disolución selectiva de los metales presentes en las especies mineralógicas de cualquier naturaleza- desde los solidos que los contienen, mediante una solución disolvente acuosa, proceso que genéricamente se denomina como **Lixiviación**". (Domic, 2001)

Este mismo autor en 2001 nos daba luces de los distintos tipos de lixiviación aplicados **operacionalmente** en la minería de cobre chilena, como se aprecia en la Figura 2.3.

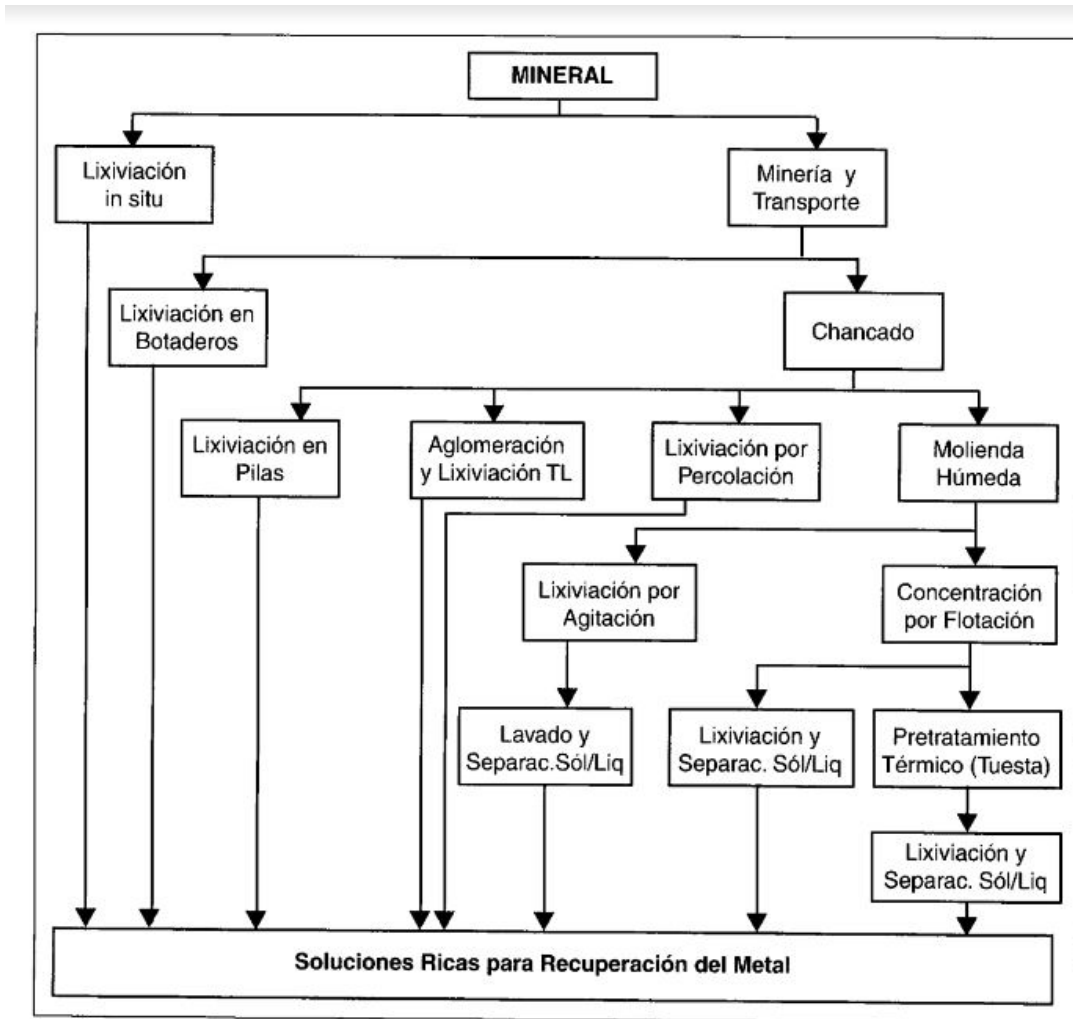


Figura 7.13.- Procesos unitarios asociados a la aplicación de los principales métodos de lixiviación disponibles en la actualidad para el tratamiento de minerales y concentrados, asumiendo a via de ejemplo el caso del cobre.

Figura 2.3: Métodos de lixiviación (Domic, 2001)

2.3. Lixiviación en distintos medios

Los métodos de lixiviación presentados en la Figura 2.3 son ampliamente utilizados a nivel industrial para la extracción de cobre. Sin embargo, a escala de laboratorio, es posible experimentar con diferentes medios de lixiviación para evaluar la recuperación de diversos metales. En particular, en el caso de los PCB, autores como Palanisamy et al. (2022) han recopilado información relevante, la cual se muestra en la Tabla 2.3, que detalla los resultados obtenidos en la recuperación de metales.

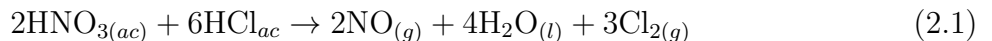
Tabla 2.3: Datos de recuperación de metales con diferentes agentes lixiviantes (Palanisamy et al., 2022)

Medio de lixiviación usado	Cu	Sn	Zn	Pb	Cr	Ni	Ag	Au	Fe
H ₂ SO ₄ + NH ₃	88.6	-	99.2	98.2	-	98	-	-	-
H ₂ SO ₄ + H ₂ O ₂	96.72	-	98	-	53.03	97.7	-	-	0.44
HCl + HNO ₃	86.9	-	92.7	-	-	-	-	-	-
HCl + HNO ₃	92.7	93.3	-	-	-	-	-	-	-
Sodium Cyanide	77.7	-	-	-	-	-	51.6	47.9	-
Ammonium thiosulfate and copper sulphate	78.8	-	-	56.7	-	-	-	-	-
H ₂ SO ₄ + CuSO ₄ + NaCl	94	-	-	-	-	58	58	-	90
HCl + CuCl ₂ + NaCl	84	-	-	-	-	64	-	-	-
C ₂ H ₄ O ₂	19.57	-	-	-	-	-	-	-	-
CuSO ₄ .5H ₂ O	98	-	-	-	-	-	-	-	-
Thiourea leaching	-	-	-	-	-	90.8	-	59.8	-
Hydrogen peroxide	95	-	-	-	-	-	-	-	-
EDTA	-	-	10	-	-	-	-	-	-
HCl, FeCl ₃ and CuCl ₂	-	-	-	20	-	-	-	-	80

2.3.1. Lixiviación de PCB's con Agua Regia

Como se aprecia en la Tabla 2.3, la información recopilada indica que la combinación de HCl + HNO₃ (también llamada **Agua Regia**) ha logrado recuperaciones de cobre del 86.9% y 92%. Asimismo, en uno de los estudios se reportó la recuperación de zinc, con un valor del 92.7%. Esto plantea un punto interesante aún por explorar, ya que las recuperaciones de zinc y hierro provenientes de PCB podrían ser evaluadas para obtener datos más precisos respecto a estos porcentajes".

A su vez, es importante recordar que el ácido clorhídrico, en presencia de agentes oxidantes como el ácido nítrico, oxígeno, iones cúpricos o férricos, y dióxido de manganeso, puede disolver el oro. El Agua Regia, una mezcla de tres partes de ácido clorhídrico concentrado y una parte de ácido nítrico concentrado, es conocida por atacar el oro de manera enérgica (Elomaa et al., 2017).



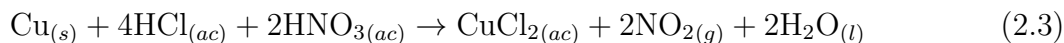
Reacción del ácido nítrico con ácido clorhídrico liberando Cl₂ y NO



Reacción del oro con Agua Regia formando HAuCl₄

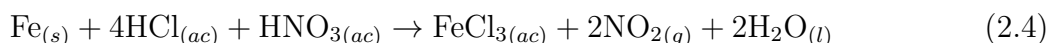
Estas reacciones muestran el poder del Agua Regia al oxidar el oro, liberando cloro gaseoso y permitiendo la formación de ácido cloroáurico (HAuCl_4).

Por otro lado, el cobre también reacciona con el Agua Regia. En el contexto chileno y a nivel regional, el cobre es de gran interés debido a su relevancia económica y geológica. La reacción entre el cobre y el Agua Regia está representada en la Ecuación 2.3.

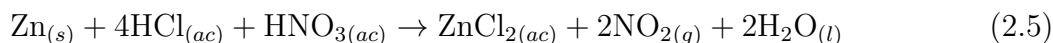


Reacción del cobre con Agua Regia

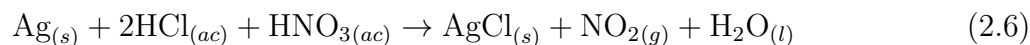
Además del oro y el cobre, es relevante estudiar las reacciones de otros metales como el **hierro, zinc y plata**. A continuación, se presentan las ecuaciones correspondientes, aunque los estudios específicos para estos metales aún están en desarrollo.



Reacción del hierro con Agua Regia



Reacción del zinc con Agua Regia

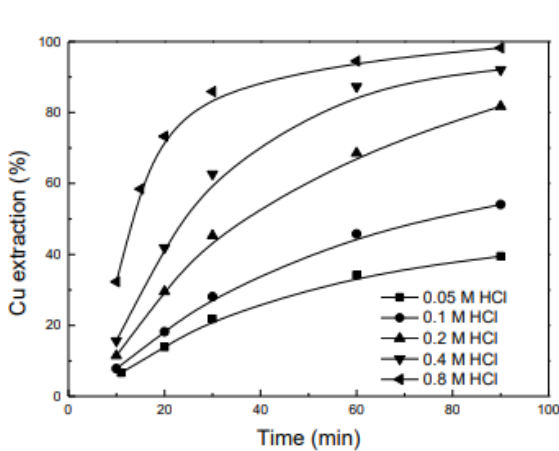


Reacción de la plata con Agua Regia

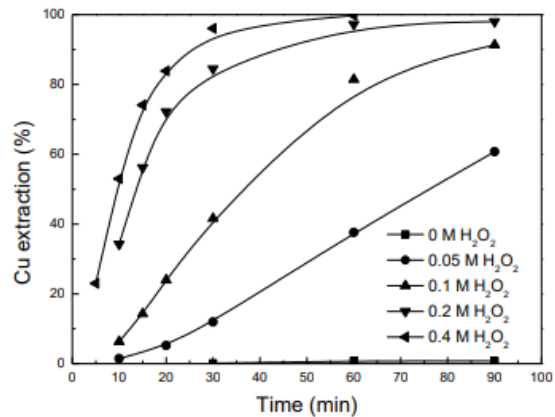
Las reacciones entre el Agua Regia y estos metales son fundamentales para comprender su comportamiento químico en presencia de ácidos fuertes, permitiendo así optimizar los procesos de disolución y recuperación en el campo de la metalurgia extractiva. Sin embargo, los estudios detallados sobre las reacciones con zinc, hierro y plata aún están pendientes y se sugieren como futuras líneas de investigación.

2.3.2. Lixiviación de PBC's con Ácido Clorhídrico y Peróxido de Hidrógeno

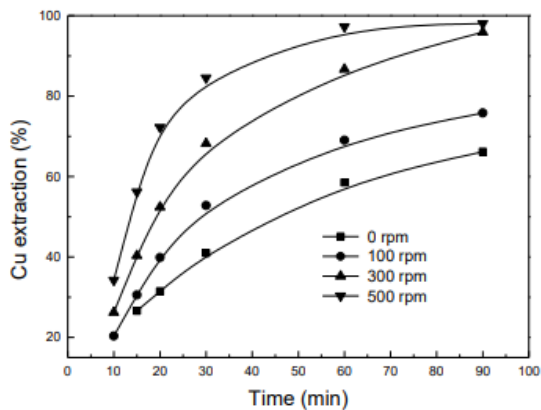
Como se mencionó anteriormente se debe tener en cuenta que una lixiviación se requiere la presencia de un ácido y un agente oxidante para facilitar la disolución de metales. En este caso, para los fines del estudio, se realiza una lixiviación utilizando HCl y H_2O_2 como agente oxidante. Este enfoque se basa en el estudio realizado por Wang et al. (2016) en la Figura 2.4, donde se investigaron los efectos de la concentración de ácido, peróxido de hidrógeno, rpm, y la relación sólido-líquido en la extracción de cobre.



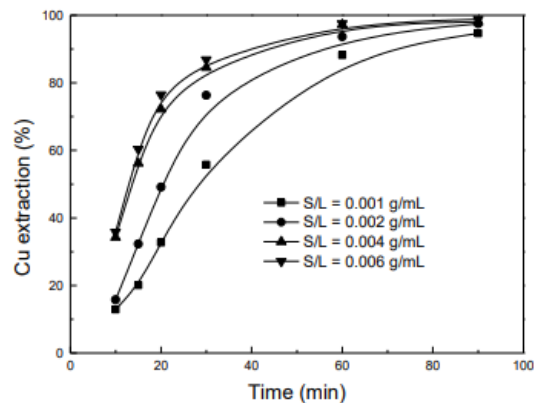
(a) Extracción de cobre versus concentración HCl



(b) Extracción de cobre versus concentración H_2O_2



(c) Extracción de cobre versus rpm



(d) Extracción de cobre versus relación Sólido-Líquido

Figura 2.4: Variables de estudios anteriores (Wang, 2016.)

Es importante destacar que las concentraciones de HCl y H_2O_2 utilizadas en estos experimentos son relativamente bajas, lo que sugiere un enfoque más controlado para evitar una lixiviación demasiado agresiva. Esta estrategia podría ser beneficiosa para mantener la selectividad y minimizar la disolución de impurezas, aunque la falta de especificación de los volúmenes exactos de ácido utilizados limita la comprensión completa del proceso.

Al analizar los gráficos, se observa que incluso con concentraciones bajas de HCl y H_2O_2 , se logra una extracción significativa de cobre, lo que demuestra la efectividad de estos agen-

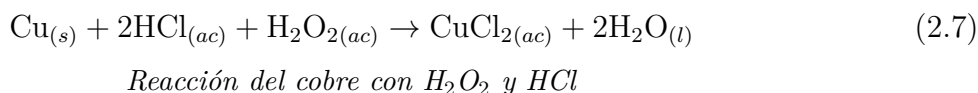
tes en las condiciones estudiadas. Sin embargo, la ausencia de información detallada sobre los gramos de sólido lixiviado y los volúmenes de ácido empleados dificulta la interpretación completa de los resultados y la extrapolación de estos a una escala mayor. Además, la variabilidad en la velocidad de agitación y en la relación sólido-líquido muestra cómo los factores físicos influyen en la cinética de extracción, pero nuevamente, sin los detalles exactos sobre las cantidades utilizadas, se hace complejo determinar la eficiencia óptima del proceso y cómo estas condiciones podrían ajustarse para diferentes escenarios experimentales.

Para comprender los procesos químicos involucrados, es fundamental plantear las reacciones globales de lixiviación de cobre (Cu), hierro (Fe) y zinc (Zn) utilizando la mezcla de H₂O₂ (peróxido de hidrógeno), HCl (ácido clorhídrico) y agua destilada. Es crucial analizar cómo cada uno de estos metales reacciona con el agente oxidante H₂O₂ en presencia de HCl, ya que estas interacciones determinan la eficiencia y selectividad del proceso de lixiviación.

Reacciones Globales de Lixiviación con H₂O₂, HCl y Agua Destilada

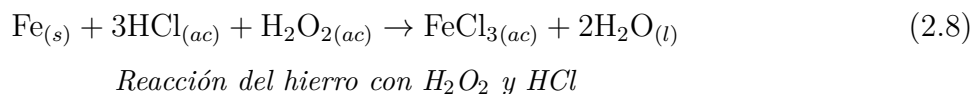
Cobre (Cu)

Cuando el cobre reacciona con H₂O₂ y HCl, se forma cloruro de cobre(II) (CuCl₂) y agua. El H₂O₂ actúa como agente oxidante:



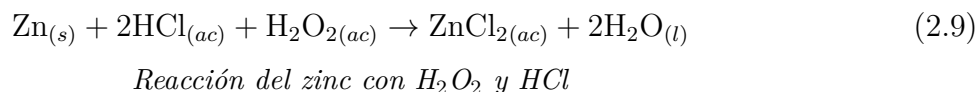
Hierro (Fe)

Para el hierro, la reacción con H₂O₂ y HCl produce cloruro férrico (FeCl₃) y agua:



Zinc (Zn)

El zinc reacciona con H₂O₂ y HCl para formar cloruro de zinc (ZnCl₂) y agua:



Estas reacciones muestran cómo cada metal se disuelve en la mezcla de H₂O₂, HCl y agua destilada, con la formación de los respectivos cloruros metálicos y agua como productos. El peróxido de hidrógeno (H₂O₂) sirve como agente oxidante, facilitando la oxidación de los metales y su posterior reacción con el HCl.

2.3.3. Grado de liberación de elementos en PCB's

El grado de liberación del cobre en las placas de circuito impreso (PCBs) está influenciado por varios factores en el proceso de conminución. Primero, el tipo de circuito de trituración

(abierto o cerrado) afecta el tamaño de las partículas resultantes, siendo el circuito cerrado más flexible para ajustar el tamaño del producto. Además, el tamaño del tamiz es crucial, ya que debe ser lo suficientemente grande para permitir una liberación adecuada del cobre, con un tamiz de 1 mm recomendado para optimizar la separación del cobre en las etapas posteriores. (Zhao et al., 2004)

Otro factor importante es la frecuencia de impacto del molino de martillos. Una velocidad de rotación adecuada es esencial para balancear la eficiencia de liberación con el consumo de energía y evitar la pulverización excesiva. En el documento se identifica una velocidad de 2,600 rpm como óptima para lograr una buena liberación del cobre sin sobretriturar el material. Estos factores son críticos para asegurar una separación eficiente del cobre mediante métodos neumáticos o electrostáticos. (Zhao et al., 2004)

Esto abre una línea de investigación centrada en la conminución de PCB's, con el objetivo de analizar los factores mencionados, además de determinar si existe una distribución granulométrica específica que estas partículas siguen durante el proceso.

2.3.4. Cinética Heterogénea

Una consideración fundamental en la química, así como en los procesos y reacciones en general, es que la termodinámica determina qué tan favorable es que ocurra una reacción y si esta requiere energía adicional para suceder (concepto de espontaneidad). Sin embargo, es la cinética la que establece la velocidad a la que se desarrolla dicha reacción (Domic, 2001). Tener en cuenta ambos aspectos es crucial para garantizar un control adecuado del proceso, lo que permite optimizar la eficiencia operacional.

De manera experimental, es posible obtener una curva cinética, pero la cinética también puede modelarse utilizando distintos enfoques teóricos. Uno de los modelos más ampliamente aplicados a nivel mundial en cinética heterogénea para interacciones sólido-líquido es el modelo de núcleo sin reaccionar (NSR), propuesto por Yagi y Kunii (1955) y plasmado en el libro de Levenspiel (1986) con una representación grafica en la Figura 2.5 .

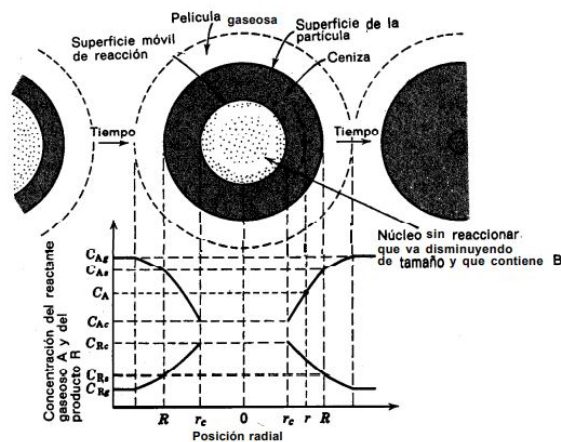


Figura 2.5: Representación grafica del modelo NSR. (Levenspiel, 1986)

Este modelo describe cinco etapas que pueden controlar la velocidad de la reacción. Durante el proceso, estas etapas se presentan de manera sucesiva.

- Etapa 1. Difusión del reactante gaseoso A hasta la superficie del sólido a través de la película gaseosa que le rodea.
- Etapa 2. Penetración y difusión de A, a través de la capa de ceniza hasta b superficie del núcleo que no ha reaccionado o superficie de reacción.
- Etapa 3. Reacción del reactante gaseoso A con el solido en la superficie de reacción.
- Etapa 4. Difusión de los productos gaseosos formados a través de la capa de cenizas hacia la superficie exterior del sólido.
- Etapa 5. Difusión de los productos gaseosos de reacción a través de la capa gaseosa hacia el seno del fluido. (Levenspiel, 1986).

Sin embargo, en muchos casos, las dos últimas etapas no se presentan de manera significativa. Por ello, en el análisis se considerarán únicamente las tres primeras etapas, para las cuales se desarrollarán las ecuaciones correspondientes.

Etapa 1

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \left(\frac{r_C}{R}\right)^3 = X_B \quad (2.10)$$

Control por difusión a través de película de fluido

Etapa 2

$$\frac{t}{\tau} = 1 - 3(1 - X_B)^{2/3} + 2(1 - X_B) \quad (2.11)$$

Control por difusión en capa porosa

Etapa 3

$$\frac{t}{\tau} = 1 - \frac{r_C}{R} = 1 - (1 - X_B)^{1/3} \quad (2.12)$$

Control por reacción química

Capítulo 3

Metodología

3.1. Reducción de tamaño

Lo primero que se realizó para el avance de esta memoria de título fue cuantificar el peso total de las placas. Se obtuvo un total de 4.899kg. Estas placas presentaban dimensiones aproximadas de 18x25cm, por lo cual fueron reducidas a secciones de 10x10cm. Esta reducción se hizo con el objetivo de mejorar el proceso de lixiviación para tener más metal expuesto.

Se planeó reducir el tamaño del material en un chancador primario y luego generar un tipo de polvo que se pudiera trabajar en la etapa de lixiviación. Este enfoque se tomó para mejorar el rendimiento del proceso de lixiviación, ya que una mayor liberación del material permite una mayor exposición de los metales. Al aumentar la superficie de contacto del material con los agentes lixiviantes, se facilita la disolución y recuperación de los metales, lo que optimiza la eficiencia y efectividad del proceso.

En pruebas experimentales realizadas en el Departamento de Ingeniería de Minas de la Universidad de Chile (DIMIN), se utilizó un chancador primario de mandíbulas de laboratorio. De forma experimental, se determinó que el proceso de introducir trozos de placa de 10x10cm no era óptimo ya que el chancador se atoraba o no alcanzaba a reducir el tamaño de forma correcta por lo tanto se requería un proceso previo para mejorar la eficiencia de la reducción de tamaño.

Este proceso previo consistió en utilizar un molino pulverizador marca LABTECH ESSA, modelo LM201, que tiene una capacidad 1.6kg y se administra mediante platos, estos ejercen una fuerza de cizalle sobre el material por consiguiente así una reducción de tamaño como se aprecia en la Figura 3.1, aquí se generan 2 tamaños de material de salida, por lo tanto se eligió una malla tamaño 12 (1,7mm) para generar un sobre y bajo tamaño, el material bajo tamaño sería el que iría directamente a lixiviación mientras que el sobre tamaño iría al chancador primario.



Figura 3.1: Etapa 1 de trabajo de reducción de tamaño.

Este ciclo de trabajo se aprecia en la Figura 3.2 de mejor manera para obtener un conceptualización del trabajo.

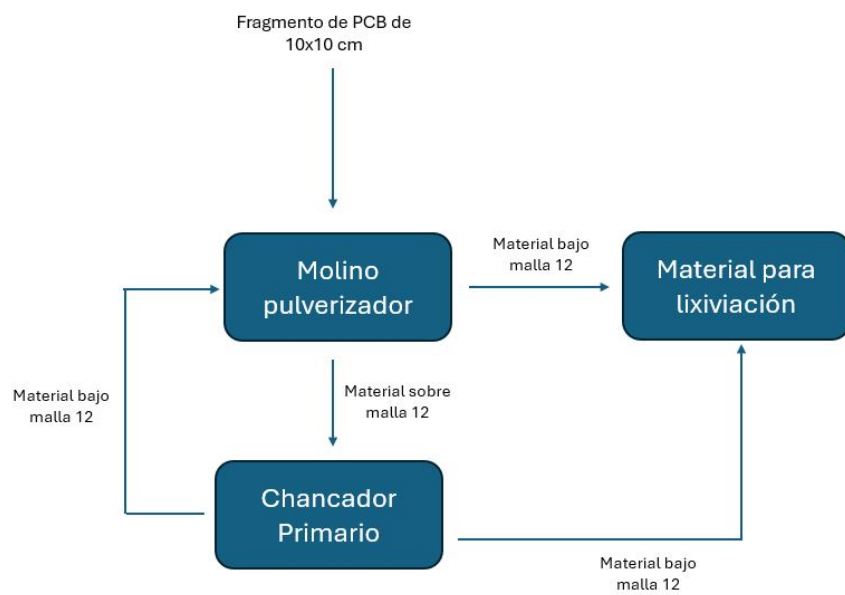


Figura 3.2: Diagrama etapa 1 de trabajo de reducción de tamaño.

3.2. Lixiviación

En esta etapa del proceso, es esencial homogeneizar el polvo de PCB generado previamente para garantizar la reproducibilidad y comparabilidad de los experimentos subsiguientes, asegurando que todas las muestras partan de condiciones iniciales idénticas. Con este fin, se empleó un molino de bolas de porcelana del laboratorio de Operaciones Unitarias de la Facultad de Ciencias Químicas y Farmacéuticas de la Universidad de Chile, tal como se ilustra en la Figura 3.3. Este procedimiento se llevó a cabo durante un período de 2 días, con 8h de molienda efectiva por día, permitiendo así la obtención de un material homogéneo y uniforme.



(a) Vista perfil

(b) vista planta

Figura 3.3: Molino de bolas de porcelana.

Posterior a esto se realizó un proceso de análisis granumétrico para determinar el tamaño de partículas (polvo) presente, esto se realizó con una serie (batería) de tamices con una muestra de 200g como se aprecia en la Figura 3.4, este proceso se realizó en triplicado dando como resultado la Tabla 4.1.



(a) Batería de Tamices.

(b) Muestra de 200g.

Figura 3.4: Caracterización de la granulometría

3.2.1. Lixiviación de PCB's con ácido clorhídrico

Para llevar a cabo los experimentos, es fundamental entender las variables que se trabajaron y la base de los experimentos realizados. En primer lugar, es esencial comprender que existen dos rutas principales de experimentación: una lixiviación más oxidativa y otra significativamente más ácida.

La primera ruta, que podemos denominar como lixiviación oxidativa moderada, emplea una solución de peróxido de hidrógeno al 50 % (H_2O_2) junto con ácido clorhídrico al 37 % (HCl). Esta combinación permite un proceso de lixiviación que introduce un nivel controlado de oxidación, facilitando la disolución de ciertos metales sin un aumento extremo en la acidez de la solución.

En contraste, la segunda ruta se basa en una lixiviación altamente ácida, realizada con Agua Regia . El Agua Regia es una mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico en una proporción volumétrica de 3:1. Esta solución es conocida por su potente capacidad oxidante y su elevada acidez, lo que permite disolver metales que son resistentes a otros ácidos, como el oro y el platino. La elección de esta ruta de lixiviación se debe a la necesidad de tratar materiales que contienen estos metales valiosos o que requieren una disolución completa y rápida.

La base o estructura fundamental de los experimentos de lixiviación oxidativa moderada consiste en utilizar 5g de material (polvo de PCB) mezclados con 20mL de peróxido de hidrógeno. A partir de esta configuración inicial, se realizaron variaciones sistemáticas en la masa del material, la cantidad de ácido, la cantidad de agua y la temperatura. Estas variaciones permitieron investigar cómo cada una de estas variables afecta la eficiencia del proceso

de lixiviación y optimizar las condiciones para alcanzar diferentes objetivos experimentales.

Siguiendo con esta idea, la primera variable estudiada fue el **volumen de ácido, se aumento a 20mL, 40mL, 700mL y 100mL**, manteniendo constante los 20mL de agua oxigenada, y los 5g de PCB's.

También se varió la cantidad de agua oxigenada, en **volúmenes de 20mL, 50mL, 100mL, 150mL, 200mL** manteniendo constante 20mL de ácido clorhídrico y los 5g de PCB's.

Se estudió la relación sólido-líquido manteniendo un volumen constante de líquido y variando la masa del material, **utilizando 2g, 5g, 10g y 15g de polvo de PCB**. El volumen constante de líquido consistió en 20mL de ácido clorhídrico (HCl), 50mL de peróxido de hidrógeno (H₂O₂) y 20mL de agua destilada. Los experimentos se llevaron a cabo durante un tiempo de 24h con agitación constante a aproximadamente 250rpm.

En los experimentos, surgió la interrogante con la temperatura por lo cual, la **temperatura en rangos de 30°C, 40°C, 50°C y 60°C**, manteniendo constante un volumen de 20mL de HCl, 50mL de H₂O₂ y 20mL de agua destilada. Se utilizó una masa constante de 5g de PCB. Las reacciones se llevaron a cabo durante un periodo de 24h, con una agitación constante de aproximadamente 250rpm.

3.2.2. Lixiviación ácida de PCB's con Agua Regia

Pasando a la segunda ruta de trabajo mencionada anteriormente, se emplea un proceso de lixiviación altamente ácido utilizando Agua Regia. Esta solución es una mezcla de ácidos en una proporción de 3:1, es decir, tres volúmenes de ácido clorhídrico por un volumen de ácido nítrico. Por ejemplo, para preparar 100mL de Agua Regia, se utilizan 75mL de ácido clorhídrico y 25mL de ácido nítrico. Los experimentos se llevaron a cabo bajo las siguientes condiciones:

Se realizaron experimentos variando los **volúmenes de Agua Regia en incrementos de 50, 75, 100, 125, 150 y 175mL**, manteniendo una masa constante de 5g de polvo. Las reacciones se llevaron a cabo durante un periodo de 8 horas, con una agitación constante de aproximadamente 250rpm.

Se realizaron experimentos variando las **proporciones de Agua Regia en las relaciones 3:1, 3:2, 3:3, 2:3 y 3:1**, manteniendo una masa constante de 5g de polvo. Las reacciones se llevaron a cabo durante un periodo de 8h, con una agitación constante de aproximadamente 250rpm.

Se varió la relación **sólido-líquido utilizando Agua Regia, con 2g, 5g, 10g, 15g y 20g** manteniendo un volumen constante de 100mL. Los experimentos se llevaron a cabo durante un tiempo de 8h con agitación constante a aproximadamente 250rpm.

En el experimento, se varió la **temperatura en rangos de 30°C, 40°C, 50°C y 60°C**, utilizando un volumen constante de 100mL de Agua Regia (AR). Se mantuvo una masa

constante de 5g de PCB. Las reacciones se realizaron durante un periodo de 8 horas, con una agitación constante de aproximadamente 250rpm.

Para el caso de los procesadores, se realizaron múltiples experimentos utilizando un volumen constante de 200mL de Agua Regia (AR), con un tiempo de reacción de 8h y una agitación constante de aproximadamente 250rpm. Los experimentos se llevaron a cabo con un total de 10 procesadores, de los cuales 9 eran Intel y 1 era AMD. Los datos detallados de cada experimento pueden consultarse en la Tabla .2 del anexo.

3.2.3. Cinética de lixiviación para PCB's

Para realizar la el estudio de la cinética de disolución se tomaron las siguientes condiciones: para la lixiviación modernamente oxidativa se usó 5g, 20mL de HCl, y 50mL de agua oxigenada al 50 %, cada experimento fue realizado en distintos tiempos, 5min, 15min, 60min (1h), 120min (2h), 240min (4h) y 480min (8h), con un total de 7 experimentos.

Para el caso de Agua Regia se utilizaron 5g de polvo , 100mL de Agua Regia y también cada experimento fue realizado en distintos tiempos, 5min, 15min, 30min, 60min (1h), 120min (2h), 240min (4h) y 480min (8h) , con un total de 7 experimentos.

3.2.4. Absorción atómica

Para cuantificar los resultados de experimentos de lixiviación se llevaron a cabo análisis empleando el equipo PinAAcle 900 de PerkinElmer (Figura 3.5) para cuantificar las concentraciones de cobre, hierro y zinc en la solución lixiviada (PLS) derivada del proceso de lixiviación de PCB's (placas de circuito impreso). Utilizando la tecnología avanzada de espectroscopía de absorción atómica (AAS) del PinAAcle 900, se logró determinar con alta precisión las concentraciones de estos elementos en las muestras. La configuración del equipo permitió una atomización eficiente y una medición precisa de la absorbancia, lo que facilitó la obtención de datos fiables y reproducibles sobre las concentraciones de cobre, hierro y zinc presentes en el PLS.



PinAAcle 900 Series

Atomic Absorption Spectrometers

Figura 3.5: Equipo de AA PerkinElmer modelo PinAAcle 900.

Esto se llevo a cabo para para todas las variables estudiadas, considerando también las mediciones de las cinéticas propuestas.

Para el caso de los procesadores, se ocupo el mismo método solo que el enfoque esta vez estuvo centrado en medir Oro y Plata en el PLS.

3.3. Procesamiento de resultados

Para poder analizar e interpretar los resultados proporcionados por el equipo se usan las siguientes ecuaciones:

$$\text{Alicuota} \Rightarrow C_1 \times V_1 = C_2 \times V_2 \Rightarrow V_2 = \frac{C_1 \times V_1}{C_2} \Rightarrow V_{ejemplo} = \frac{0.003 \text{ g/L} \times 250 \text{ mL}}{3.1 \text{ g/L}} \quad (3.1)$$

Cálculo de alícuota

$$\text{Factor de Dilución (FD)} = \frac{\text{Aforo para medir(mL)}}{\text{Alicuota(mL)}} \quad (3.2)$$

Factor de dilución de la muestra

$$\text{Gramos en solución (g)} = \frac{\text{AA}_{\text{mg/L}} \times \text{FD} \times \text{primer Aforo}_{\text{mL}}}{1000} \quad (3.3)$$

Gramos de soluto en solución

$$\text{Porcentaje de cobre (\%)} = \frac{\text{Aforo para medir}_{\text{mL}} \times \text{AA}_{\text{mg/L}} \times \text{FD}}{\frac{\text{Gramos de muestra}_{\text{gr}}}{1000}} \times 100 \quad (3.4)$$

Porcentaje de cobre en la muestra

- $\text{AA}_{\text{mg/L}}$: Medición proporcionada por el equipo.

Capítulo 4

Resultados y análisis

4.1. Granulometría

La Tabla 4.1 muestra Caracterización granulométrica después de la conminución y previo a la etapa de lixiviación.

Tabla 4.1: Caracterización de muestras N° 1, 2 y 3 con 200g.

Tamiz	Muestra 1			Muestra 2			Muestra 3		
	Muestras [g]	F. Relativa	F. Acumulada	Muestras [g]	F. Relativa	F. Acumulada	Muestras [g]	F. Relativa	F. Acumulada
16	115.93	57.965	57.965	28.01	14.005	14.005	100.75	50.375	50.375
20	20.26	10.13	68.095	29.31	14.655	28.66	71.78	35.89	86.265
30	30.74	15.37	83.465	32.85	16.425	45.085	16.9	8.45	94.715
40	16.09	8.045	91.51	55.5	27.75	72.835	5.98	2.99	97.705
50	4	2	93.51	24.57	12.285	85.12	1.8	0.9	98.605
60	2.83	1.415	94.925	12.61	6.305	91.425	0.8	0.4	99.005
80	6.53	3.265	98.19	12.16	6.08	97.505	0.74	0.37	99.375
100	1.04	0.52	98.71	3.18	1.59	99.095	0.57	0.285	99.66

Observando los resultados de la Tabla 4.1 se aprecia que para la muestra 1 el P80 corresponde al tamiz 30 de una serie de Taylor, lo que traducido en micrometros serían 590 μ m, para la muestra 2 el P80 se encuentra en el tamiz 50 lo que implicaría 270 μ m, por último para la muestra 3 el P80 se encuentra en el tamiz 20 que sería aproximadamente 860 μ m.

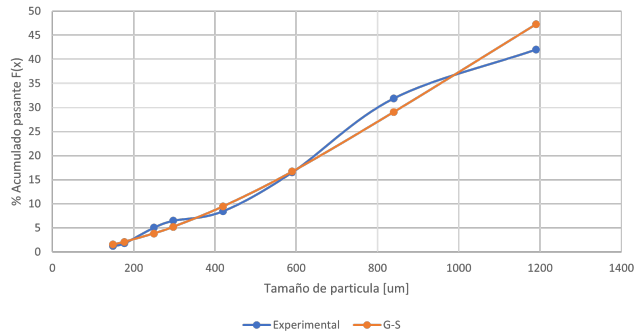
El promedio del valor característico de P80 de las muestras es de 573,33 μ m. Este valor es significativo al compararlo con la gran industria del cobre en Chile y, más específicamente, con operaciones recientes como Caserones y Quebrada Blanca, donde, según sus reportes técnicos NI 43-101 (Marinho, 2023; Lundin Mining, 2023) se alcanzan tamaños de hasta 153 μ m en la etapa de molienda. Este punto es crucial a considerar si se pretende escalar desde la escala de laboratorio (donde se encuentra actualmente el estudio) a una escala industrial en la recuperación de cobre de las placas de circuitos impresos.

En esta misma línea es importante conocer la distribución granulométrica de las partículas y determinar si se ajustan a algún modelo específico. Entre los más reconocidos a nivel mundial se encuentran los modelos de Gaudin-Schuhmann y Rosin-Rammler, los cuales han sido ampliamente utilizados desde hace décadas. Por ejemplo, son mencionados en un artículo de Tarján (1974), aunque existen publicaciones más antiguas relacionadas con estas

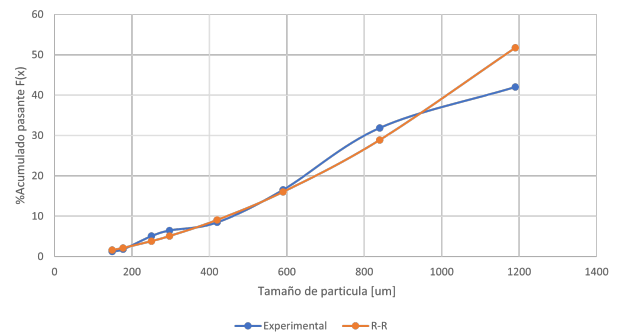
distribuciones.

Cabe destacar que la distribución de Gaudin-Schuhmann es más sencilla de aplicar y su ajuste tiende a ser superior para partículas de tamaños finos. En contraste, el modelo de Rosin-Rammler es más complejo, pero ofrece un mejor ajuste en rangos de partículas más grandes. Por ello, para partículas de mayor tamaño y distribuciones con mayor variabilidad en el tamaño de partículas, Rosin-Rammler puede proporcionar un ajuste más adecuado.

Dicho esto se hace el análisis de distribución bajo estos modelos con los datos experimentales, que dan como resultados las Figuras 4.1, 4.2, 4.3, además de la Tabla .1 como se aprecia a continuación.

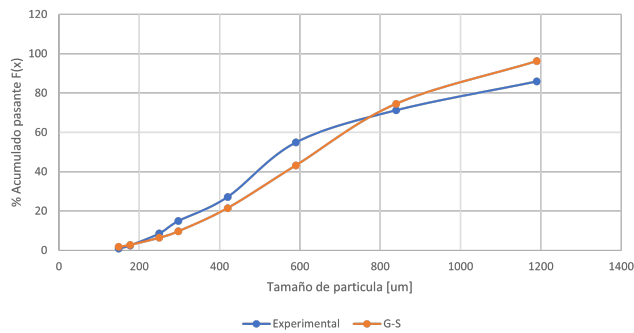


(a) Distribución G-S vs Datos Experimentales en muestra 1 de 200g

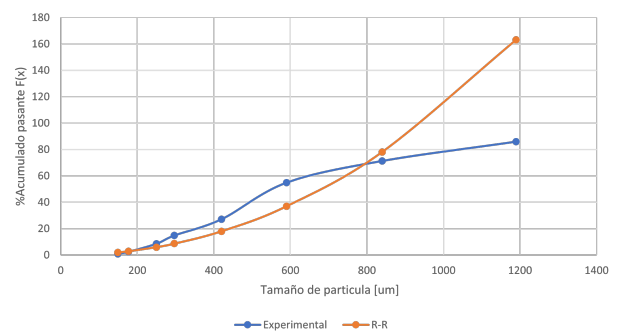


(b) Distribución R-R vs Datos Experimentales en muestra 1 de 200g

Figura 4.1: Caracterización granulométrica muestra 1

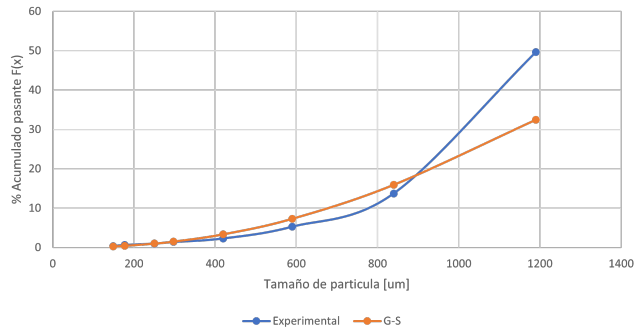


(a) Distribución G-S vs Datos Experimentales en muestra 2 de 200g

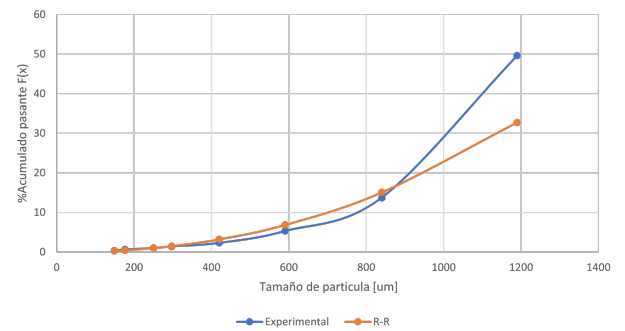


(b) Distribución R-R vs Datos Experimentales en muestra 2 de 200g

Figura 4.2: Caracterización granulométrica muestra 2



(a) Distribución G-S vs Datos Experimentales en muestra 3 de 200g



(b) Distribución R-R vs Datos Experimentales en muestra 3 de 200g

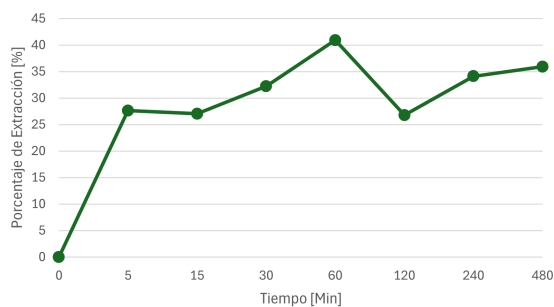
Figura 4.3: Caracterización granulométrica muestra 3

A partir de los datos experimentales y las figuras comparativas, se observa que el modelo de Gaudin-Schuhmann (G-S) ofrece un mejor ajuste en general. Esto se refleja claramente en los resultados presentados en la Tabla .1, donde se aprecia que G-S ajusta mejor los datos experimentales en la mayoría de los casos, especialmente en las muestras 1 y 2 (Figuras 4.1 y 4.2) . Los menores errores porcentuales y los valores más altos de R^2 respaldan esta afirmación. No obstante, en la muestra 3, el modelo de Rosin-Rammler (R-R) muestra un rendimiento ligeramente superior, con un valor de R^2 más alto y un error más bajo, aunque las diferencias no son significativas.

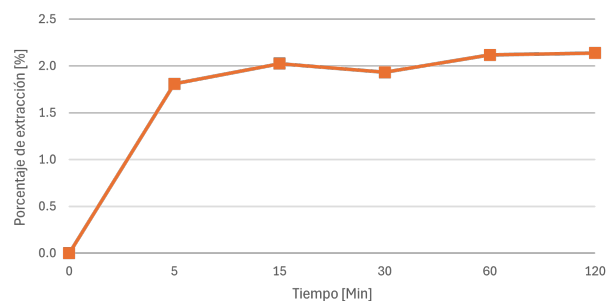
En detalle, para la Muestra 1, el error de R-R es de 16.4%, mientras que el de G-S es de 14.1%. Aunque ambos modelos presentan errores relativamente bajos, G-S muestra un mejor ajuste. En la muestra 2, la diferencia es aún más marcada, con un error de 47.1% para R-R, en contraste con el 28.4% de G-S, lo que indica un ajuste significativamente mejor de G-S en este caso. Por otro lado, en la muestra 3, el error de R-R es ligeramente menor (19.0%) en comparación con el de G-S (23.1%), lo que otorga una leve ventaja a R-R en esta muestra.

En cuanto al coeficiente de determinación (R^2), para la muestra 1, ambos modelos presentan valores altos, con 0.975 para R-R y 0.981 para G-S, lo que demuestra que ambos modelos ajustan bien los datos, aunque G-S ofrece un ajuste ligeramente superior. En la muestra 2, el valor de R^2 es de 0.904 para R-R y de 0.951 para G-S, reafirmando que G-S es el modelo más adecuado para esta muestra. Finalmente, en la Muestra 3, R-R presenta un valor de R^2 de 0.977, mientras que G-S tiene un valor de 0.967, lo que indica que R-R ajusta un poco mejor en este caso, aunque las diferencias siguen siendo pequeñas.

4.2. Cinética Heterogénea



(a) Cinética de Cobre.

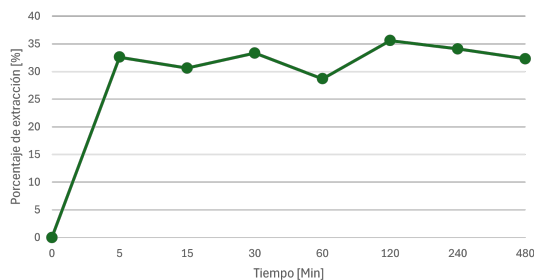


(b) Cinética de Zinc.

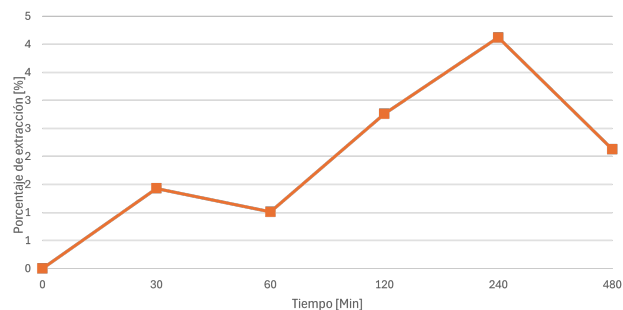
Figura 4.4: Cinética de lixiviación en un medio de Agua Regia con volumen de 100mL para 5g de PCB.

Como se observa en la Figura 4.4.a, la cinética de disolución del cobre en Agua Regia muestra que la máxima recuperación se obtiene a la primera hora después del inicio del experimento con más de 40% de extracción respecto a los 5g que se traduciría en aproximadamente 2g presentes en el PLS. Sin embargo, a las dos horas, la recuperación decae y posteriormente alcanza una meseta, sin superar el valor máximo previamente mencionado.

Para el caso del zinc en Agua Regia (Figura 4.4.b), se aprecia un comportamiento relativamente similar. Se observa un pico inicial de recuperación a la primera hora, seguido de una disminución en la segunda hora. Posteriormente, la recuperación del zinc vuelve a incrementarse hasta estabilizarse a las 8h. Aunque el comportamiento es similar al del cobre (Figura 4.4.a), es importante tener en cuenta que las escalas de extracción y porcentajes son diferentes, ya que en el Cobre se extraen del orden 1,5 a 2,5g mientras que en zinc son de 0.09 a 0.1g. El óptimo de recuperación para el cobre se alcanza en una hora, mientras que para el zinc se alcanza en ocho horas. A pesar de esto, se debe privilegiar la extracción del cobre debido al mayor porcentaje de recuperación y la cantidad total de gramos extraídos, además del valor inherente del metal.



(a) Cobre.



(b) Zinc.

Figura 4.5: Cinética de lixiviación HCl (20mL) y H₂O₂(50mL) para 5g de PCB.

Bajo condiciones ligeramente menos ácidas, utilizando una mezcla de HCl con H₂O₂ al 50 %, se observa en la Figura 4.5(a) que el punto máximo de extracción de cobre se alcanza a las 2h de experimento, con un 35 % de extracción respecto a los 5g iniciales de PCB, lo que equivale a aproximadamente 1.8g de cobre. Posteriormente, la extracción decae, pero se mantiene estable sin caer por debajo del 30 %, lo que representa aproximadamente 1.6g de cobre. Esta estabilidad en la recuperación de cobre sugiere que el tiempo de 2h es óptimo para la extracción, manteniendo una recuperación efectiva. A pesar de las pequeñas fluctuaciones, la extracción de cobre se mantiene dentro de un rango del 30-35 %, lo que indica variaciones menores a un 5 %.

Por otro lado, la cinética del zinc, mostrada en la Figura 4.5(b), exhibe un comportamiento más errático en cuanto a los picos de extracción. A las 4h se observa el valor máximo de extracción de 3.5 %, mientras que el valor más bajo se registra a la hora de experimento con solo un 1 % de extracción, lo que representa una variación de 2.5 % entre el peor y el mejor punto. Esta fluctuación puede estar influenciada por la escala del experimento y la alta reactividad del H₂O₂, lo que sugiere la necesidad de mantener tiempos de reacción más prolongados, como un mínimo de 4h, para asegurar resultados más consistentes. Aunque el zinc presenta estas variaciones, la estabilidad y el mayor valor económico del cobre justifican una mayor atención hacia la optimización de su extracción.

Modelamiento de curvas cinéticas a través NSR

A través de las Ecuaciones 2.10, 2.11, 2.12 del capítulo 2, se obtiene la siguiente modelación de datos.

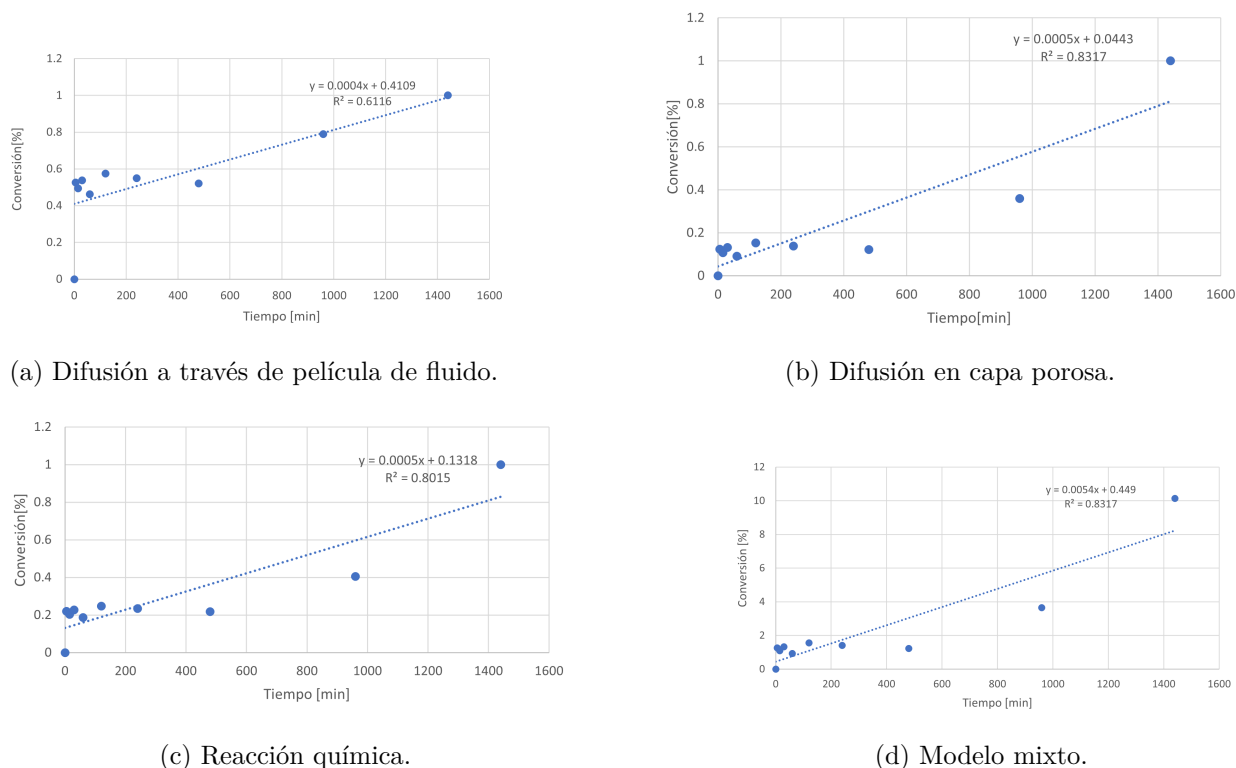


Figura 4.6: Modelo de NSR en lixiviación de PCB's con HCl y H₂O₂

En el estudio de la cinética de lixiviación con HCl y H₂O₂, se evaluaron distintos mecanismos de control para ajustar los datos experimentales. El mejor ajuste fue obtenido con el modelo de Difusión en la capa porosa como etapa controlante mostró un $R^2 = 0.8317$, lo que indica que este mecanismo domina el proceso. El ajuste para el modelo de difusión a través de la película de fluido arrojó un $R^2 = 0.6116$, lo que sugiere una menor relevancia de este mecanismo en las condiciones estudiadas. Por otro lado, el ajuste correspondiente al modelo controlado en la etapa por reacción química presentó un $R^2 = 0.8015$, lo que lo ubica como un mecanismo competitivo, aunque no el dominante.

Finalmente, se probó un modelo mixto, en el cual se optimizaron los parámetros α , β , γ utilizando SOLVER de Excel. Sin embargo, el valor obtenido para $\alpha = 0$ indica que el modelo mixto no mejora el ajuste respecto al control por difusión en capa porosa, lo que resultó en un $R^2 = 0.8317$, idéntico al del mecanismo controlado por la película de fluido, sugiriendo que este es el mecanismo más representativo en la lixiviación de HCl y H₂O₂ bajo las condiciones estudiadas.

Dado que se obtuvo un bajo coeficiente de determinación, se decidió probar un modelo mixto desde otro punto de vista, se dividió el intervalo de tiempo en 3 (inicio, desarrollo y final), para lo cual en cada estadio se probó un mecanismo distinto y el mejor resultado se obtu-

vo con capa porosa (al inicio), reacción química (desarrollo de la reacción) y difusión en la película de fluido (final), dando como resultado la siguiente figura.

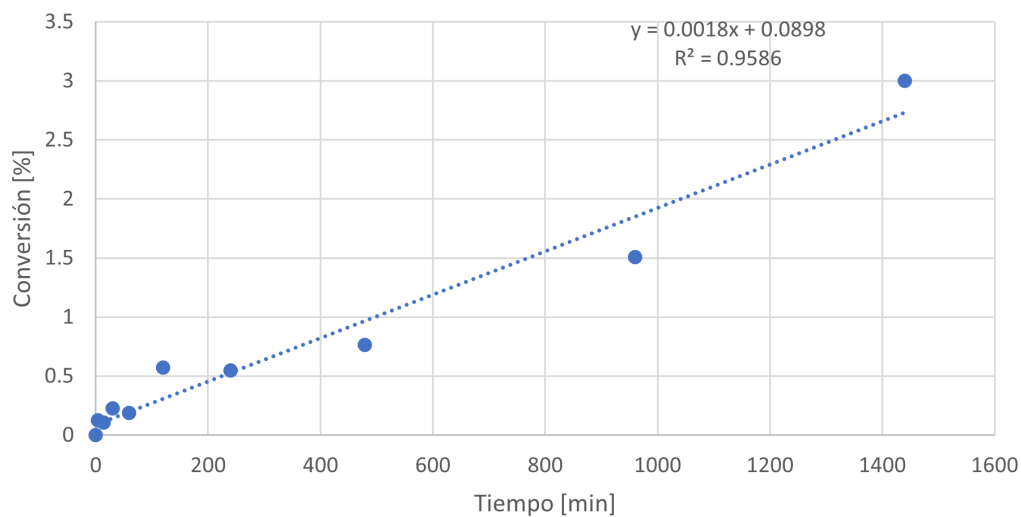
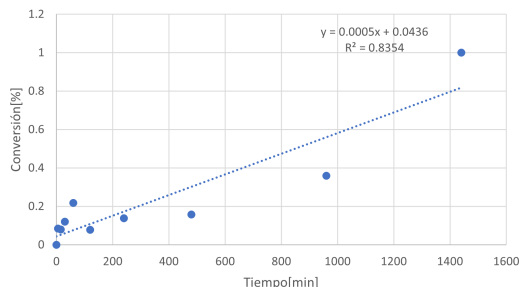


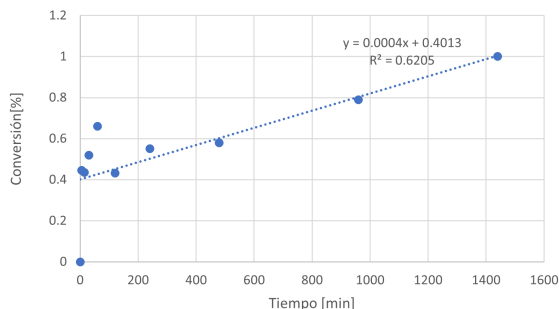
Figura 4.7: Segunda modelación basado en intervalos de tiempo.

Se observa que el R^2 mejora significativamente, pasando de 0.801 en el modelo anterior a 0.958, lo que valida tanto el ajuste como la hipótesis de que no existe un único mecanismo dominante en la reacción. Además, se aprecia que al inicio el mecanismo parece estar controlado por la difusión en la capa porosa, posiblemente debido a la presencia de plástico en los PCB, el cual presenta cierta resistencia al comienzo de la reacción, para luego ser controlado por un proceso de reacción química.

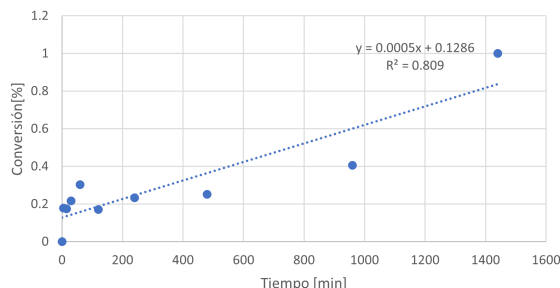
Análogo al caso anterior se estudia a través de las Ecuaciones 2.10, 2.11, 2.12.



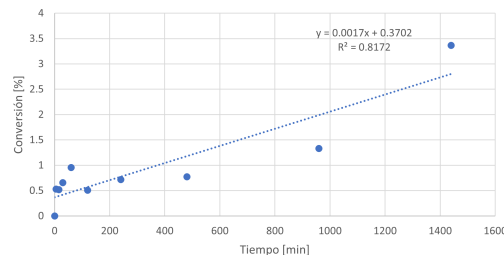
(a) Difusión en capa porosa.



(b) Difusión a través de película de fluido.



(c) Reacción química.



(d) Modelo mixto.

Figura 4.8: Modelo de NSR en lixiviación de PCB's en Agua Regia.

En el estudio de la cinética de lixiviación con Agua Regia y PCB's, el mejor ajuste de modelo correspondió a la etapa 2, controlada por la difusión a través de la capa porosa, con un coeficiente de determinación R^2 de 0.835. No obstante, también resulta relevante que el modelamiento basado en la reacción química presentó un R^2 de 0.809.

Adicionalmente, se exploró la posibilidad de un modelamiento mixto, utilizando la herramienta SOLVER de Excel para optimizar los ponderadores α y β como parte de un problema de optimización. En este caso, el valor objetivo fue $R^2 = 0.99$, pero la mejor optimización alcanzada para el modelo mixto arrojó un $R^2 = 0.817$, lo que, si bien es inferior al ajuste controlado por difusión en la capa porosa, es superior al correspondiente a la etapa controlada por reacción química.

Dado que se presenta un caso similar al anterior, en el que el modelo mixto no logra un ajuste satisfactorio y ningún modelo individual alcanza un R^2 superior a 0.9, se procederá a buscar una solución alternativa. En este contexto, se plantea explorar un modelo mixto segmentado por intervalos de tiempo, lo que permitirá capturar de manera más precisa las variaciones dinámicas en el comportamiento de la reacción a lo largo del proceso. Esta aproximación por intervalos tiene el potencial de mejorar el ajuste del modelo, identificando cambios en los mecanismos que controlan la reacción en diferentes etapas del tiempo.

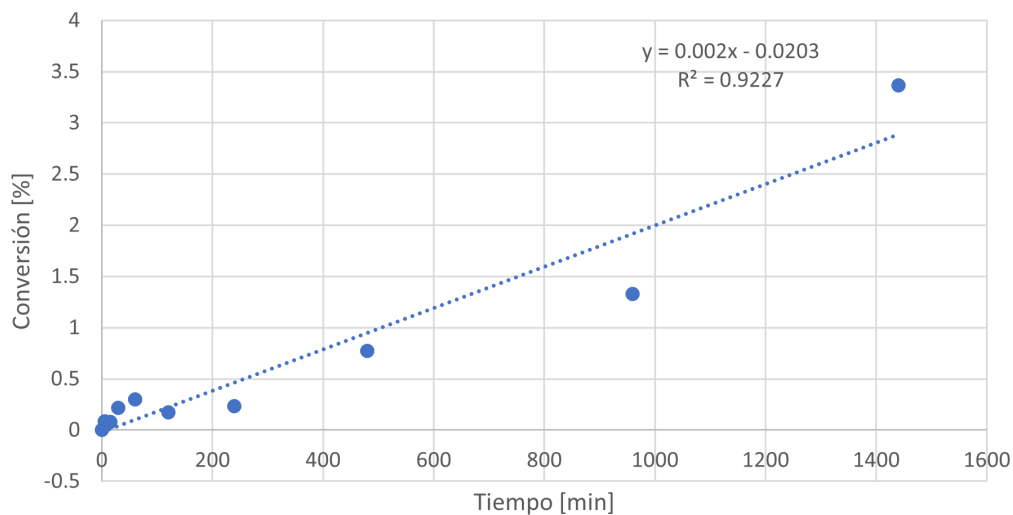


Figura 4.9: Segundo modelo mixto.

El mejor ajuste se obtuvo al modelar la reacción como controlada inicialmente por difusión en la capa porosa, seguida de un control por reacción química en la fase intermedia, y finalmente por difusión a través de la película líquida hacia el final del proceso. Este enfoque permitió alcanzar un R^2 de 0.927, superior a los valores obtenidos previamente. Los resultados confirman nuevamente que la cinética de lixiviación no está gobernada por un solo mecanismo, sino que la lixiviación de los PCB es un proceso más complejo, en el que los tres mecanismos mencionados están presentes en diferentes etapas temporales, contribuyendo en distintos momentos del proceso.

4.3. Termodinámica

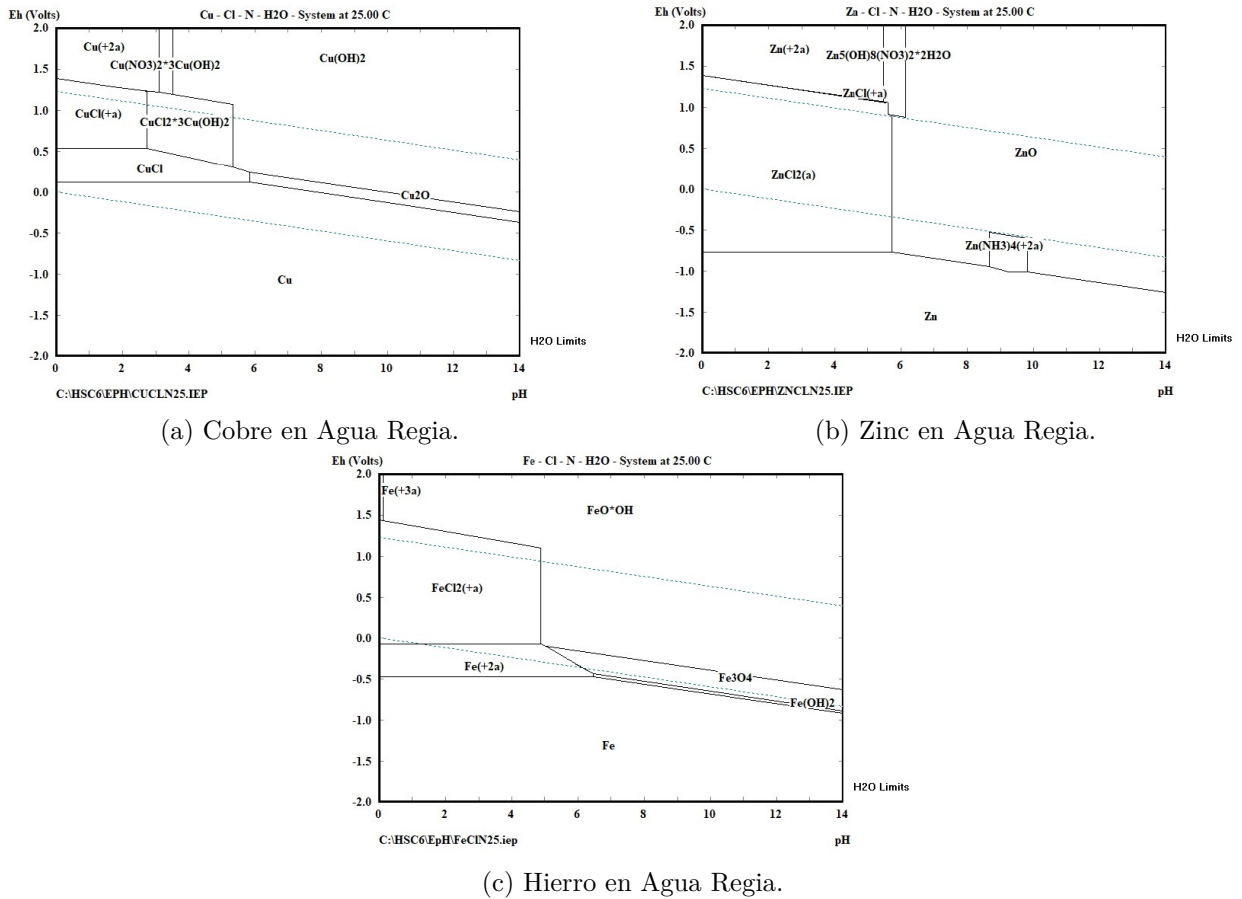


Figura 4.10: Diagramas de Pourbaix de PCB's en Agua Regia.

Al observar los diagramas Eh-pH de cobre, zinc y hierro en Agua Regia, se puede apreciar cómo estos metales reaccionan bajo condiciones de acidez y oxidación proporcionadas por la mezcla de ácido clorhídrico y ácido nítrico. El Agua Regia crea un ambiente altamente oxidante que favorece la disolución de los metales y la formación de iones metálicos en solución. Cada metal tiene un comportamiento particular en función de su capacidad para formar capas pasivas protectoras o para corroerse activamente.

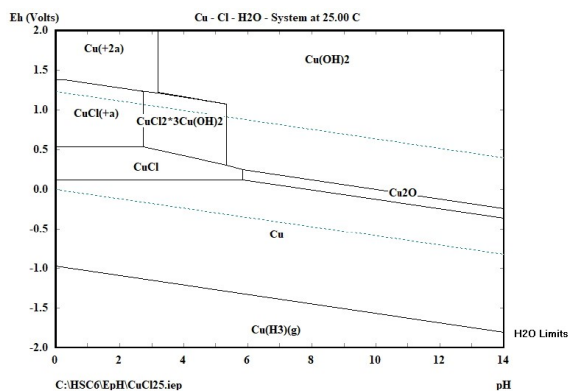
El cobre, al estar en contacto con el Agua Regia, se oxida rápidamente, formándose iones Cu^{2+} y complejos como CuCl_2 en condiciones de Eh alto y pH bajo. Esto corresponde a una zona de corrosión activa, donde el cobre se disuelve en el medio ácido. Sin embargo, en un ambiente más alcalino y con un potencial redox más bajo, el cobre puede formar Cu_2O (óxido cuproso) o $\text{Cu}(\text{OH})_2$, lo que le permite pasivarse y protegerse de la corrosión. No obstante, en presencia de Agua Regia, la capacidad de pasivación del cobre es limitada, ya que los cloruros presentes en el ácido clorhídrico promueven la disolución continua del metal.

Por otro lado, el zinc muestra un comportamiento similar al cobre en condiciones ácidas y oxidantes. En el diagrama, el zinc forma iones Zn^{2+} y complejos de ZnCl_2 en soluciones ácidas, lo que indica que el metal está sufriendo una corrosión activa. El zinc también puede

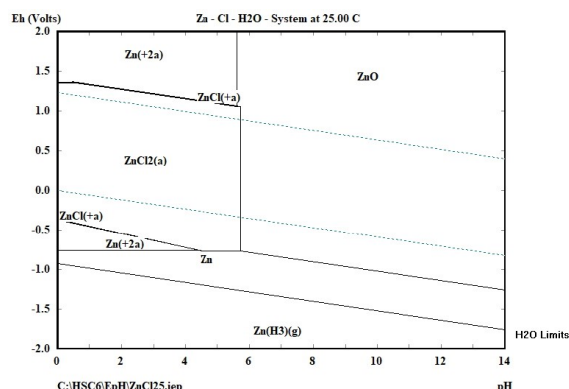
formar óxidos (ZnO) y hidróxidos ($\text{Zn}(\text{OH})_2$) en ambientes menos ácidos, lo que sugiere una zona de pasivación. Sin embargo, esta capa protectora es débil y se disuelve fácilmente en presencia de ácidos fuertes y cloruros, como los que se encuentran en el Agua Regia, lo que hace que el zinc sea más vulnerable a la corrosión en este ambiente.

El hierro, en cambio, tiene una capacidad de pasivación más pronunciada en comparación con el cobre y el zinc. En condiciones menos ácidas, el hierro puede formar óxidos como Fe_2O_3 y hidróxidos como $\text{FeO}(\text{OH})$, que crean una barrera protectora sobre la superficie del metal. Esta capa pasiva protege al hierro de una corrosión significativa en ambientes alcalinos o moderadamente ácidos. Sin embargo, en presencia de Agua Regia, donde el ácido nítrico actúa como oxidante y los iones cloruro favorecen la disolución, la pasivación del hierro se descompone. Como resultado, el hierro también experimenta corrosión activa, con la formación de iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en solución.

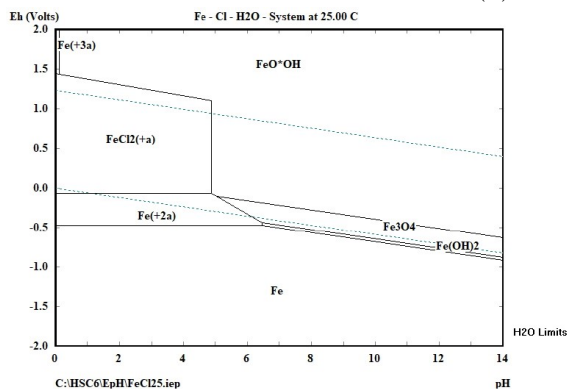
Al comparar la capacidad de pasivación de estos tres metales, se observa que el hierro presenta una mayor resistencia a la corrosión en condiciones menos agresivas debido a su capacidad para formar óxidos estables. Sin embargo, en Agua Regia, la capa de óxidos de hierro se rompe, permitiendo la disolución del metal. El zinc, por otro lado, tiene una pasivación más débil, lo que lo hace más susceptible a la corrosión en ambientes ácidos y con cloruros. El cobre, aunque forma una capa protectora en condiciones menos agresivas, es también vulnerable en Agua Regia debido a la rápida disolución de sus óxidos y la formación de complejos de cobre y cloruro en solución.



(a) Cobre en HCl con H_2O_2 .



(b) Zinc en HCl con H_2O_2 .



(c) Hierro en HCl con H_2O_2 .

Figura 4.11: Diagramas de Pourbaix de PCB's en HCl con H_2O_2 .

Al observar los diagramas Eh-pH para cobre, zinc y hierro en una mezcla de HCl con H_2O_2 , se presentan características similares a los sistemas estudiados previamente en Agua Regia, pero con algunas diferencias debido a la naturaleza del peróxido de hidrógeno (H_2O_2) como agente oxidante. Estos diagramas ilustran cómo los metales reaccionan en presencia de cloruros (provenientes de HCl) y un agente oxidante como el H_2O_2 , lo que genera un ambiente ácido y oxidante en el que los metales pueden disolverse o pasivarse.

En el caso del cobre, el diagrama Eh-pH muestra una tendencia a formar iones Cu^{2+} en condiciones de Eh alto y pH bajo, como es de esperar en un medio ácido oxidante. Al igual que en el Agua Regia, el cobre forma complejos como CuCl_2 , lo que indica una zona de corrosión activa en ambientes ácidos. En condiciones de pH más elevado y con un Eh más bajo, el cobre puede pasivarse mediante la formación de Cu_2O (óxido cuproso) o $\text{Cu}(\text{OH})_2$, lo que genera una protección moderada contra la corrosión. Sin embargo, en presencia de H_2O_2 , esta protección es limitada, ya que el ambiente sigue siendo lo suficientemente oxidante como para disolver el cobre y formar especies solubles. Además, el diagrama muestra la formación de $\text{Cu}(\text{Hg})$, que indica una posible amalgamación del cobre en condiciones específicas.

En cuanto al zinc, el diagrama muestra que en condiciones ácidas y con un alto potencial redox, el zinc se disuelve formando iones Zn^{2+} y complejos de ZnCl_2 , lo que indica una corrosión activa. Sin embargo, en condiciones menos ácidas y con un Eh más bajo, el zinc puede formar ZnO (óxido de zinc) o $\text{Zn}(\text{OH})_2$, lo que sugiere una zona de pasivación. Este comportamiento es similar al del zinc en Agua Regia, pero el H_2O_2 acelera la disolución del zinc debido a su fuerte capacidad oxidante. Esto hace que la protección ofrecida por los óxidos de zinc sea menos efectiva en ambientes con H_2O_2 .

Finalmente, el hierro en HCl con H_2O_2 sigue un patrón similar al observado en otros ambientes ácidos. En el diagrama se observa que el hierro se disuelve para formar iones Fe^{2+} y Fe^{3+} en condiciones de Eh alto y pH bajo, lo que representa una zona de corrosión activa. Sin embargo, en condiciones de pH más alto y Eh moderado, el hierro puede pasivarse al formar óxidos de hierro (Fe_2O_3 , Fe_3O_4) o hidróxidos de hierro ($\text{FeO}(\text{OH})$, $\text{Fe}(\text{OH})_2$). Estas capas protectoras son más efectivas que las del zinc, pero en presencia de H_2O_2 , estas capas también pueden ser vulnerables a la descomposición debido al fuerte poder oxidante del peróxido, lo que reduce la resistencia a la corrosión en comparación con ambientes menos agresivos.

Por último al comparar la corrosión del cobre en Agua Regia y en una mezcla de HCl con H_2O_2 , se observa que ambos medios son altamente corrosivos debido a su capacidad oxidante y a la presencia de iones cloruro. En Agua Regia, el ácido nítrico (HNO_3) actúa como un agente oxidante muy fuerte, mientras que el ácido clorhídrico (HCl) proporciona iones cloruro que estabilizan los productos de corrosión del cobre, como el CuCl_2 . En estas condiciones, el cobre se disuelve rápidamente y forma complejos con el cloruro, lo que indica una corrosión activa y sostenida. El Agua Regia es conocida por ser lo suficientemente potente como para disolver metales nobles, lo que la convierte en un medio extremadamente agresivo para el cobre. La formación de capas pasivas protectoras es poco probable en este entorno debido al fuerte poder oxidante del HNO_3 y la continua presencia de iones cloruro.

En contraste, la mezcla de HCl con H_2O_2 también promueve una rápida corrosión del cobre, pero el H_2O_2 es un oxidante más suave en comparación con el ácido nítrico. Aunque el cobre

forma iones Cu^{2+} y complejos como CuCl_2 en condiciones ácidas, el poder oxidante del H_2O_2 tiende a ser menos sostenido, ya que este compuesto se descompone más fácilmente. Esto puede llevar a una corrosión activa pero potencialmente menos persistente que en Agua Regia. A pesar de que ambos medios son efectivos para disolver el cobre, el Agua Regia resulta ser más corrosiva debido a la combinación de los efectos de HNO_3 y HCl , que proporcionan un ambiente más oxidante y estable en comparación con HCl con H_2O_2 .

Energía libre de Gibbs

Para calcular la energía libre de Gibbs (ΔG) para las reacciones proporcionadas en Agua Regia, se utiliza la siguiente ecuación general sobre productos y reactantes.

$$\Delta G = \sum \Delta G_{\text{productos}} - \sum \Delta G_{\text{reactivos}}$$

Los valores de energía libre estándar de formación (ΔG_f°) (Anderson, 2005) utilizados para estos cálculos son de acuerdo a Tabla 4.2

Tabla 4.2: Valores de ΔG_f° para las especies involucradas

Especie	ΔG_f° (kJ/mol)
Cu(s)	0
$\text{CuCl}_2(\text{aq})$	-664.0
Fe(s)	0
$\text{FeCl}_3(\text{aq})$	-302.0
Zn(s)	0
$\text{ZnCl}_2(\text{aq})$	-563.0
Ag(s)	0
AgCl(s)	-109.8
$\text{NO}_2(\text{g})$	51.31
$\text{H}_2\text{O(l)}$	-237.13
HCl(aq)	-131.2
$\text{HNO}_3(\text{aq})$	-74.6

A continuación, se presentan los cálculos para cada una de las reacciones presentadas en el capítulo 2, específicamente para cobre en Agua Regia se utilizó la Ecuación 2.3.

Por lo tanto sustituyendo los valores se obtiene el siguiente cálculo.

$$\Delta G = [(-664.0) + 2(51.31) + 2(-237.13)] - [0 + 4(-131.2) + 2(-74.6)]$$

$$\Delta G = (-664.0 + 102.62 - 474.26) - (-524.8 - 149.2)$$

$$\Delta G = -1035.64 + 674.0 = -361.64 \text{ kJ/mol}$$

Para la reacción de hierro en Agua Regia se utilizó la Ecuación 2.4, basado en ella se sustituyen los valores dando a lugar al siguiente cálculo.

$$\Delta G = [(-302.0) + 2(51.31) + 2(-237.13)] - [0 + 4(-131.2) + (-74.6)]$$

$$\Delta G = (-302.0 + 102.62 - 474.26) - (-524.8 - 74.6)$$

$$\Delta G = -673.64 + 599.4 = -74.24 \text{ kJ/mol}$$

Para la reacción de Zinc es análogo y se utiliza la Ecuación 2.5.

$$\Delta G = [(-563.0) + 2(51.31) + 2(-237.13)] - [0 + 4(-131.2) + (-74.6)]$$

$$\Delta G = (-563.0 + 102.62 - 474.26) - (-524.8 - 74.6)$$

$$\Delta G = -934.64 + 599.4 = -335.24 \text{ kJ/mol}$$

Para el caso de la plata se utiliza la Ecuación 2.6, lo que sustituyendo los valores da como resultado el siguiente cálculo.

$$\Delta G = [(-109.8) + (51.31) + (-237.13)] - [0 + 2(-131.2) + (-74.6)]$$

$$\Delta G = (-109.8 + 51.31 - 237.13) - (-262.4 - 74.6)$$

$$\Delta G = -295.62 + 337.0 = 41.38 \text{ kJ/mol}$$

Estos cálculos muestran que las reacciones de cobre, hierro y zinc son espontáneas, como se indica por los valores negativos de ΔG . Por otro lado, la reacción de la plata, con un valor positivo de ΔG , sugiere que no es espontánea en estas condiciones.

Para calcular la energía libre de Gibbs (ΔG) de la reacción del oro con Agua Regia, se utiliza la ecuación general de Gibbs basados en la Ecuación 2.2 del capítulo 2.

Además en esta reacción en específico los valores de ΔG_f° están en la Tabla 4.3.

Tabla 4.3: Entalpías de formación para la reacción de Oro y Agua Regia .

Especie	ΔG_f° (kJ/mol)
Au(s)	0
H[AuCl ₄](aq)	-482.0
HCl(aq)	-131.2
HNO ₃ (aq)	-74.6
H ₂ O(l)	-237.13
NO(g)	86.6

Por lo tanto sustituyendo los valores se obtiene el siguiente cálculo de entalpía.

$$\Delta G = [(-482.0) + 2(-237.13) + (86.6)] - [0 + 4(-131.2) + (-74.6)]$$

$$\Delta G = [-482.0 - 474.26 + 86.6] - [-524.8 - 74.6]$$

$$\Delta G = -869.66 + 599.4 = -270.26 \text{ kJ/mol}$$

El valor negativo de ΔG indica que la reacción del oro con Agua Regia es espontánea bajo estas condiciones. Esto confirma que el oro reacciona con ácido clorhídrico y ácido nítrico, formando ácido tetracloroáurico y liberando óxido nítrico y agua como productos.

Para realizar el análisis termodinámico de las reacciones que involucran H_2O_2 y HCl , se utiliza la ecuación general de Gibbs. A continuación, se presentan los valores de energía libre estándar de formación (ΔG_f°) de las especies involucradas en las reacciones de HCl y H_2O_2 en la Tabla 4.4.

Tabla 4.4: Valores de ΔG_f° para las especies involucradas

Especie	ΔG_f° (kJ/mol)
Cu(s)	0
CuCl ₂ (aq)	-664.0
Fe(s)	0
FeCl ₃ (aq)	-302.0
Zn(s)	0
ZnCl ₂ (aq)	-563.0
H ₂ O(l)	-237.13
H ₂ O ₂ (aq)	-120.4
HCl(aq)	-131.2

La reacción del cobre con H_2O_2 y HCl está representada por la Ecuación 2.7, la cual sustituyendo los valores de ΔG_f° da paso al siguiente cálculo.

$$\Delta G = [(-664.0) + 2(-237.13)] - [0 + 2(-131.2) + (-120.4)]$$

$$\Delta G = [-664.0 - 474.26] - [-262.4 - 120.4]$$

$$\Delta G = -1138.26 + 382.8 = -755.46 \text{ kJ/mol}$$

Reacción del hierro con H_2O_2 y HCl se utiliza la Ecuación 2.8 y sustituyendo los valores de ΔG_f° analogamente al caso anterior se obtiene consecuentemente el siguiente desarrollo.

$$\Delta G = [(-302.0) + 2(-237.13)] - [0 + 3(-131.2) + (-120.4)]$$

$$\Delta G = [-302.0 - 474.26] - [-393.6 - 120.4]$$

$$\Delta G = -776.26 + 514.0 = -262.26 \text{ kJ/mol}$$

En el ultimo caso de la reacción de zinc con H_2O_2 y HCl se utiliza la Ecuación 2.9 para el desarrollo.

$$\Delta G = [(-563.0) + 2(-237.13)] - [0 + 2(-131.2) + (-120.4)]$$

$$\Delta G = [-563.0 - 474.26] - [-262.4 - 120.4]$$

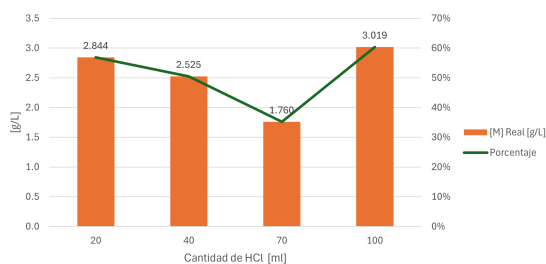
$$\Delta G = -1037.26 + 382.8 = -654.46 \text{ kJ/mol}$$

Por lo tanto el valor negativo de ΔG en todas las reacciones indica que son espontáneas bajo las condiciones descritas. Estas reacciones muestran que el H_2O_2 , al actuar como agente oxidante, permite la disolución de los metales cobre, hierro y zinc en presencia de HCl , formando sus respectivos cloruros y agua como productos.

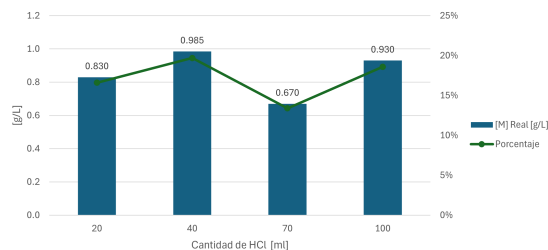
Además, se estudiaron las constantes de equilibrio de las reacciones tanto con Agua Regia como con HCl y H_2O_2 (en el anexo se detalla el paso a paso). Al resultar valores muy elevados, se concluye que estas reacciones son **cuantitativas**, lo cual implica que la cantidad de masa que entra en la reacción debe coincidir con la cantidad de masa obtenida en los productos.

4.4. Lixiviación de PCB's con HCl y H₂O₂

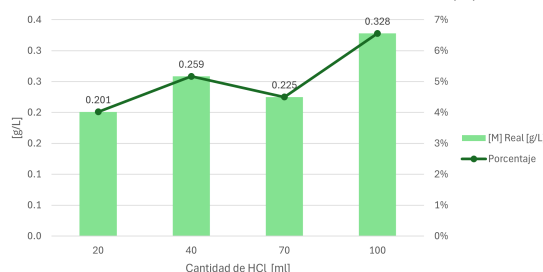
4.4.1. Estudio de la variación de volumen de ácido (HCl) para una lixiviación de PCB's



(a) Recuperaciones de Cobre.



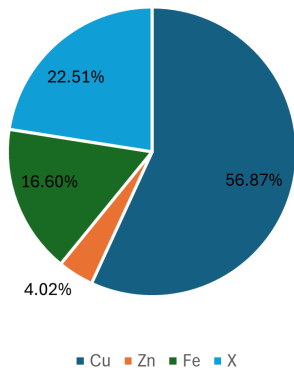
(b) Recuperaciones de Hierro.



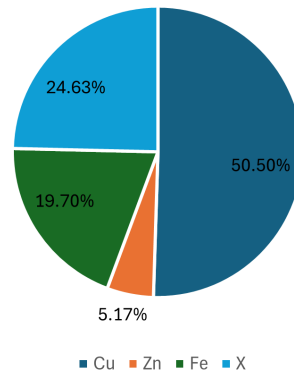
(c) Recuperaciones de Zinc.

Figura 4.12: Variación del volumen ácido (HCl) en lixiviación con H₂O₂ durante 24h.

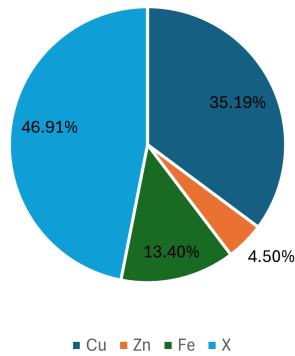
Como se aprecia en la Figura 4.12 los tres metales estudiados presentan picos significativos de extracción, destacándose especialmente el uso de 100mL de HCl para cada elemento. En particular, el cobre y el zinc mostraron los puntos más altos de extracción, mientras que el hierro alcanzó el segundo mejor punto en términos de eficiencia. Esta configuración de volumen y concentración de HCl resulta óptima para la disolución de estos metales, sugiriendo su potencial aplicación en procesos industriales de recuperación. Desde una perspectiva química, la alta reactividad del HCl en combinación con su capacidad de disolver óxidos metálicos, facilita la lixiviación eficiente del cobre y el zinc. En el contexto minero, estos resultados indican que la configuración estudiada podría ser priorizada al seleccionar un modelo para operaciones a gran escala, optimizando así tanto el rendimiento como los costos operativos (que deberían ser previamente estudiados).



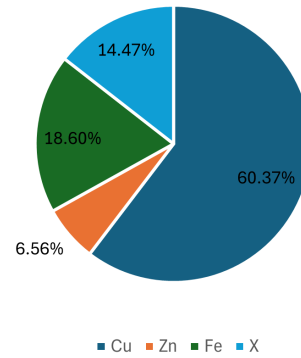
(a) Lixiviación con 20mL de HCl.



(b) lixiviación con 40mL de HCl.



(c) Lixiviación con 70mL de HCl.

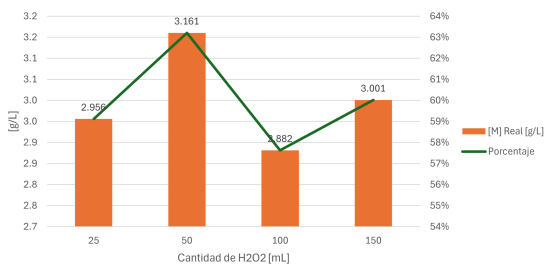


(d) Lixiviación con 100mL de HCl.

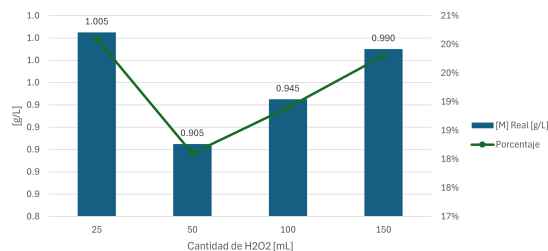
Figura 4.13: Porcentaje de cada elemento respecto a los 5g de PCB utilizando los distintos volúmenes de ácido (HCl).

Se observa en la Figura 4.13 el mayor porcentaje de Cobre obtenido se da en el punto de 100mL seguido de 25mL que correspondería a las Figuras 4.13.d y 4.13.a respectivamente. En los cuatros casos, se detecta un material "X" que no pudo ser analizado mediante espectroscopía de absorción atómica, lo cual sugiere la presencia de un metal no identificado o de un compuesto resistente al proceso de lixiviación, como podría ser la sílice presente en las placas de circuitos impresos (PCBs) así como material o compuestos orgánico (plástico). Desde una perspectiva química, la efectividad del HCl para disolver óxidos metálicos facilita la alta recuperación del cobre, mientras que la sílice, siendo un material inerte, no reacciona bajo estas condiciones, formando parte de la fracción no lixiviada ("X"). Además siendo la menor cantidad de este elemento "X" presente en la configuración de 100mL de HCl.

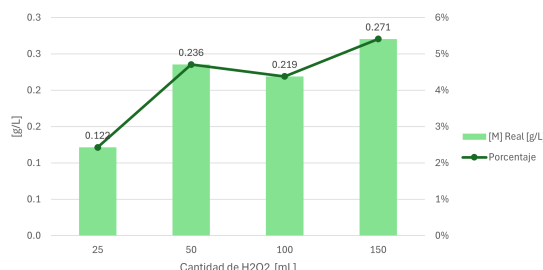
4.4.2. Estudio de la variación de volumen del agente oxidante (H_2O_2) para una lixiviación de PCB's



(a) Recuperación de Cobre.



(b) Recuperación de Hierro.



(c) Recuperación de Zinc.

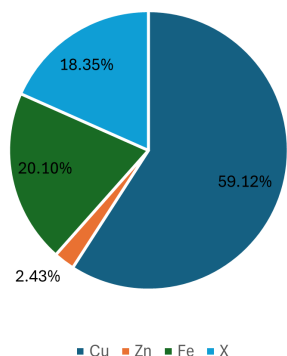
Figura 4.14: Variación de volumen de Peróxido de hidrógeno (H_2O_2) en lixiviación con HCl durante 24h.

Como se observa en la Figura 4.14.a que el mejor resultado para la recuperación de cobre se obtiene cuando la cantidad de peróxido de hidrógeno alcanza los 50mL, logrando una recuperación del 63 % respecto a los 5g de PCB, lo que equivale a 3.161g disueltos en la solución lixivante (PLS). Este resultado destaca la eficacia del H_2O_2 como agente oxidante, facilitando la disolución del cobre en el medio ácido. Estos datos son fundamentales para optimizar los procesos de recuperación a escala industrial, garantizando una alta eficiencia en la extracción del cobre.

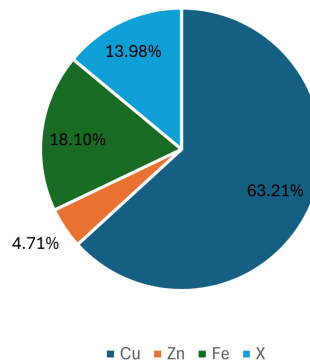
En contraste, el hierro muestra su mejor resultado con la configuración inicial de 25mL de H_2O_2 , alcanzando una recuperación del 20 % de los 5g de PCB. Es notable la escala de variación, que va desde el 18.5 % hasta el 20 %, indicando una estabilidad relativa en la recuperación del hierro bajo estas condiciones. Químicamente, esto sugiere que el H_2O_2 es suficientemente reactivo para oxidar el hierro, aunque con una menor eficacia comparada con el cobre. En términos mineros, estos resultados pueden ayudar a ajustar la dosificación de reactivos para maximizar la eficiencia de recuperación de metales secundarios como el hierro.

Para el zinc, la mejor configuración se observa al utilizar 150mL de H_2O_2 , alcanzando una recuperación de hasta el 5 %. La escala de variación es del 2 % al 5 %, lo que indica una variabilidad no tan pronunciada en la recuperación del zinc. Esto implica que, aunque el H_2O_2 es efectivo para la disolución del zinc, su eficiencia es menor en comparación con el cobre y el hierro. Esto podría deberse a las diferencias en la reactividad de los metales con el peróxido de hidrógeno así como la cantidad de zinc presente. En el contexto minero, estos

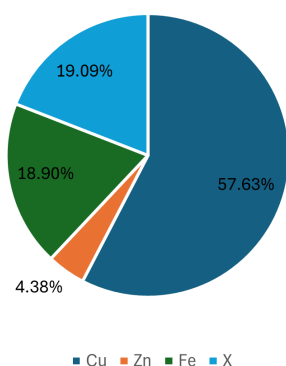
resultados sugieren que se debe considerar la relación costo-beneficio al ajustar los volúmenes de H_2O_2 utilizados, especialmente cuando se busca optimizar la recuperación de zinc en procesos industriales.



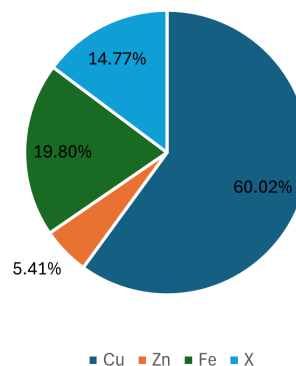
(a) Lixiviación con 25mL de H_2O_2 .



(b) Lixiviación con 50mL de H_2O_2 .



(c) Lixiviación con 100mL de H_2O_2 .



(d) Lixiviación con 150mL de H_2O_2 .

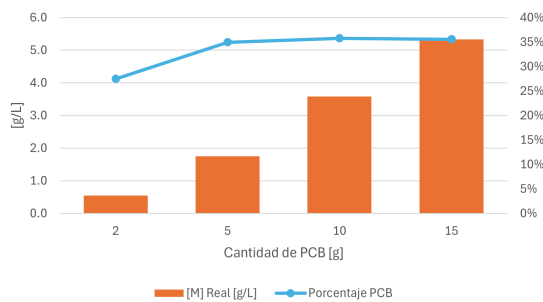
Figura 4.15: Porcentaje de cada elemento respecto a los 5g de PCB utilizando los distintos volúmenes de peróxido de hidrógeno (H_2O_2).

Al estudiar en detalle la Figura 4.15, se observa que el menor porcentaje del elemento "X" se encuentra en la configuración con 50mL de H_2O_2 , la cual también muestra el mejor porcentaje de recuperación de cobre, un promedio adecuado para el zinc y el porcentaje más bajo de hierro. Este resultado sugiere que 50mL de H_2O_2 proporcionan un equilibrio óptimo para la lixiviación selectiva de metales valiosos, minimizando la disolución de elementos no deseados. Esto demuestra la efectividad del peróxido de hidrógeno en esta concentración puede deberse a su capacidad para generar radicales libres que facilitan la oxidación y disolución del cobre y zinc, mientras limitan la reactividad con el hierro.

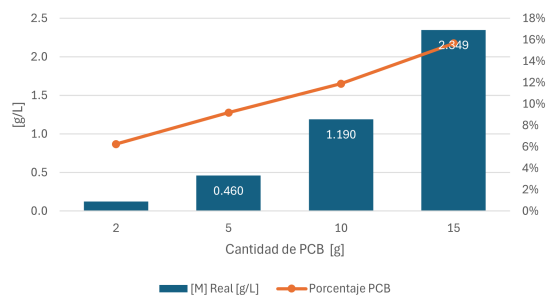
La segunda mejor configuración se presenta con el uso de 150mL de H_2O_2 , donde se obtiene el segundo mejor porcentaje de recuperación de cobre, el mejor porcentaje para el zinc y un porcentaje promedio de hierro. Este resultado indica que una mayor cantidad de H_2O_2 mejora la disolución del zinc, aunque con un incremento moderado en la disolución de hierro. Esto puede explicarse por el aumento de oxidantes disponibles, que favorecen la lixiviación del zinc pero también incrementan la interacción con el hierro. En términos mineros, utilizar

150mL de H_2O_2 podría ser ventajoso en situaciones donde la recuperación de zinc es prioritaria, aunque debe considerarse el impacto económico y operativo de una mayor dosificación de reactivos. Esta configuración podría ser evaluada en función del valor económico del zinc en el mineral procesado (cobre) y los objetivos específicos de recuperación del proyecto.

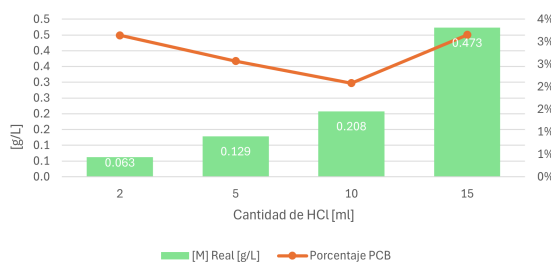
4.4.3. Análisis de la Relación Sólido-Líquido para PCB's en un medio de lixiviación de HCl y H₂O₂



(a) Recuperación de Cobre.



(b) Recuperación de Hierro.



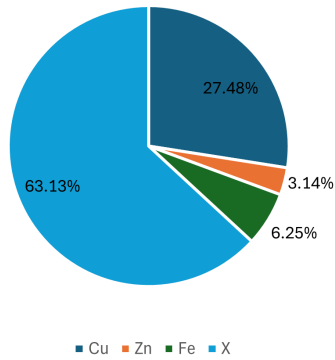
(c) Recuperación de Zinc.

Figura 4.16: Variación de masa de PCB en una lixiviación de HCl y H₂O₂ (en volumen constante 20mL y 50mL respectivamente) para verificar las relaciones sólido-líquido presentes durante 24h.

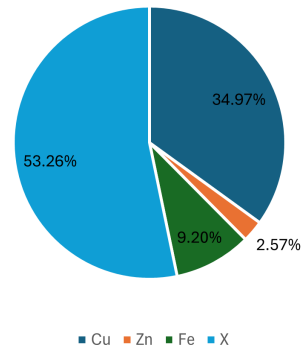
Esta serie de experimentos representó una de las variables más complejas a estudiar, ya que el experimento estaba planeado para 20g como último punto, pero la solución se saturó y no fue efectiva. Por ello, se decidió analizar los cuatro puntos anteriores, lo que dio como resultado la Figura 4.16. En esta Figura se observa que el cobre alcanza un óptimo estable de extracción del 30 % respecto a su masa inicial para los casos de 5, 10 y 15g. Este comportamiento muestra un fenómeno tipo escalera en la cantidad de gramos presentes en el PLS (solución lixivante), lo cual puede atribuirse al aumento de la masa inicial del experimento.

Una tendencia similar se aprecia para el hierro, donde un incremento en la masa inicial del experimento resulta en una mayor cantidad de hierro en el PLS. Esto sugiere que tanto el cobre como el hierro muestran una relación proporcional entre la masa inicial y la cantidad disuelta, hasta un punto de saturación de la solución.

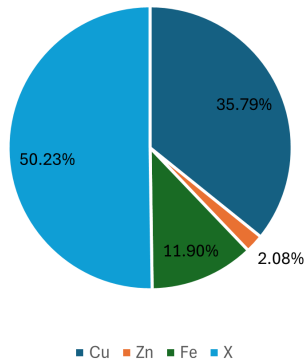
Sin embargo, el zinc presenta un comportamiento curioso con una curva decreciente, obteniendo mejores cantidades de zinc recuperado con una menor cantidad inicial de gramos de PCB. Este fenómeno puede explicarse por la posible formación de complejos más solubles a bajas concentraciones de zinc o por la competencia de otros iones en la solución que inhiben la disolución del zinc a mayores concentraciones.



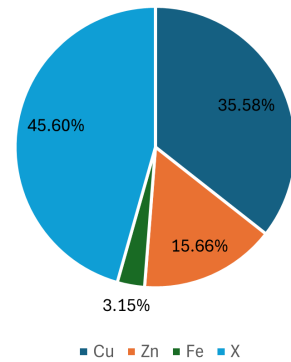
(a) Lixiviación utilizando **2g** de PCB.



(b) Lixiviación utilizando **5g** de PCB.



(c) Lixiviación utilizando **10g** de PCB.



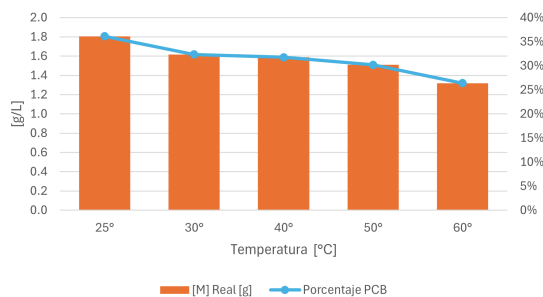
(d) Lixiviación utilizando **15g** de PCB.

Figura 4.17: Porcentaje de cada elemento estudiado en lixiviación de HCl y H_2O_2 a volumen constante, efectuando la variación de masa en PCB para examinar la relación sólido-líquido de la reacción durante 24h.

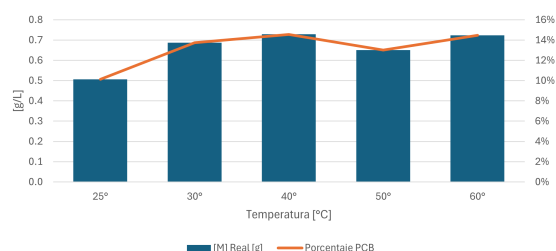
Es interesante apreciar la cantidad de elementos "X" es mayor comparado a las experiencias anteriores de aumento de HCl y aumento de H_2O_2 . pueden haber diversos factores para esto como la variabilidad de la muestra, pese que a paso por un proceso de homogenización, la poca interacción de iones presentes después de una cierta cantidad de masa. A su vez esta mayor presencia de cantidad de elementos "X" puede indicar la formación de compuestos o residuos no reactivos que no se disuelven fácilmente en las condiciones experimentales. Estos elementos "X" podrían ser compuestos como silicatos o fosfatos, que suelen ser resistentes a la lixiviación.

En el contexto minero, la comprensión de estos factores es crucial para optimizar los procesos de recuperación de metales. La variabilidad de la muestra y la capacidad de interacción de los iones deben ser consideradas al escalar los procesos de laboratorio a nivel industrial. Esto permitirá mejorar la eficiencia de la lixiviación y minimizar la formación de residuos no deseados, asegurando una mayor recuperación de metales valiosos y una operación más rentable

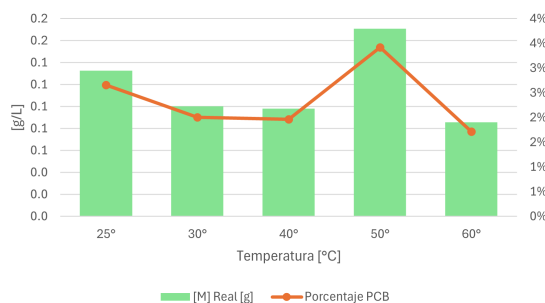
4.4.4. Estudio del impacto de la temperatura en la recuperación de metales desde una lixiviación con HCl y H₂O₂



(a) Recuperación de Cobre.



(b) Recuperación de Hierro.



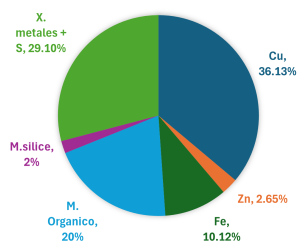
(c) Recuperación de Zinc.

Figura 4.18: Efecto de la variación de Temperatura en lixiviación HCl y H₂O₂ (a volumen constante de 20mL y 50mL respectivamente) con 5g de PCB.

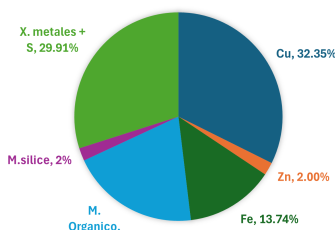
La Figura 4.18 muestra el impacto de la temperatura en la extracción de los tres metales estudiados. Para el cobre, se observa un comportamiento decreciente, con el mejor resultado a temperatura ambiente de 25°C, logrando porcentajes de extracción superiores al 30%. El peor rendimiento se registró a una temperatura de 60°C. En el caso del hierro, se aprecia una meseta que se estabiliza a los 40°C, donde se obtiene el mejor porcentaje de extracción y la mayor cantidad de gramos disueltos en la solución PLS.

Para el zinc, se observa un comportamiento errático que inicialmente decrece, pero muestra un aumento significativo a 50°C, seguido de una caída en los porcentajes de extracción. Sin embargo, al analizar las escalas, se nota que el rendimiento a 25°C no difiere mucho del mejor rendimiento a 50°C. Esto sugiere que una configuración a temperatura ambiente sería favorable para la extracción de cobre y zinc, aunque no mejoraría significativamente la extracción de hierro.

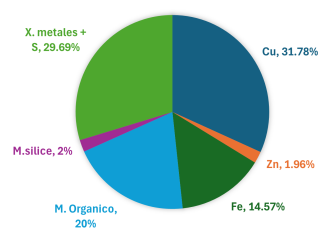
Una posible explicación en la disminución en la eficiencia de extracción de cobre a temperaturas más altas puede deberse a la descomposición del peróxido de hidrógeno o a la formación de compuestos menos solubles. En el caso del hierro, la estabilidad a 40°C indica que esta temperatura optimiza la solubilidad del hierro sin causar precipitación de compuestos secundarios. Para el zinc, el comportamiento errático sugiere que su disolución está influenciada por la formación de complejos específicos que son más solubles a ciertas temperaturas.



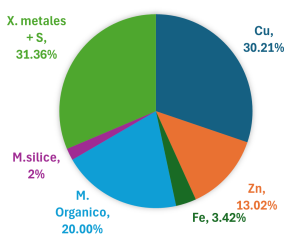
(a) Lixiviación a temperatura de 25°C.



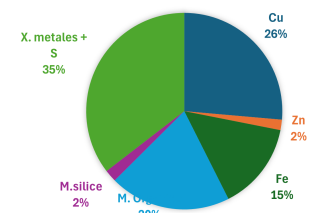
(b) Lixiviación a temperatura de 30°C



(c) Lixiviación a temperatura de 40°C



(d) Lixiviación a temperatura de 50°C



(e) Lixiviación a temperatura de 60°C

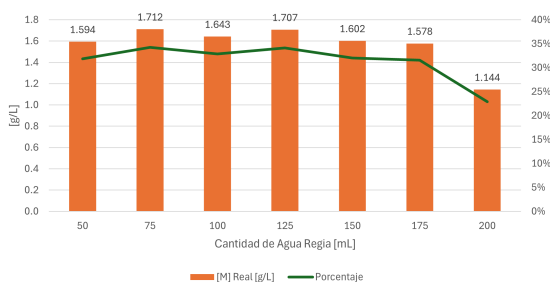
Figura 4.19: Porcentaje de cada elemento estudiado en lixiviación de HCl y H₂O₂ a volumen constante, a distintas temperaturas durante 24h.

Como se aprecia en la Figura 4.19 los porcentajes se mantienen relativamente estables siendo la mejor configuración y aquel que presenta menor porcentaje de "X" la configuración a temperatura ambiente.. Es notable que a 60°C se incrementa la cantidad de elementos "X" presentes en la solución PLS, mientras que la recuperación de cobre disminuye. Esto podría deberse a la descomposición del peróxido de hidrógeno a altas temperaturas, lo cual reduce su capacidad oxidante y, por ende, la eficiencia de la lixiviación del cobre.

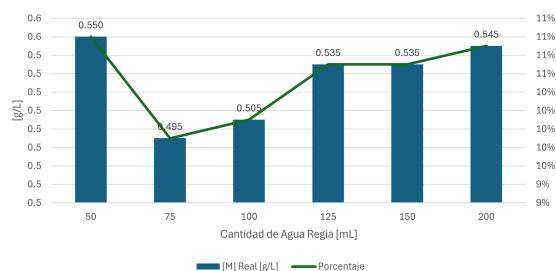
La descomposición térmica del H₂O₂ a 60°C produce agua y oxígeno, disminuyendo la concentración de radicales libres necesarios para la oxidación de los metales. Además, las altas temperaturas pueden favorecer la formación de complejos insolubles o precipitados de metales no deseados, incrementando la cantidad de elementos "X" en la solución.

4.5. Lixiviación ácida de PCB's con Agua Regia

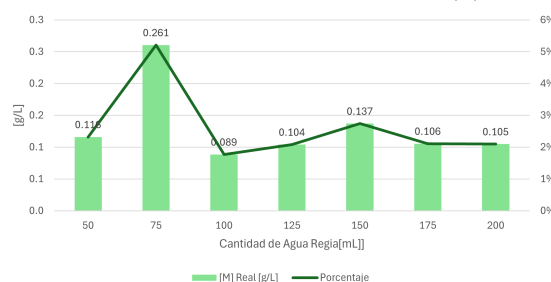
4.5.1. Estudio de la variación de volúmenes de Agua Regia para lixiviación de PCB's



(a) Recuperaciones de Cobre.



(b) Recuperaciones de Hierro.



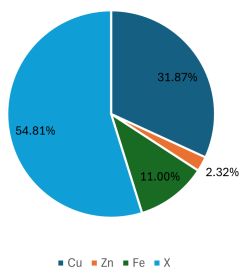
(c) Recuperaciones de Zinc.

Figura 4.20: Variación de volumen en Agua Regia utilizando 5g de PCB durante 8h.

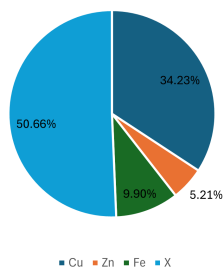
Como se visualiza en la Figura 4.20, el cobre presenta una tendencia a mantenerse alrededor del 30% de los gramos extraídos de los 5g iniciales de PCB para cada prueba. Esto se traduce en un promedio de 1.610g/L en la solución lixivante (PLS). Sin embargo, el último experimento mostró el peor resultado. Si se excluye este punto, el promedio aumentaría a 1.639g/L. Esta observación sugiere que la cantidad de Agua Regia no influye significativamente en la extracción de cobre después de un cierto volumen. Es decir, una vez que el cobre disponible se ha disuelto, agregar más Agua Regia no mejora la extracción, ya que el proceso ha alcanzado su capacidad máxima de disolución. Desde una perspectiva química, esto indica que la saturación del agente lixivante se alcanza rápidamente, optimizando así el uso de reactivos.

Para el caso del hierro, se observan tendencias asimétricas que comienzan con un pico, luego decaen y posteriormente vuelven a aumentar. Es interesante notar que el mejor resultado se obtuvo con solo 50mL de Agua Regia. Esto puede deberse a la formación de complejos de hierro más solubles a menores volúmenes de reactivo. En cuanto al zinc, se observa un comportamiento curioso: si se excluye el segundo punto (75mL de Agua Regia), la tendencia muestra una recuperación constante del 2% de zinc, lo que se traduce en un promedio de 0.109g/L de zinc en el PLS. Sin embargo, al incluir este punto, el promedio sube a 0.131g/L. Este fenómeno podría explicarse por la variabilidad en la solubilidad del zinc en diferentes concentraciones de Agua Regia. Químicamente, esto sugiere que el zinc puede formar

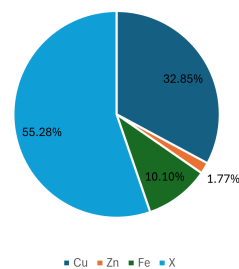
complejos más estables en determinadas condiciones de concentración.



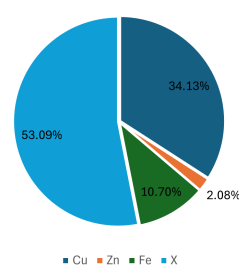
(a) Lixiviación utilizando 50mL de Agua Regia.



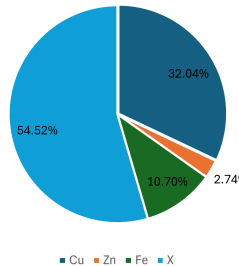
(b) Lixiviación utilizando 75mL de Agua Regia.



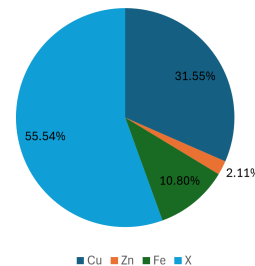
(c) Lixiviación utilizando 100mL de Agua Regia.



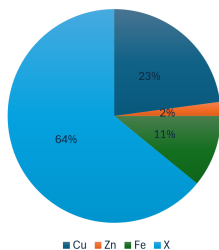
(d) Lixiviación utilizando 125mL de Agua Regia.



(e) Lixiviación utilizando 150mL de Agua Regia.



(f) Lixiviación utilizando 175mL de Agua Regia.



(g) Lixiviación utilizando 200mL de Agua Regia.

Figura 4.21: Porcentaje de cada elemento respecto a los 5g de PCB utilizando los distintos volúmenes de Agua Regia.

Se observa que la cantidad del material "X" es predominante en todas las configuraciones de volumen, siendo su presencia más alta en el punto con 200mL de Agua Regia. En cuanto al cobre, la mayor proporción de extracción se obtiene con la configuración de 75mL, mostrando una tendencia clara alrededor del 30%. Esto sugiere que volúmenes moderados de Agua Regia son más efectivos para la disolución del cobre.

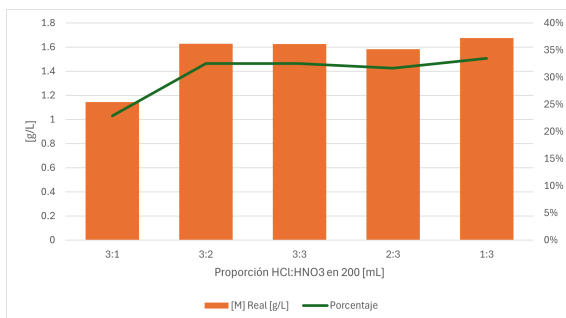
El zinc presenta una proporción relativamente baja, con una tendencia clara hacia el 2%, excepto en la configuración de 75mL, donde se observa un pico. En contraste, el hierro no muestra una tendencia clara con respecto al aumento del volumen de Agua Regia, indicando que su solubilidad no está directamente influenciada por la cantidad de reactivo.

Estas observaciones sugieren que la solubilidad y la formación de complejos de cobre y zinc

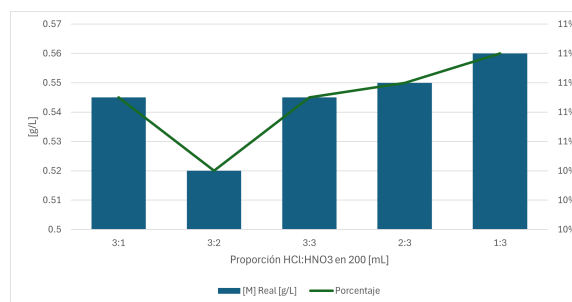
son más eficientes en volúmenes moderados de Agua Regia , mientras que el hierro presenta una solubilidad más variable. En el contexto minero, optimizar los volúmenes de Agua Regia entre 50mL y 125mL podría maximizar la recuperación de cobre y zinc, minimizando la presencia del material "X". Esto no solo mejoraría la eficiencia del proceso de lixiviación, sino que también reduciría el uso de reactivos y los costos asociados a una operación minera.

4.5.2. Análisis de la variación de proporciones volumétricas (mL) de HCl y HNO₃ para lixiviación de PCB's

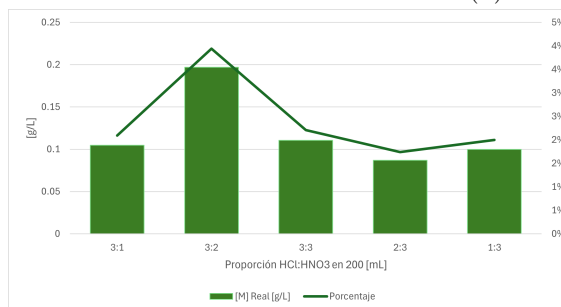
Se debe recordar que el Agua Regia tiene una proporción 3:1 (HCl:HNO₃) Específicamente, el ácido nítrico desempeña varias funciones clave: actúa como una fuente de protones cuando se disocia, facilitando así la disolución de metales; es un agente oxidante, y principalmente ayuda en la formación de complejos solubles en combinación con otros ácidos. Ante esta premisa, surge la interrogante de qué sucedería si se aumentara la proporción de HNO₃.



(a) Recuperación de Cobre.



(b) Recuperación de Hierro.

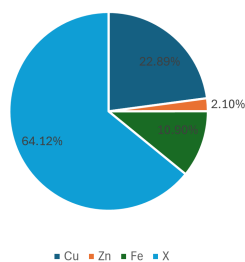


(c) Recuperación de Zinc.

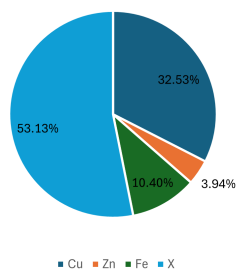
Figura 4.22: Lixiviación utilizando diferentes proporciones de proporciones en HCl y HNO₃ en volumen constante de 200mL y con 5g de PCB.

En la Figura 4.22 el caso del cobre es interesante, ya que muestra una meseta de estabilización en la que los porcentajes de cobre extraído no varían significativamente, a pesar del aumento en la cantidad de ácido nítrico. En los últimos casos, la proporción de ácido nítrico era tres veces mayor que la de ácido clorhídrico, pero esto no parece afectar considerablemente la eficiencia de extracción del cobre. Químicamente, esto sugiere que el cobre alcanza un punto de saturación en el que sea más oxidante no implicara una mejora en la disolución, posiblemente debido a la formación de un complejo estable.

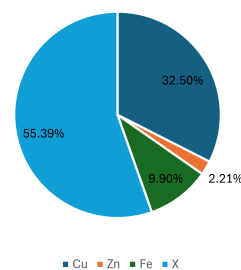
Para el caso del hierro, se observa una tendencia asimétrica, con el peor resultado en la configuración con razón volumétrica de 2:3 (HCl:HNO₃). Los demás resultados son similares, indicando una variabilidad en la solubilidad del hierro con diferentes proporciones de reactivos. En contraste, el zinc presenta su mejor resultado en la configuración de de razón volumétrica 3:2 (HCl:HNO₃), seguido por una disminución continua. Este comportamiento sugiere que el zinc responde mejor a condiciones altamente oxidantes, pero su eficiencia de disolución decrece una vez que se supera un umbral óptimo de oxidación.



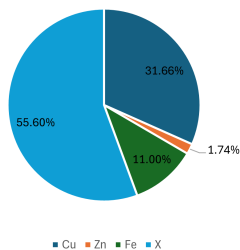
(a) Lixiviación con un proporción de 3:1 (HCl:HNO₃).



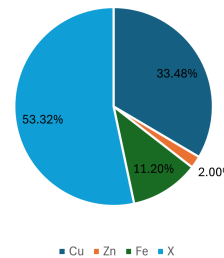
(b) Lixiviación con un proporción de 3:3 (HCl:HNO₃).



(c) Lixiviación con un proporción de 3:3 (HCl:HNO₃).



(d) Lixiviación con un proporción de 2:3 (HCl:HNO₃).



(e) Lixiviación con un proporción de 1:3 (HCl:HNO₃).

Figura 4.23: Porcentaje de cada elemento estudiando efectuando una variación de proporciones de HCl:HNO₃ en una lixiviación a volumen constante de 200mL durante 8h con 5g de PCB.

Se pueden identificar varias tendencias y observaciones significativas en los gráficos circulares. El elemento "X" (celeste) es predominante en todas las configuraciones, variando su proporción con los cambios en las proporciones de Agua Regia. La mayor proporción de "X" se encuentra en la configuración Agua Regia 3:1 (64.12%) y la menor en Agua Regia 3:2 (53.13%). En cuanto al cobre (Cu, azul oscuro), su proporción es más alta en la configuración Agua Regia 1:3 (33.48%) y más baja en Agua Regia 3:1 (22.89%), sugiriendo que el cobre se beneficia de una mayor cantidad de HNO₃ en la configuración 1:3. El hierro (Fe, verde) muestra variaciones significativas, con la mayor proporción en Agua Regia 1:3 (11.00%) y la menor en Agua Regia 3:3 (9.90%). El hierro parece no beneficiarse de proporciones más equilibradas de HCl y HNO₃. En cuanto al zinc (Zn, naranja), su proporción es más alta en la configuración Agua Regia 3:2 (3.94%) y más baja en Agua Regia 2:3 (1.74%), al parecer una mayor cantidad de HNO₃ baja el rendimiento.

Estos resultados indican que el elemento "X" se disuelve más eficazmente en configuraciones con mayores proporciones de HCl. El cobre, por su parte, muestra una mayor eficiencia de disolución en soluciones con una mayor proporción de HNO₃, lo que puede atribuirse al fuerte poder oxidante del ácido nítrico que facilita la formación de complejos solubles. El hierro muestra una solubilidad variable y no parece seguir una tendencia clara con respecto a las proporciones de los ácidos. El zinc parece beneficiarse de una proporción más equilibrada de HCl y HNO₃, pero su eficiencia disminuye con un exceso de HNO₃.

4.5.3. Estudio del efecto de la temperatura en extracción de distintos metales presentes en PCB's utilizado Agua Regia

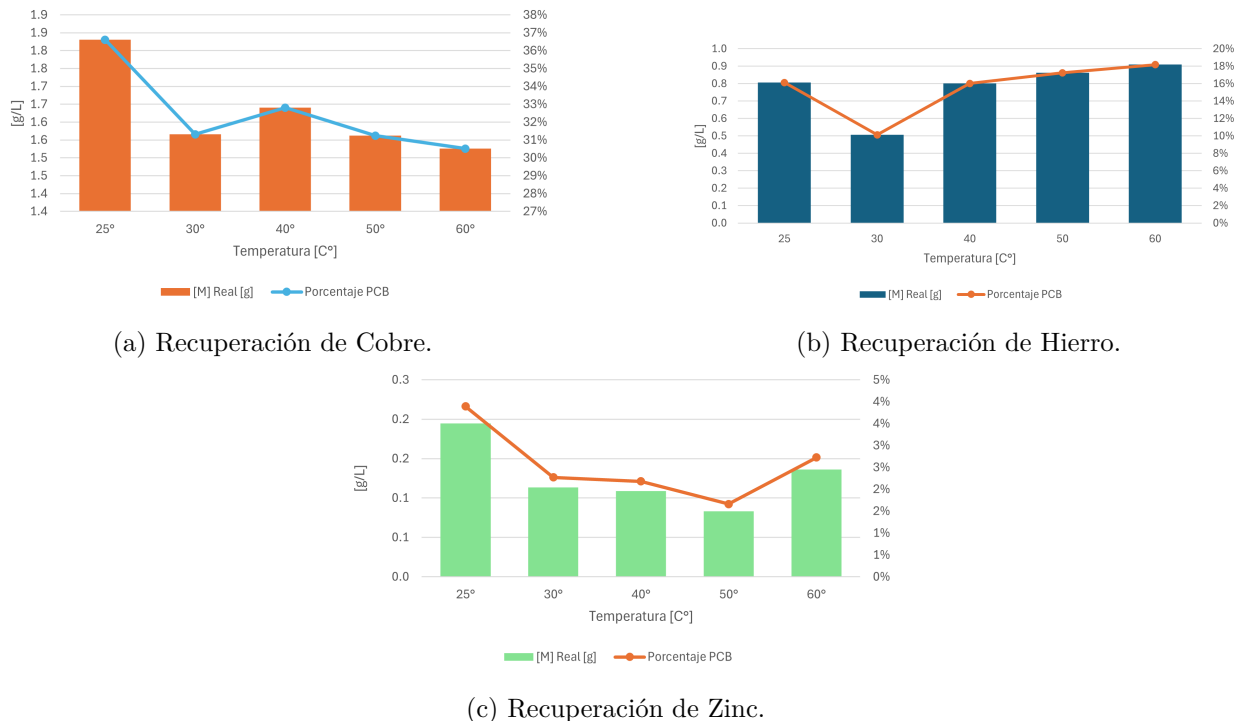


Figura 4.24: Efecto de la variación de la temperatura en Agua Regia (100mL) utilizando 5g de PCB durante 8h.

En la Figura 4.24 se observa que para el caso del cobre, hay una disminución en los porcentajes y gramos de cobre extraídos al aumentar la temperatura. El mejor resultado se obtuvo a temperatura ambiente, mientras que el peor resultado se dio a 60°C, lo que sugiere que trabajar a temperatura ambiente es favorable para la extracción de cobre. Desde una perspectiva química, esto podría deberse a la estabilidad de los complejos de cobre formados a temperaturas más bajas, y a la descomposición del ácido nítrico a temperaturas más altas, lo que reduce su capacidad oxidante.

En el caso del hierro, se aprecia un comportamiento errático a diferentes temperaturas, con el peor resultado a 30°C, seguido de un incremento y alcanzando el mejor resultado a 60°C. Esto indica que para optimizar la extracción de hierro con Agua Regia, es preferible trabajar a altas temperaturas, ya que el hierro parece formar complejos más estables a estas condiciones.

Para el zinc, se observa un comportamiento decreciente al aumentar la temperatura, con la excepción del último punto a 60°C, aunque este no supera los resultados obtenidos a temperatura ambiente. Químicamente, esto sugiere que los complejos de zinc son más estables a temperaturas más bajas y que la eficiencia de disolución disminuye con el aumento de la temperatura.

Desde una perspectiva metalúrgica, estos hallazgos son importantes para la optimización de procesos de lixiviación. Para maximizar la recuperación de cobre y zinc, se recomienda

trabajar a temperatura ambiente, mientras que para el hierro, se deben considerar temperaturas más altas.

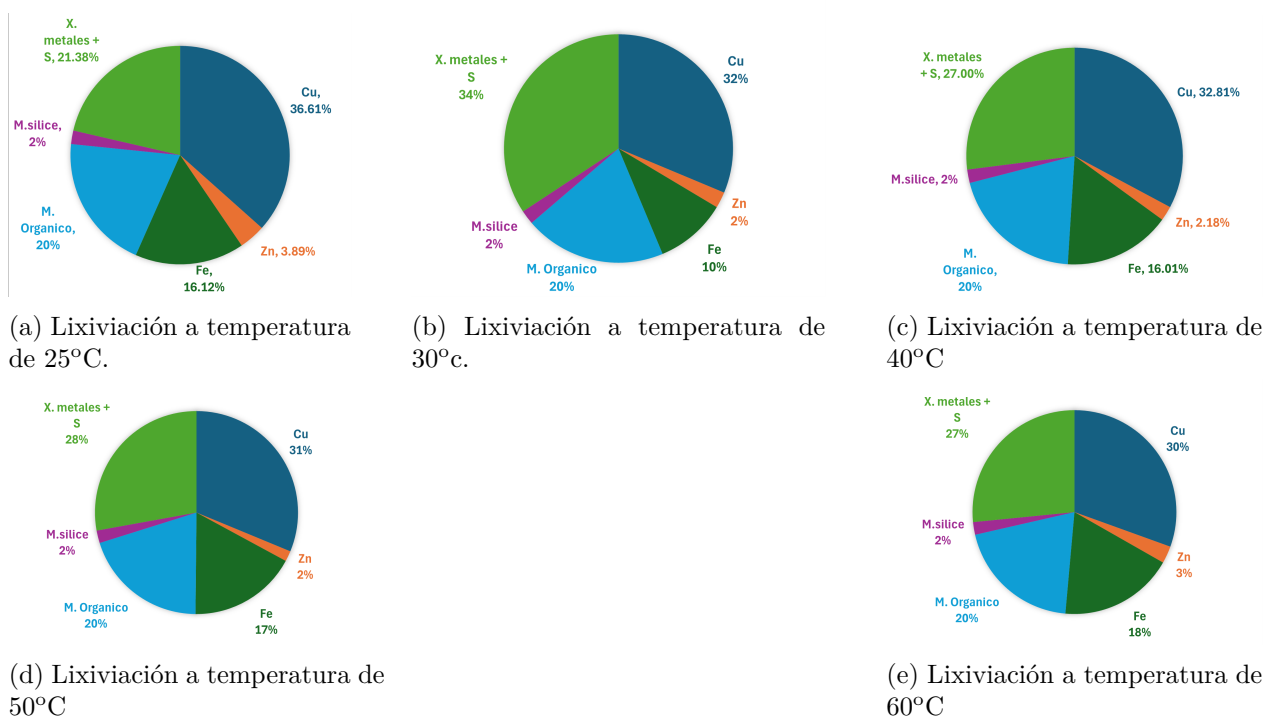


Figura 4.25: Porcentajes de cada elemento estudiado en lixiviación de Agua Regia (100mL) a distintas Temperaturas.

Se observa que la extracción de cobre es más eficiente a temperatura ambiente (25°C), con una proporción del 36.61%. A medida que la temperatura aumenta, la proporción de cobre disminuye, alcanzando su valor más bajo a 60°C (30%). Esto sugiere que el cobre forma complejos más estables a temperaturas más bajas y que el incremento de la temperatura podría reducir la eficiencia del agente oxidante. En contraste, la proporción de hierro muestra un comportamiento inverso, incrementándose con la temperatura y alcanzando su punto más alto a 60°C (18%), indicando que el hierro se disuelve más eficientemente a temperaturas más altas debido a la mayor energía térmica que facilita la ruptura de enlaces en los compuestos de hierro.

La extracción de zinc es relativamente baja en todas las temperaturas, pero muestra un ligero aumento a 60°C (3%). Esto sugiere que el zinc requiere una cierta temperatura para disolverse de manera más eficiente, aunque no tanto como el cobre o el hierro. Los otros componentes (X. metales + S, material orgánico y sílice) muestran una tendencia a mantenerse constantes en sus proporciones a través de las diferentes temperaturas, con la sílice permaneciendo resistente a la disolución en todas las condiciones. Estos hallazgos indican que la temperatura es un factor crucial en la lixiviación de diferentes metales y que ajustar las condiciones térmicas puede optimizar la recuperación de metales específicos y mejorar la eficiencia del proceso en general.

4.6. Lixiviación procesadores utilizando Agua Regia para extraer oro, plata y cobre

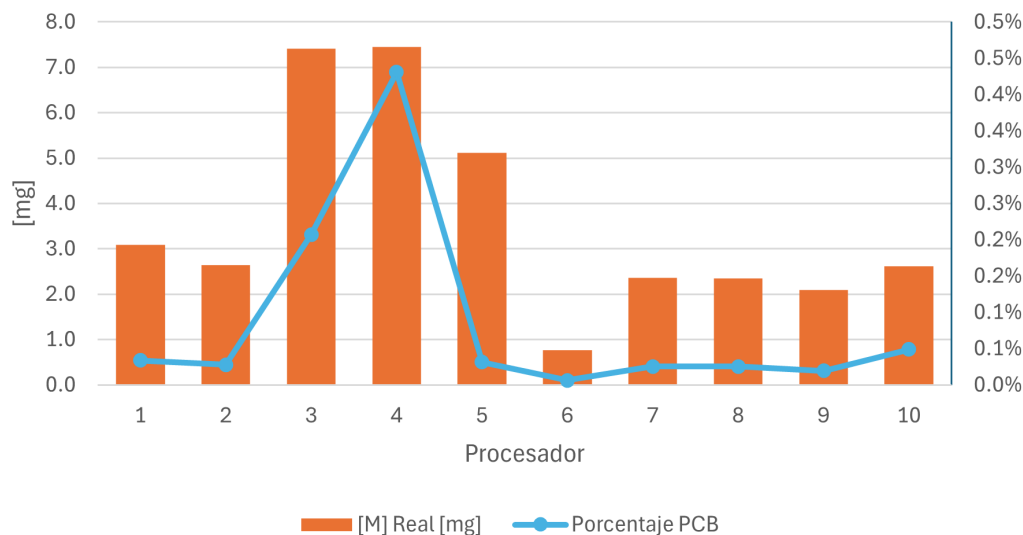


Figura 4.26: Recuperación de Oro en los distintos procesadores utilizando 200mL de Agua Regia durante 8h.

Al observar el Gráfico 4.26 y la Tabla .2, se identifican varias tendencias significativas en los valores de oro extraído ([M] Real [mg]). Los procesadores 3 y 4 destacan por tener los mayores valores de oro extraído, con 7.41mg y 7.44mg respectivamente. La mayoría de los otros procesadores presentan una extracción de oro que varía entre aproximadamente 2mg y 3mg. Un caso particular es el procesador 5 (AMD Athlon), que muestra una extracción significativa de 5.120mg. Además, el análisis revela que el procesador 4 exhibe un pico notable en el porcentaje de oro en PCB, con 0.43 %, que es significativamente mayor en comparación con los demás procesadores, que tienen porcentajes inferiores al 0.1 %, con algunos valores mínimos cercanos a 0.01 %.

La Tabla .2 proporciona detalles sobre el fabricante y el peso de cada procesador, mostrando que el peso varía considerablemente desde 4.31g (procesador 4) hasta 40.85g (procesador 5). Sin embargo, los procesadores con mayor cantidad de oro extraído no son necesariamente los más pesados. Por ejemplo, el procesador 4, a pesar de tener uno de los pesos más bajos, muestra una de las mayores cantidades de oro extraído. Esto sugiere que la eficiencia de extracción de oro no está directamente relacionada con el peso del procesador, sino con otros factores como la composición del material y la eficiencia de la lixiviación en Agua Regia .

El cálculo del valor promedio de oro extraído de los procesadores, sumando todos los valores y dividiendo por el número total (10), da un promedio de 3.58mg. Todos los procesadores fueron lixiviados bajo las mismas condiciones: 200mL de Agua Regia durante 8 horas, asegurando que las variaciones observadas son inherentes a las diferencias en los procesadores mismos. Este análisis es crucial para optimizar la recuperación de metales preciosos en procesos de reciclaje de electrónicos, destacando que ciertos procesadores, independientemente

de su peso, tienen una mayor concentración de oro recuperable.

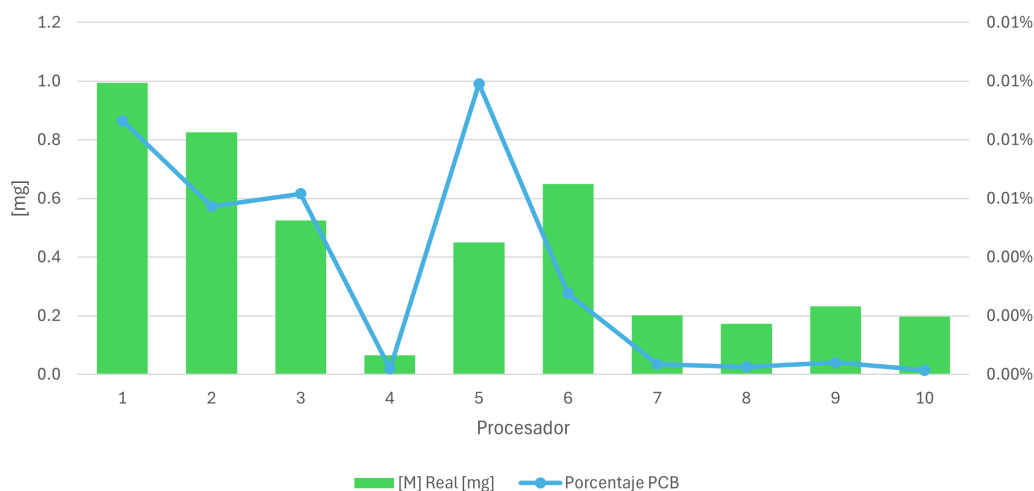


Figura 4.27: Recuperación de Plata en los distintos procesadores utilizando 200mL de Agua Regia durante 8h.

Al observar el Gráfico 4.27 y la Tabla .2, se identifican varias tendencias significativas en los valores de plata extraída ([M] Real [mg]). El procesador 1 muestra el valor más alto de plata extraída con 0.995 mg, seguido por el procesador 2 con 0.825 mg. En contraste, el procesador 4 tiene el valor más bajo de extracción de plata con 0.065 mg. La mayoría de los otros procesadores tienen una extracción de plata que varía entre aproximadamente 0.200 mg y 0.800 mg. Además, se observa que los procesadores 1, 2, 3, 5 y 6 tienen un porcentaje de plata en PCB de aproximadamente 0.01 %, con el procesador 5 alcanzando un pico de 0.01 %, mientras que los demás procesadores tienen porcentajes cercanos a 0.00 %, indicando una menor eficiencia de extracción.

La Tabla .2 proporciona detalles sobre el fabricante y el peso de cada procesador, mostrando que el peso varía considerablemente desde 4.319g (procesador 4) hasta 40.854g (procesador 5). Sin embargo, los procesadores con mayor cantidad de plata extraída no son necesariamente los más pesados. Similar a lo observado en la extracción de oro, los resultados sugieren que la eficiencia de extracción de plata no está directamente relacionada con el peso del procesador, sino con otros factores como la composición del material y la eficiencia de la lixiviación en Agua Regia . El cálculo del valor promedio de plata extraída de los procesadores, sumando todos los valores y dividiendo por el número total (10), da un promedio de 0.443mg.

El proceso de lixiviación se realizó utilizando 200 ml de Agua Regia, una mezcla de ácido clorhídrico (HCl) y ácido nítrico (HNO₃) en una proporción de 3:1. Esta mezcla es conocida por su capacidad para disolver metales nobles como la plata debido a su potente poder oxidante y la formación de complejos solubles. El ácido nítrico oxida la plata, liberando iones de plata en solución, mientras que el ácido clorhídrico proporciona los iones cloruro necesarios para formar complejos de cloruro de plata, como [AgCl₂⁻], que son solubles en agua. La efectividad de la lixiviación varía entre los procesadores, indicando que factores como la accesibilidad de la plata en la matriz del procesador y la presencia de otros metales que pueden interferir con el proceso juegan un papel importante. Estos hallazgos son importantes

para optimizar la recuperación de metales preciosos en el reciclaje de electrónicos, destacando que ciertos procesadores, independientemente de su peso, tienen una mayor concentración de plata recuperable.

Con el fin de realizar un estudio exhaustivo sobre los procesadores, se procedió a medir el contenido de cobre en cuatro de ellos, seleccionados previamente al azar. Los resultados de estas mediciones se ejemplifican en la Figura 4.28, proporcionando un análisis representativo del contenido de cobre en los procesadores estudiados.

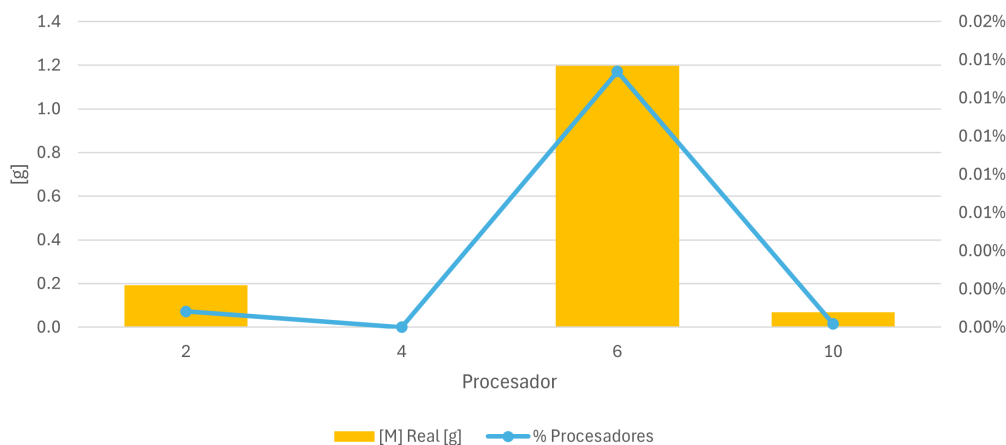


Figura 4.28: Recuperación de Cobre en los distintos procesadores utilizando 200mL de Agua Regia durante 8h.

En la Figura 4.28 se observa que el porcentaje de cobre presente en procesadores es significativamente mayor que los porcentajes de oro y plata observados previamente. Sin embargo, el contenido de cobre es casi un 50% menor en comparación con los valores obtenidos de los 5g de PCB utilizados en varios experimentos. Esto sugiere que, si bien el cobre es abundante en los procesadores, el enfoque principal debería centrarse en la recuperación de metales preciosos, como el oro y la plata, ya que su valor y potencial de recuperación resultan más estratégicos en estos dispositivos electrónicos. Además, el bajo rendimiento en la extracción de cobre podría estar relacionado con las características del material o la eficiencia de los métodos de procesamiento utilizados, lo que justifica una priorización en la recuperación de elementos más valiosos en estos casos.

Además, se debe tener en cuenta que, debido a la naturaleza dura de los procesadores y su tamaño aproximado de 5x5cm, no fueron sometidos a un proceso de conminución. Esta decisión podría haber afectado la eficiencia de la extracción de los metales presentes, ya que la reducción de tamaño suele mejorar la exposición de las superficies metálicas, facilitando su recuperación en los procesos químicos posteriores. Por lo tanto, el tratamiento directo de los procesadores sin un paso previo de trituración puede influir negativamente en el rendimiento general de la extracción, particularmente en el caso de los metales menos accesibles que se encuentran en las capas internas del dispositivo.

Capítulo 5

Conclusiones

Con un P80 cercano a los $500\mu\text{m}$ la granulometría de los PCB's se ajusta a una distribución de Gaudin-Schuhmann.

En cuanto a la cinética de las reacciones, se observa que el proceso con Agua Regia es más rápido, alcanzando un 40 % de extracción de cobre en 1 hora, en comparación con la combinación de ácido clorhídrico y peróxido de hidrógeno, que alcanza un 35 % en 2 horas. Además basado en el modelo de NSR para Agua Regia se determinó que la etapa controlante es una múltiple (mixto) con un $R^2 = 0.9227$ (Asociado a un error del 26 %) y para el caso de lixiviación con HCl y H_2O_2 la etapa controlante de la cinética es también es múltiple (mixto) con un $R^2 = 0.9586$ (Asociado a un error del 27 %).

Desde el punto de vista termodinámico, el ΔG negativo en todas las reacciones estudiadas (cobre, hierro, zinc, oro y plata) indica que estas son espontáneas bajo las condiciones descritas.

En cuanto al uso de HCl con H_2O_2 como medio lixivante, se determinó que el mejor volumen de ácido clorhídrico es de 100mL, mientras que el volumen óptimo de peróxido de hidrógeno es de 50mL (una relación volumétrica de 2:1). Se observó que la solución se satura a 15g de sólido, por lo que esta cantidad define el límite de eficiencia del proceso en términos de concentración de reactivos y material procesado. La temperatura afecta la extracción de cobre y zinc: a temperatura ambiente se optimiza el cobre, mientras que 50°C es más adecuado para el zinc, aunque con mayor costo energético.

En el caso de la Agua Regia, se demostró que un aumento excesivo en la cantidad de ácido no mejora necesariamente la extracción de cobre, ya que el volumen de 200 mL mostró el peor rendimiento (23 %). Por otro lado, el zinc presentó las mejores recuperaciones a 75 mL de Agua Regia (5 %) En contraste, el hierro mostró las peores recuperaciones bajo estas mismas condiciones, lo que sugiere una mayor resistencia del hierro a la disolución en Agua Regia , posiblemente debido a la formación de óxidos protectores.

En cuanto a las variaciones en las proporciones de Agua Regia , al cambiar la configuración a 3:1 y sus variantes propuestas en el experimento, se observó un aumento de 10 % en la eficiencia de la extracción de cobre pero no supera el 40 %. Esto sugiere que el cobre alcanza un punto de saturación, donde un aumento en la oxidación no mejora significativamente la

disolución, probablemente debido a la formación de un complejo estable en la solución que limita la reacción adicional.

La temperatura no impacta la recuperación de cobre y zinc en Agua Regia , reduciendo incluso la del cobre en un 4 %, mientras que el hierro mejora su disolución con el aumento de temperatura debido a la solubilización de sus óxidos.

En el estudio de extracción de oro, los procesadores 3 y 4 sobresalen con valores de 7.41 mg y 7.44 mg, respectivamente, mientras que la mayoría oscila entre 2 mg y 3 mg. El procesador 5 (AMD Athlon) mostró una extracción de 5.12 mg. A pesar de su bajo peso (4.31 g), el procesador 4 tiene el mayor porcentaje de oro en PCB (0.43 %), lo que sugiere que la eficiencia de extracción no depende del peso, sino de la composición y el proceso de lixiviación. El promedio de oro extraído fue de 3.58 mg. Para el caso de la plata el procesador 1 tiene la mayor cantidad de plata extraída (0.995 mg), seguido del procesador 2 con 0.825 mg, mientras que el procesador 4 presenta la menor cantidad (0.065 mg). La mayoría de los otros procesadores oscila entre 0.2 mg y 0.8 mg, con un promedio de 0.4439 mg.

Bibliografía

- Anderson, G. (2005). *Thermodynamics of Natural Systems* (Second ed.). Cambridge.
- Bhunia, S., y Tehranipoor, M. (2019). Printed Circuit Board (PCB): Design and Test. En *Hardware security* (pp. 81–105). Elsevier.
- COCHILCO. (2017, 8). *Tendencias de usos y demanda de productos de cobre* (Inf. Téc.). Santiago: COCHILCO.
- Cui, H., y Anderson, C. G. (2016). Literature Review of Hydrometallurgical Recycling of Printed Circuit Boards (PCBs). *Journal of Advanced Chemical Engineering*, 6(1).
- Domic, E. (2001). *Hidrometalurgia : fundamentos, procesos y aplicaciones*. Santiago de Chile.
- Elomaa, H., Seisko, S., Junnila, T., Sirviö, T., Wilson, B. P., Aromaa, J., y Lundström, M. (2017, 9). The Effect of the Redox Potential of Aqua Regia and Temperature on the Au, Cu, and Fe Dissolution from WPCBs. *Recycling 2017, Vol. 2, Page 14, 2(3)*, 14.
- Jadhav, U., y Hocheng, H. (2015, 9). Hydrometallurgical Recovery of Metals from Large Printed Circuit Board Pieces. *Scientific Reports 2015 5:1, 5(1)*, 1–10.
- Kohl, C. A., y Gomes, L. P. (2018, 5). Physical and chemical characterization and recycling potential of desktop computer waste, without screen. *Journal of Cleaner Production*, 184, 1041–1051.
- Kolias, K., Hahladakis, J. N., y Gidarakos, E. (2014). Assessment of toxic metals in waste personal computers. *Waste management (New York, N.Y.)*, 34(8), 1480–1487.
- Levenspiel, O. (1986). Reacciones sólido-fluido. En REVERTÉ (Ed.), *Ingeniera* (Second ed., pp. 395–440). Madrid.
- Lundin Mining. (2023). *NI 43-101 Technical Report on the Caserones Mining Operation Caserones Project* (Inf. Téc.).
- Marinho, R., Claudia Velasquez, P., Eldwin Huls, C., Jacquelyn Vanos, P., y Paul Kolisnyk, P. (2023). *NI 43-101 technical Report on the Quebrada Blanca Operations* (Inf. Téc.).
- Palanisamy, M. M., Palaniyappan, A., Myneni, V. R., Kandasamy, K., y Veerappan, P. (2022, 2). A comparative review on recovery of heavy metals from printed circuit boards (PCB'S) by chemical and bioleaching. *Journal of Ceramic Processing Research*, 23(1), 90–98.
- Sodha, A. B., Qureshi, S. A., Khatri, B. R., Tipre, D. R., y Dave, S. R. (2019, 3). Enhancement in Iron Oxidation and Multi-metal Extraction from Waste Television Printed

Circuit Boards by Iron Oxidizing *Leptospirillum feriphillum* Isolated from Coal Sample. *Waste and Biomass Valorization*, 10(3), 671–680.

Suresh, S. S., Bonda, S., Mohanty, S., y Nayak, S. K. (2018, 5). A review on computer waste with its special insight to toxic elements, segregation and recycling techniques. *Process Safety and Environmental Protection*, 116, 477–493.

Tarján, G. (1974, 7). A contribution to particle size distribution functions. *Powder Technology*, 10(1-2), 73–77.

Wang, Z., Guo, S., y Ye, C. (2016). Leaching of Copper from Metal Powders Mechanically Separated from Waste Printed Circuit Boards in Chloride Media Using Hydrogen Peroxide as Oxidant. *Procedia Environmental Sciences*, 31, 917–924.

Zhao, Y., Wen, X., Li, B., y Tao, D. (2004, 5). Recovery of copper from waste printed circuit boards. *Mining, Metallurgy & Exploration*, 21(2), 99–102.

ANEXO

Anexo A. Datos granulometría

Tabla .1: Datos R-R y G-S

	P80[um]	Error R-R [%]	Error G-S [%]	R^2 R-R	R^2 G-S
Muestra 1	590	16.463	14.179	0.975	0.981
Muestra 2	270	47.086	28.409	0.904	0.951
Muestra 3	840	19.066	23.116	0.977	0.967

Tabla .2: Datos procesadores lixiviados

Nº	Datos Fabricante	Peso [g]
1	Intel Pentium 80	22.89
2	Intel i2 05	23.79
3	Desconocido	8.944
4	Intel 06	4.3192
5	AMD Athlon	40.8547
6	Intel i5 7400	30.6548
7	Intel i2 86	23.4549
8	Intel Pentium 86	23.133
9	Intel i3 240	26.9839
10	Intel i3 2120	26.8122



(a)



(b)

Figura .1: Efervescencia mezcla HCl y H₂O₂.



(a)

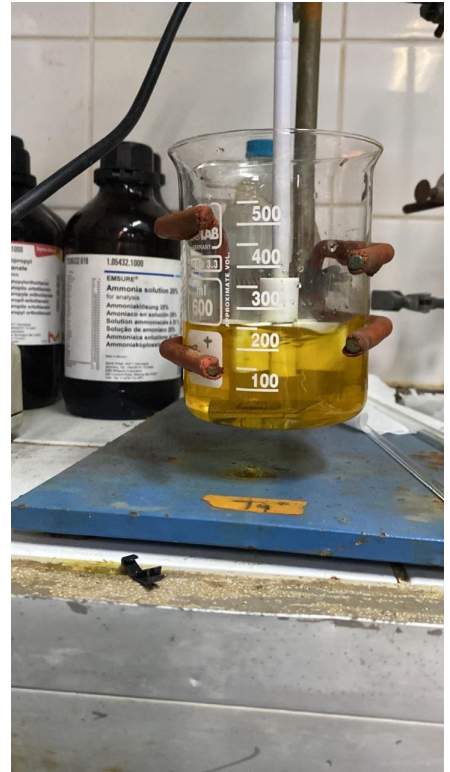


(b)

Figura .2: Configuración con mantos calefaccionados.



(a) Descripción de la Figura 1.



(b) Descripción de la Figura 2.

Figura .3: Síntesis Agua Regia.



Figura .4: Colorimetría procesadores ya lixiviados.

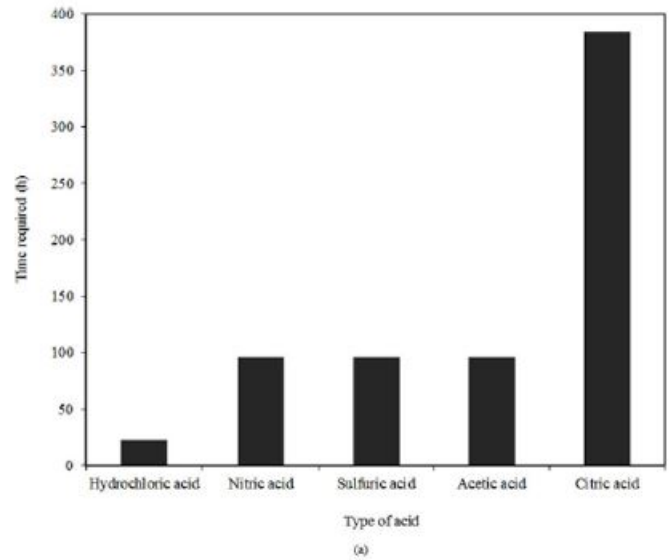


Figura .5: Tipos de Agentes lixivantes.(Jadhav & Hocheng,2015).

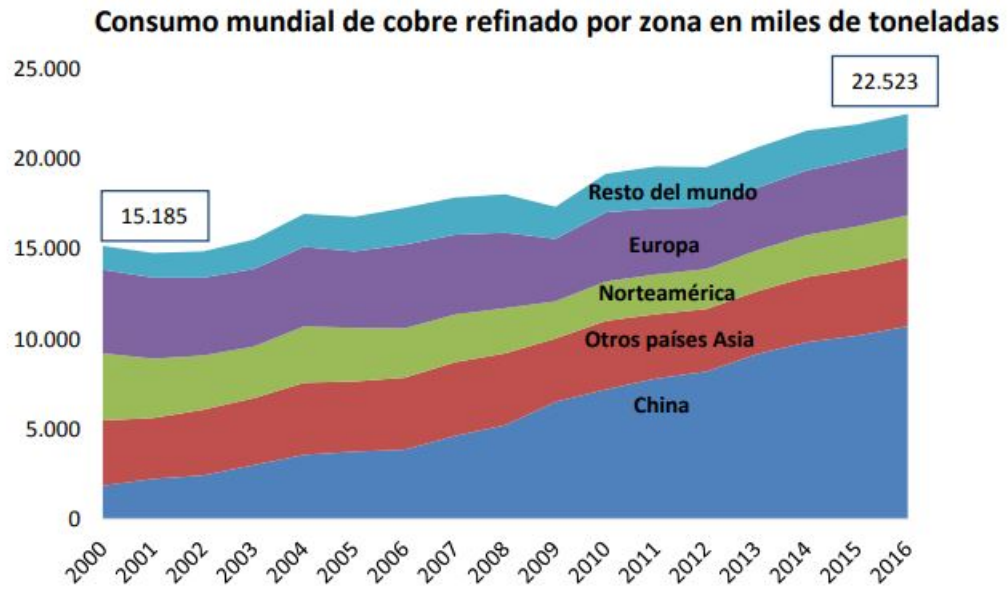


Figura .6: Consumo de Cobre en el tiempo. (Cochilco, 2016).

Anexo B. Aspectos legales y regulatorios en Chile.

Para tener claro sobre porqué y cuan relevante es definir aspectos regulatorios adjunto la siguiente tabla con los peligros asociados en cada metal, como se aprecia en la Figura .7 los elementos que más resaltan son el Mercurio el cual afecta al cerebro y la piel provocando desordenes. Otro elemento interesante es el estaño, el cual afecta el sistema nervioso central con problemas de efectos visuales.

Constituents of Metals elements in PCBs	Occurrence	Health effects	Reference
Copper (Cu)	Present in PCBs and copper wires	<ul style="list-style-type: none"> • Headache, dizziness, irritation in eye, nose, mouth • It causes stomach cramps, liver damage 	[33,34,39]
Lead (Pb)	Available in batteries, computer monitors and PCBs	<ul style="list-style-type: none"> • Effects children and pregnant women leads to significant growth problems. • Affects the reproductive, mental instability and damages human DNA • Skin damage, gastric and damage the nervous, headaches 	[29,23,24,25,26,27,28]
Zinc (Zn)	PCBs and Interior or CRT Screens, Batteries, luminous substances	<ul style="list-style-type: none"> • Cytotoxicity, ischemia and trauma • Reported as vomiting, diarrhea, bloody urine, liver failure, kidney failure and anemia 	[35,13,36]
Tin (Sn)	PCBs, PWBs and CRTs	<ul style="list-style-type: none"> • Affects in Central Nervous System Disorders and Visual Defects 	[38]
Nickel (Ni)	Present in Nickel-cadmium rechargeable Batteries.	<ul style="list-style-type: none"> • Lung malfunctioning, asthma • Skin allergy, carcinogenic effects, 	[30,31,32,39]
Arsenic (As)	Gallium arsenide used lights	<ul style="list-style-type: none"> • Affecting breathing, increase in risk of blood cancer, liver and renal disease, reproductive health effects • Chronic effect lung cancer 	[39]
Chromium (Cr)	Galvanized steel plates and Decorator	<ul style="list-style-type: none"> • Toxic in the environment, causing DNA damage and permanent eye impairment 	[13,39]
Mercury (Mg)	Available in PCBs, Transmission devices in relays in buttons and lamps, batteries, Liquid Crystal Display	<ul style="list-style-type: none"> • Affect brain and skin disorders 	[39]
Cadmium (Cd)	Available in chip resistors and semiconductors	<ul style="list-style-type: none"> • Affect the Reproductive and mental instability health effects 	[23,31,25,26]

Figura .7: Peligros Asociados.(Palanisamy et al., 2022)

Como se describió en la Figura .7 es de suma importancia regular la interacción con los metales descritos anteriormente, más en su reciclaje.

Anexo C. Estudio relación sólido líquido Agua Regia

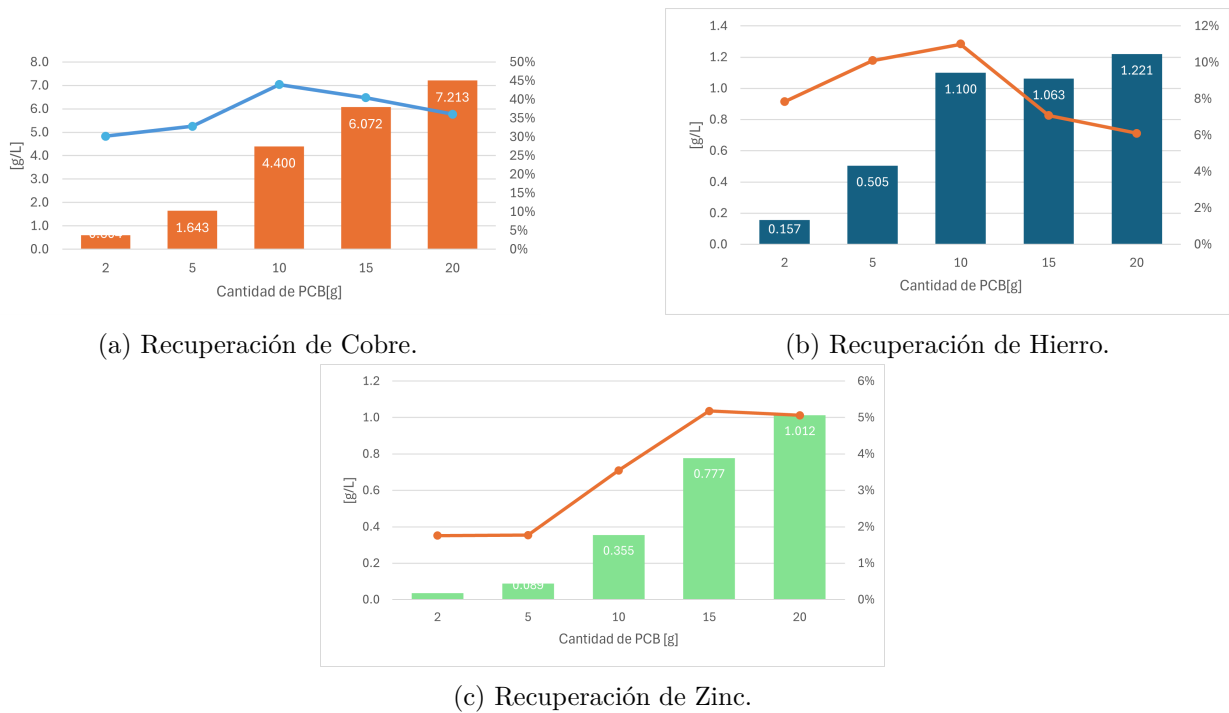
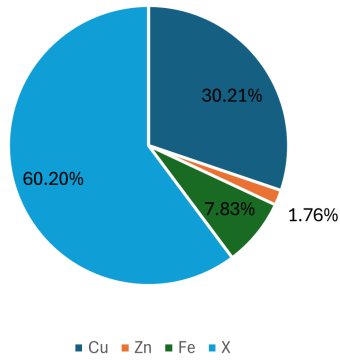
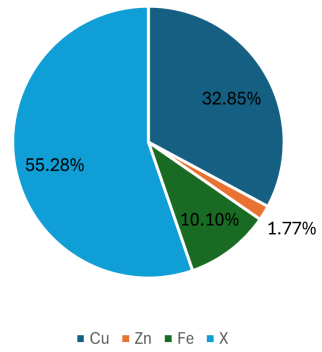


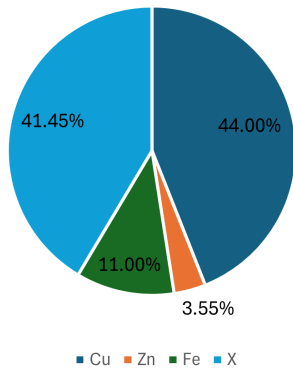
Figura .8: Variación de masa de PCB en una lixiviación de Agua Regia (en volumen constante de 100mL) para verificar las relaciones sólido-líquido presentes durante 8h.



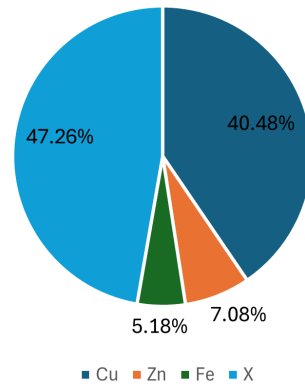
(a) Lixiviación utilizando **2g** de PCB.



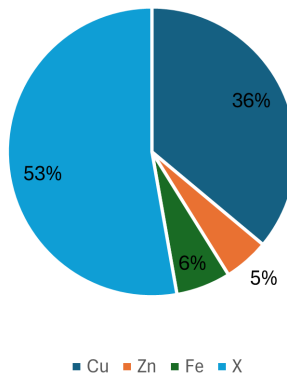
(b) Lixiviación utilizando **5g** de PCB.



(c) Lixiviación utilizando **10g** de PCB.



(d) Lixiviación utilizando **15g** de PCB.



(e) Lixiviación utilizando **20g** de PCB.

Figura .9: Porcentaje de cada elemento estudiado en lixivación de Agua Regia a volumen constante, efectuando la variación de masa en PCB para examinar la relación sólido-líquido de la reacción durante 8h.

Anexo D. Error relativo de núcleo sin reaccionar

Tabla .3: Error Relativo de los modelos mixtos

Modelo mixto	Error relativo Promedio [%]
HCl + H ₂ O ₂	27.21
Agua Regia	26.37

Anexo E. Cálculo del error total con propagación de errores

Se tienen los siguientes datos basados en la tabla proporcionada para matraces volumétricos tipo A:

- **Balanza analítica:**

- Muestra medida: 5 gramos.
- Error de la balanza: ± 0.0001 gramos.
- Error relativo de la balanza:

$$\frac{\Delta m}{m} = \frac{0.0001}{5} = 0.00002 \text{ (o } 0.002 \%)$$

- **Matraz de aforo de 500 ml (Clase A):**

- Error: ± 0.15 ml.
- Error relativo:

$$\frac{\Delta V_{500}}{V_{500}} = \frac{0.15}{500} = 0.0003 \text{ (o } 0.03 \%)$$

- **Matraz de aforo de 250 ml (Clase A):**

- Error: ± 0.12 ml.
- Error relativo:

$$\frac{\Delta V_{250}}{V_{250}} = \frac{0.12}{250} = 0.00048 \text{ (o } 0.048 \%)$$

- **Equipo de absorción atómica (PinAAcle 900):**

- Error relativo del equipo: entre 2% y 5%.

Anexo F. Fórmula de propagación de errores

La fórmula para calcular el error total propagado es:

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \sqrt{\left(\frac{\Delta m}{m}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{500}}{V_{500}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta V_{250}}{V_{250}}\right)^2 + \left(\frac{\Delta AA}{AA}\right)^2}$$

Anexo G. Cálculo del error total

Caso mínimo (2 % de error en AA):

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \sqrt{(0.00002)^2 + (0.0003)^2 + (0.00048)^2 + (0.02)^2}$$

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \sqrt{0.0000000004 + 0.00000009 + 0.0000002304 + 0.0004} = \sqrt{0.0004003208} \approx 0.0200$$

El error total mínimo es **2.00 %**.

Caso máximo (5 % de error en AA):

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \sqrt{(0.00002)^2 + (0.0003)^2 + (0.00048)^2 + (0.05)^2}$$

$$\frac{\Delta Z}{Z} = \sqrt{0.0000000004 + 0.00000009 + 0.0000002304 + 0.0025} = \sqrt{0.0025003208} \approx 0.0500$$

El error total máximo es **5.00 %**.

Resumen

El rango de error total propagado es el siguiente:

- Error total mínimo (con 2 % de error en el equipo de absorción atómica): 2.00 %.
- Error total máximo (con 5 % de error en el equipo de absorción atómica): 5.00 %.

Anexo H. Cálculo de la constante de equilibrio y cantidad de metal disuelto en equilibrio

La muestra tiene una composición de:

- Cobre (Cu): 3.1g
- Zinc (Zn): 0.2g
- Hierro (Fe): 0.5g
- Elemento "X": 1.2g

Masas molares de los metales

Utilizamos las siguientes masas molares aproximadas:

$$\text{Masa molar del Cu} = 63.55 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masa molar del Zn} = 65.38 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masa molar del Fe} = 55.85 \text{ g/mol}$$

Calculamos los moles iniciales de cada metal:

- Para el cobre:

$$\text{moles de Cu} = \frac{3.1 \text{ g}}{63.55 \text{ g/mol}} \approx 0.0488 \text{ moles}$$

- Para el zinc:

$$\text{moles de Zn} = \frac{0.2 \text{ g}}{65.38 \text{ g/mol}} \approx 0.00306 \text{ moles}$$

- Para el hierro:

$$\text{moles de Fe} = \frac{0.5 \text{ g}}{55.85 \text{ g/mol}} \approx 0.00895 \text{ moles}$$

Cálculo de las constantes de equilibrio (K)

Usamos la ecuación de Gibbs para relacionar la energía libre con la constante de equilibrio:

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

donde:

- $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
- $T = 298 \text{ K}$
- ΔG es la energía libre de Gibbs en J/mol para cada reacción (extraído de la documentación).

- Para el cobre:

$$\Delta G_{\text{Cu}} = -361640 \text{ J/mol}$$

$$K_{\text{Cu}} = e^{\frac{361640}{8.314 \times 298}} \approx 2.47 \times 10^{63}$$

- Para el hierro:

$$\Delta G_{\text{Fe}} = -74240 \text{ J/mol}$$

$$K_{\text{Fe}} = e^{\frac{74240}{8.314 \times 298}} \approx 1.03 \times 10^{13}$$

- Para el zinc:

$$\Delta G_{\text{Zn}} = -335240 \text{ J/mol}$$

$$K_{\text{Zn}} = e^{\frac{335240}{8.314 \times 298}} \approx 5.81 \times 10^{58}$$

Determinación de gramos disueltos

Dado que las constantes de equilibrio para el cobre, el hierro y el zinc son extremadamente altas, asumimos una disolución completa de cada metal en equilibrio.

La cantidad de gramos disueltos será igual a la cantidad inicial de cada metal:

- **Cobre (Cu):** 3.1 g
- **Zinc (Zn):** 0.2 g
- **Hierro (Fe):** 0.5 g

Cálculo de la constante de equilibrio y cantidad de metal disuelto en equilibrio para reacciones con HCl y H₂O₂

La muestra tiene una composición de:

- Cobre (Cu): 3.1 g
- Zinc (Zn): 0.2 g
- Hierro (Fe): 0.5 g

Masas molares de los metales

Utilizamos las siguientes masas molares aproximadas:

$$\text{Masa molar del Cu} = 63.55 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masa molar del Zn} = 65.38 \text{ g/mol}$$

$$\text{Masa molar del Fe} = 55.85 \text{ g/mol}$$

Calculamos los moles iniciales de cada metal:

- Para el cobre:

$$\text{moles de Cu} = \frac{3.1 \text{ g}}{63.55 \text{ g/mol}} \approx 0.0488 \text{ moles}$$

- Para el zinc:

$$\text{moles de Zn} = \frac{0.2 \text{ g}}{65.38 \text{ g/mol}} \approx 0.00306 \text{ moles}$$

- Para el hierro:

$$\text{moles de Fe} = \frac{0.5 \text{ g}}{55.85 \text{ g/mol}} \approx 0.00895 \text{ moles}$$

Cálculo de las constantes de equilibrio (K)

Usamos la ecuación de Gibbs para relacionar la energía libre con la constante de equilibrio:

$$K = e^{-\frac{\Delta G}{RT}}$$

donde:

- $R = 8.314 \text{ J}/(\text{mol}\cdot\text{K})$
- $T = 298 \text{ K}$
- ΔG es la energía libre de Gibbs en J/mol para cada reacción (extraído de la documentación).
- Para el cobre:

$$\Delta G_{\text{Cu}} = -755460 \text{ J/mol}$$

$$K_{\text{Cu}} = e^{\frac{755460}{8.314 \times 298}} \approx 1.88 \times 10^{131}$$

- Para el hierro:

$$\Delta G_{\text{Fe}} = -262260 \text{ J/mol}$$

$$K_{\text{Fe}} = e^{\frac{262260}{8.314 \times 298}} \approx 2.43 \times 10^{45}$$

- Para el zinc:

$$\Delta G_{\text{Zn}} = -654460 \text{ J/mol}$$

$$K_{\text{Zn}} = e^{\frac{654460}{8.314 \times 298}} \approx 1.25 \times 10^{113}$$

Determinación de Gramos Disueltos

Dado que las constantes de equilibrio para el cobre, el hierro y el zinc en reacción con HCl y H₂O₂ son extremadamente altas, asumimos una disolución completa de cada metal en equilibrio.

La cantidad de gramos disueltos será igual a la cantidad inicial de cada metal:

- **Cobre (Cu):** 3.1 g
- **Zinc (Zn):** 0.2 g
- **Hierro (Fe):** 0.5 g