

TESIS DE LA UNIVERSIDAD
DE ZARAGOZA

2021

322

M^a del Pilar Asensio Cano

Recuperación de elementos de condensadores electrolíticos y placas solares de kesterita

Director/es

LAGUNA CASTRILLO, MARIANO

<http://zaguan.unizar.es/collection/Tesis>

ISSN 2254-7606



Premsas de la Universidad
Universidad Zaragoza



© Universidad de Zaragoza
Servicio de Publicaciones

ISSN 2254-7606



Universidad
Zaragoza

Tesis Doctoral

RECUPERACIÓN DE ELEMENTOS DE
CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS Y PLACAS
SOLARES DE KESTERITA

Autor

M^a del Pilar Asensio Cano

Director/es

LAGUNA CASTRILLO, MARIANO

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA
Escuela de Doctorado

2019



Universidad
Zaragoza

iSQCH
Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea



CSIC
CONSEJO SUPERIOR DE INVESTIGACIONES CIENTÍFICAS

WIREC
Weee International Recycling, S.L.



STARCELL

RECUPERACIÓN DE ELEMENTOS DE CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS Y PLACAS SOLARES DE KESTERITA

TESIS DOCTORAL

UNIVERSIDAD DE ZARAGOZA

Facultad de Ciencias – Departamento de Química Inorgánica

Octubre 2019

M^a Pilar Asensio Cano

Mariano Laguna Castrillo, Profesor de Investigación del Consejo Superior de Investigaciones Científicas (CSIC) del Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH).

INFORMA FAVORABLEMENTE sobre la presente Memoria titulada “Recuperación de elementos de condensadores electrolíticos y placas solares de kesterita”, presentada por Dña. M^a Pilar Asensio Cano, y realizada en el Departamento de Química Inorgánica de la Universidad de Zaragoza y en el Instituto de Síntesis Química y Catálisis Homogénea (ISQCH), bajo mi dirección. Así **AUTORIZO** su presentación para que sea calificada como Tesis Doctoral.

En Zaragoza a 16 de octubre de 2019

Fdo.: Prof. Mariano Laguna Castrillo

AGRADECIMIENTOS

En primer lugar, como no, agradecer a Mariano Laguna por su continua dirección durante estos años y sus valiosos conocimientos; así como a Jesús Díez por darme la oportunidad de realizar la tesis en WIREC S.L. y como bien me ha dicho siempre, estudiar la carrera de la empresa.

A Elisa Abás, amiga y compañera de la universidad, ella me ha convertido en doctora. Gracias por tu apoyo incondicional tanto en lo profesional como en lo personal.

Todos los que formáis parte de WIREC, especialmente a Raúl Campoy y Nacho Gil de Bernabé. A Raúl, por esas conversaciones en las que surgían las ideas cuando parecía que no había solución. Y a Nacho por su ayuda en cada diseño experimental improvisado. Sin olvidar a Cristina Díez por su alegría contagiosa, a Jesús Díez padre por su continua preocupación y a Joaquín Vidal por sus constantes ánimos; así como a María de la Aldea, Susana Carceller, Javier Sabroso y Juan Carlos Castillo.

Esta tesis también se ha construido gracias a IREC, con sus conocimientos sobre la síntesis de kesterita, especialmente al Dr. Florian Oliva, así como por proporcionar las celdas, gracias al Dr. Edgardo Saucedo y Jacob Andrade. De la misma forma agradecer por las celdas recibidas de IMRA y MIDSUMMER, gracias Gerardo Larramona y Yi Ren. Así como al instituto de carboquímica (ICB), por permitirme realizar los ensayos en el horno tubular, en particular al Dr. José Luis Pinilla.

La persona que ha estado a mi lado día tras días en los momentos buenos y en los no tan buenos, gracias Sergio, sin ti no lo habría conseguido. Así como a mi familia en general y a mi padre en particular por apoyarme desde el primer día. A mis amigas, Nerea, Bea y Elena por sus incansables ánimos y por estar siempre para escucharme, así como al grupo puntual Elisa, Natalia y Paola.

Un agradecimiento especial a la Unión Europea y el proyecto STARCELL, por permitirme realizar la tesis y enseñarme tanto sobre la kesterita. Por todos esos meetings por Europa, particularmente gracias al coordinador ya mencionado, Edgardo Saucedo, así como a Yudania Sanchez, Stephanie Desrousseaux, Jaime Arguelles, Emiliano Mesa, Jacobo Álvarez y Silvia Padován.

Finalmente, al servicio general de apoyo a la investigación (SAI) de la Universidad de Zaragoza por sus análisis, muchas veces en tiempo record.

ÍNDICE

RESUMEN	
ABREVIATURAS	
CAPÍTULO 1:.....	1
INTRODUCCIÓN	3
QUÍMICA VERDE.....	3
REGLA DE LAS 3R.....	4
ECONOMÍA CIRCULAR	5
DESARROLLO SOSTENIBLE	11
RECICLAJE.....	13
❖ FUNDICIÓN.....	15
❖ DESMANTELAMIENTO Y FUNDICIÓN SELECTIVA.....	16
❖ TRITURACIÓN, PRE-PROCESAMIENTO FÍSICO Y METALURGIA.	17
MATERIALES CRÍTICOS	19
APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS.....	21
❖ PLACAS DE CIRCUITOS IMPRESOS	22
PLACAS SOLARES.....	24
❖ PROYECTO STARCELL	29
OBJETIVOS.....	31
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	33
CAPÍTULO 2:	39
INTRODUCCIÓN	41
EL ELEMENTO QUÍMICO TÁNTALO	41
EXTRACCIÓN DE TÁNTALO DEL COLTÁN	42
APLICACIONES DEL TÁNTALO.....	44
CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS.....	45
ESTRUCTURA DE LOS CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS DE TÁNTALO	47
RECUPERACIÓN DE TÁNTALO A PARTIR DE CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS.....	48
❖ SEPARACIÓN DE LA RESINA.....	48
❖ EXTRACCIÓN DE LOS TERMINALES.....	49
❖ OBTENCIÓN DE TÁNTALO.....	50
OBJETIVOS.....	50
DISCUSIÓN DE RESULTADOS.....	51
ANÁLISIS DE LOS CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS	51
❖ ANÁLISIS DE LA CARCASA.....	52

❖ ANÁLISIS DE LOS TERMINALES	53
❖ ANÁLISIS DE LOS NÚCLEOS	53
❖ CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES	55
RECUPERACIÓN DE LOS NÚCLEOS DE TÁNTALO	56
❖ PROCESOS FÍSICOS	56
• Molienda de los condensadores.....	56
• Fundición de los condensadores	57
❖ PROCESOS QUÍMICOS	58
• Eliminación de la carcasa	58
• Eliminación de los terminales	60
• Eliminación de la capa de óxido de manganeso.....	61
RECUPERACIÓN DE TÁNTALO EN POLVO.....	62
❖ MARTILLO.....	62
❖ MOLINO DE ANILLOS CONCÉNTRICOS.....	63
❖ MOLINO ELÉCTRICO.....	64
• Molienda a temperatura ambiente.....	64
• Molienda en frío.....	65
❖ MOLINO CRIOGÉNICO.....	66
❖ MOLINO DE BOLAS.....	67
• Molienda en continuo	67
• Molienda en discontinuo	68
RECICLAJE DE LOS CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS A MAYOR ESCALA.....	69
MATERIALES Y MÉTODOS.....	72
EQUIPOS EXPERIMENTALES	72
ANÁLISIS DE LOS CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS	72
❖ ANÁLISIS DE LA CARCASA.....	72
❖ ANÁLISIS DE LOS TERMINALES	72
❖ ANÁLISIS DE LOS NÚCLEOS	73
❖ CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES	73
RECUPERACIÓN DE LOS NÚCLEOS DE TÁNTALO	73
❖ PROCESOS FÍSICOS	73
• Molienda condensadores enteros.....	73
• Fundición de los condensadores	75
❖ PROCESOS QUÍMICOS	75
• Eliminación de la carcasa	76

• Eliminación de los terminales	76
• Eliminación de la capa de óxido de manganeso	76
RECUPERACIÓN DE TÁNTALO EN POLVO	77
❖ MARTILLO	77
❖ MOLINO DE ANILLOS CONCÉNTRICOS	77
❖ MOLINO ELÉCTRICO	78
• Molienda a temperatura ambiente	79
• Molienda en frío	79
❖ MOLINO CRIOGÉNICO	80
❖ MOLINO DE BOLAS	80
• Molienda en continuo	81
• Molienda en discontinuo	81
RECICLAJE DE LOS CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS A MAYOR ESCALA	82
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	83
CAPÍTULO 3:	87
INTRODUCCIÓN	89
ENERGÍA SOLAR	89
PANELES SOLARES	90
ESTRUCTURA DE LAS PLACAS FOTOVOLTAICA DE KESTERITA	92
RECICLAJE DE LAS PLACAS SOLARES	94
COMPOSICIÓN DE LAS PLACAS SOLARES DE KESTERITA	95
OBJETIVOS	97
DISCUSIÓN DE RESULTADOS	98
SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE KESTERITA	98
RECICLAJE DE KESTERITA SINTÉTICA	100
❖ RECUPERACIÓN DE SELENIO	100
• Oxidación térmica de kesterita	100
• Reducción de dióxido de selenio	106
❖ RECUPERACIÓN DE LOS METALES	108
• Reducción y separación electroquímica	108
• Separaciones físicas y químicas	111
RECICLAJE DE CELDAS DE KESTERITA	115
❖ RECICLAJE DE CELDAS DE VIDRIO	115
• Separación del encapsulante	115
• Obtención de kesterita	116

•	Obtención de Cu, Zn, Sn y Se	117
•	Obtención de indio	117
•	Obtención de molibdeno	118
❖	RECICLAJE DE CELDAS DE ACERO INOXIDABLE.....	119
•	Separación del encapsulante.....	119
•	Obtención de kesterita y molibdeno	120
•	Obtención de Cu, Zn, Sn y Se	122
	ESCALADO DEL PROCESO DE RECICLAJE.....	123
❖	DEENCAPSULACIÓN	124
❖	RECICLAJE DE LOS COMPONENTES DE LAS CELDAS.....	124
•	Celdas de vidrio.....	124
•	Celdas de acero inoxidable	126
❖	RECICLAJE DE KESTERITA	126
•	Obtención de selenio	126
•	Obtención de estaño.....	128
•	Obtención de cobre.....	129
•	Obtención de zinc	130
	ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROCESO DE RECICLAJE.....	131
❖	BENEFICIOS ECONÓMICOS	131
❖	GASTOS ECONÓMICOS	133
•	Celdas de vidrio.....	133
•	Celdas de acero inoxidable	138
❖	BALANCE ECONÓMICO	140
	MATERIALES Y MÉTODOS.....	142
	EQUIPOS EXPERIMENTALES	142
❖	RECUPERACIÓN DE SELENIO	143
•	Oxidación térmica de kesterita	143
•	Reducción de dióxido de selenio	147
❖	RECUPERACIÓN DE LOS METALES	149
•	Reducción y separación electroquímica	149
•	Separaciones físicas y químicas	151
	RECICLAJE DE CELDAS DE KESTERITA	153
❖	RECICLAJE DE LAS CELDAS DE VIDRIO.....	153
•	Separación del encapsulante.....	153
•	Obtención de kesterita	153

• Obtención de Cu, Zn, Sn y Se	154
• Obtención de indio	155
• Obtención de molibdeno	155
❖ RECICLAJE DE LAS CELDAS DE ACERO INOXIDABLE	156
• Separación del encapsulante.....	156
• Obtención de kesterita y molibdeno	156
• Obtención de Cu, Zn, Sn y Se	158
ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROCESO DE RECICLAJE.....	158
❖ BENEFICIOS ECONÓMICOS	159
❖ GASTOS ECONÓMICOS	160
• Celdas de vidrio.....	160
• Celdas de acero inoxidable	166
REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS	170
CONCLUSIONES	177

RESUMEN

En esta investigación se ha realizado el reciclaje de los condensadores electrolíticos presentes en las placas de circuito impreso, para la recuperación de tántalo. A su vez, se ha procedido al reciclaje de placas fotovoltaicas de kesterita ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$) para la obtención de sus elementos constituyentes y, de los diferentes componentes de las celdas. Este trabajo se ha enmarcado en el proyecto Horizonte 2020 STARCELL (*Advances strategies for substitution of critical raw materials in photovoltaics*) H2020-NMBP-03-2016-720907, como necesidad de desarrollar la economía circular en el proceso de fabricación y uso de las celdas fotovoltaicas.

Respecto a la recuperación de tántalo, el proceso reciclaje de los condensadores electrolíticos consta de dos pasos principales. En primer lugar, se obtuvo el núcleo de tántalo mediante varios tratamientos químicos. La carcasa se eliminó mediante disolución con ácido sulfúrico y los terminales metálicos se trataron con ácido nítrico, también para su disolución. Una vez aislados los núcleos de tántalo, se detectó una capa superficial de óxido de manganeso que se disolvió con una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno acidificada con ácido sulfúrico. Se estudiaron varios métodos de molienda, desde un proceso manual con martillo hasta métodos automatizados como un molino de anillos concéntricos, molino eléctrico, molino criogénico, y un molino de bolas industrial. El polvo obtenido de tántalo se purificó mediante la disolución de óxido de manganeso con la disolución utilizada anteriormente de peróxido de hidrógeno. El proceso posee un rendimiento del 83% y se obtuvo tántalo del 99.4% de pureza.

El reciclaje de las placas solares se abordó en primer lugar sobre el fotoabsorbente de kesterita sintetizado en el laboratorio para su posterior verificación en muestras reales procedentes de celdas de kesterita. En primer lugar, se estudió la obtención de dióxido de selenio mediante tratamiento térmico en mufla, horno de fundición de laboratorio y horno tubular, obteniéndose el resultado más satisfactorio con este último. El condensado de selenio se redujo mediante diferentes procesos como el método de Riley, así como con zinc, cloruro de estaño y con el reductor que proporcionó mejor rendimiento y pureza; el ácido ascórbico. El resto de metales (cobre, zinc y estaño), también se oxidaron durante el tratamiento térmico de la kesterita durante la obtención de selenio. El primer óxido en ser separado fue el de estaño por su insolubilidad en ácido clorhídrico, y una vez separado se redujo con carbón a alta temperatura. El cobre y el zinc se encontraban disueltos en ácido clorhídrico y su separación se logró mediante adición de zinc para la reducción y precipitación de cobre.

Por último, el zinc se obtuvo mediante un proceso electroquímico para su reducción y obtención como polvo. El proceso se validó en muestras de celdas reales en dos tipos de sustratos: vidrio y acero inoxidable. En primer lugar se retiró el encapsulante de plástico de forma manual tras un tratamiento térmico y a continuación el proceso de reciclaje difirió según el tipo de sustrato de las celdas. En las celdas de vidrio, el fotoabsorbente de kesterita se obtuvo por tratamiento con ácido clorhídrico de las celdas, dado que las capas frontales (sulfuro de cadmio, óxido de zinc, óxido de indio y estaño e indio) se disolvieron, el molibdeno se mantuvo depositado sobre el sustrato de vidrio y la kesterita quedó insoluble, suspendida en disolución. La disolución resultante de las capas frontales en ácido clorhídrico se trató con zinc para la reducción y recuperación de indio metal con un 98.5% de pureza. El molibdeno se trató con ácido nítrico para su oxidación y precipitación, del 99.8% de pureza, obteniéndose a la vez el sustrato de vidrio listo para su reutilización. El proceso desarrollado sobre kesterita sintética se aplicó sobre la muestra de kesterita real, obteniéndose el cobre, zinc, estaño y selenio con rendimientos del 94%, 98%, 99% y 86% y purezas del 79.7%, 97.9%, 98.1% y 99.4% respectivamente. En las celdas de acero inoxidable la kesterita se obtuvo mediante un proceso de pulido y el molibdeno por tratamiento con ácido nítrico, ya que estas celdas no contenían capas frontales. El sustrato también se obtuvo listo para su reutilización y el molibdeno oxidado poseía una pureza del 96.6%. El proceso de recuperación de los elementos constituyentes de kesterita se aplicó de la misma forma, proporcionando cobre, zinc, estaño y selenio con rendimientos del 96%, 93%, 89% y 89% y purezas del 79.8%, 97.4%, 93.4% y 99.2%, respectivamente.

Dado que la investigación se realizó en vistas a una futura industrialización, se realizó un estudio económico comparando los beneficios que proporcionarían el reciclaje de 1000 placas solares de 1 m² de ambos sustratos y el coste que conllevaría. Mientras que el reciclaje de las celdas de kesterita en sustrato de acero inoxidable mostraron un balance negativo de 3791.86€, el reciclaje de la misma cantidad de placas en sustrato de vidrio proporcionaría un beneficio de 4403.81 €, gracias a procesos automatizados y a la recuperación del indio presente únicamente en estas últimas.

ABREVIATURAS

3R: Reduce, Reutiliza y Recicla

ACV: Análisis del Ciclo de Vida

CE: Comisión Europea

CEA: Commissariat à l'Énergie Atomique

CIGS: CuInGaSe₂

CIS: CuInSe₂

COM: Comunicado

CRM: Critical Raw Materials

CZTS: Cu₂ZnSnS₄

CZTSSe: Cu₂ZnSn(S, Se)₄

Dcha: derecha

DEHPA: ácido di (2-etilhexil) fosfórico

DSC: Dye Sensitized Cell

EVA: Etil Vinil Acetato

FV: Fotovoltaico

GRG: Gran Recipiente para mercancías a Granel

H2020: Horizonte 2020

HZB: Helmholtz-Zentrum Berlin

ICB: Instituto de Carboquímica

ICP-OES: Espectroscopia de Emisión Atómica mediante plasma de acoplamiento inductivo.

IR: Infrarrojo

IREC: Institut de Recerca en Energía de Catalunya

ITO: Indium Tin Oxide

Izq: izquierda

LME: Mercado de metales de Londres.

OCDE: Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico.

ODS: Objetivos de Desarrollo Sostenible.

PCB: Printed Circuit Boards

PET: Politereftalato de etileno

ppm: partes por millon

PVF: Polifluoruro de Vinilo.

RAEE: Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos

RD: Real Decreto

RDC: República Democrática del Congo

SLG: Soda Lime Glass

SMD: Surface Mounting Device

STARCELL: Advances strategies for substitution of critical raw materials in photovoltaics.

TBP: Tributilfosfato.

UE: Unión Europea

UNICEF: Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia

WEEE: Waste Electrical and Electronic Equipments.

WIREC: Weee International Recycling, S.L.

WP: Work Package

XRD: Difracción de Rayos X

XRF: Fluorescencia de Rayos X

CAPÍTULO 1:
INTRODUCCIÓN

INTRODUCCIÓN

Hoy en día, la sociedad es cada vez más consciente de cómo sus actividades tienen un fuerte impacto sobre el medio ambiente. Así, está creciendo una preocupación colectiva por minimizar actividades dañinas para el planeta, de forma que se ralentice el cambio climático y el calentamiento global, que sin lugar a dudas (aunque determinados dirigentes políticos lo nieguen) se está produciendo. Precisamente por ello hay diferentes movimientos y tendencias que pretenden educar a la sociedad y promover una mejor convivencia entre desarrollo y medio ambiente, como son: química verde, regla de las 3R, economía circular y desarrollo sostenible.

QUÍMICA VERDE

Como se ha comentado, en la actualidad se está trabajando para contrarrestar los efectos del cambio climático con alternativas como por ejemplo la química verde, dada también la mala prensa que posee la industria química.¹ Este concepto establece 12 principios básicos para alcanzar dichos objetivos, y que se resumen a continuación:²

1. Reducir la generación de residuos en lugar de tratarlos una vez producidos.
2. Incluir la máxima cantidad de materias primas en el producto final durante las síntesis, que se conoce como economía atómica.
3. Generar productos lo menos tóxicos posibles para el ser humano y para el medio ambiente.
4. Mantener la efectividad de los productos químicos a la vez de disminuir su peligrosidad, a través de un mejor diseño de los productos.
5. Evitar el uso de sustancias auxiliares o disolventes, y en caso de necesitarlas que éstas sean lo menos tóxicas posibles.
6. Tipificar la necesidad energética con el daño medioambiental y coste, promoviendo la síntesis a presión y temperatura ambiental.
7. Utilizar materiales renovables y abundantes con un coste razonable.
8. Evitar la generación de derivados durante los procesos químicos y físicos.
9. Potenciar el uso de procesos catalíticos.
10. Generar subproductos biodegradables.
11. Monitorizar las reacciones a tiempo real, evitando emisiones y vertidos tóxicos.
12. Utilizar materias primas que no sean propensas a producir accidentes químicos (emisiones, inflamabilidad y explosiones).

En este trabajo, se ha abordado el reciclaje de metales mediante procesos de bajo coste energético con reactivos comunes, para transformar los residuos en recursos. Así, este trabajo va acorde con estos 12 principios en lo que minimizar residuos se refiere, así como la baja toxicidad de éstos. No obstante, los subproductos de reacciones (como se verá más adelante) siempre constituyen productos de partida de reacciones futuras para su recuperación.

REGLA DE LAS 3R

Otra forma similar de desarrollar este concepto de forma más simplificada, es la regla de las 3R. Esta regla, de sobra conocida, tiene el objetivo de cuidar el medioambiente mediante el desarrollo de hábitos de consumo responsable para minimizar la generación de residuos y su efecto en el medio ambiente, como la huella de carbono; así como reducir los gastos económicos. Sus principios se basan en Reducir, Reutilizar y Reciclar (3R) (**Figura 1.1**), y fue popularizada por la organización ecologista *Greenpeace*.³ La regla de las 3R consiste en reducir la producción de objetos susceptibles de convertirse en residuos, reutilizar los productos para otras funciones y reciclar los materiales para que se puedan volver a usar.⁴



Figura 1.1. Regla de las 3R.

Con el paso del tiempo se han ido añadiendo más términos “R” en aras de educar a la sociedad hacia una mayor sostenibilidad, como son:⁵

- Repensar sobre nuestros hábitos y necesidades.
- Reestructurar el sistema económico incluyendo los costes sociales y ambientales.
- Redistribuir los recursos de manera equitativa, convirtiéndose junto con las anteriores en la regla de las 6R.

Se han llegado a considerar incluso otras 7R adicionales: Reordenar, Reformular, Refabricar, Rediseñar, Recompensar, Renovar, Revalorizar energéticamente, además de las 3R iniciales.⁴

Esta tesis se centra en el reciclaje, proceso en el que los desechos se convierten en recursos, y de esta forma se reduce el uso de materias primas y la generación de residuos. No obstante, el reciclaje requiere de un aporte de energía que se pierde durante el proceso.⁶

ECONOMÍA CIRCULAR

Dado que la química verde y la regla de las 3R se quedaban cortas a nivel más industrial, apareció la idea de economía circular. En la industria existen dos modelos principales de economía, circular y lineal. La economía circular está llamada a ser el estilo de economía predominante ya que tiene su base en dos procesos, la reutilización y el reciclaje. De esta forma, la economía circular busca minimizar el consumo de recursos, así como la generación de residuos (**Figura 1.2**).⁷ Por esto, este estilo de industria resulta mucho más sostenible que la economía de carácter lineal, la cual es la tendencia actual.



Figura 1.2. Economía circular.⁸

En la economía lineal, se extraen los recursos mediante explotación del medioambiente para la fabricación de productos con vida finita, y cuya recuperación de recursos es mínima (**Figura 1.3**).⁹ Hoy en día, el hecho de que los productos que se comercializan tengan una vida útil finita, sumado a la falta de procesos de reciclaje de muchos de los materiales que los componen, hacen de la economía lineal un tipo de industria a extinguir por cuestiones medioambientales, económicas (por el aumento de los precios de los recursos), así como por limitaciones de los suministros.



Figura 1.3. Economía lineal.⁸

La economía circular es un modelo regenerativo ya que sustituye el concepto de “fin de vida útil” por restauración. Además, utiliza energías renovables, elimina el uso de productos químicos tóxicos y elimina los residuos a través del rediseño de los materiales. Este sistema de economía no solo se basa en reciclar sino también en tratar de evitar llegar al reciclaje, en favor de restauración.⁹

Este modelo de negocio posee cuatro fuentes que aumentan la productividad del material:¹⁰

- a) El círculo interno (**Figura 1.4**), se refiere a minimizar el uso de materiales, ya que cuanto más estrecho sea el círculo menos transformaciones necesitará el producto para su reutilización o reacondicionamiento. Además, cuanto más rápido vuelva a usarse, mayores ahorros habrá en mano de obra, energía y capital invertido. Se basa en el principio de reparar por encima de reciclar o en caso de no ser posible, reutilizar o refabricar los componentes.



Figura 1.4. El círculo interno.

- b) Circular más tiempo (**Figura 1.5**), busca maximizar el número de ciclos consecutivos y/o el tiempo en cada ciclo, ya sea de reutilización, reciclaje o fabricación. Es decir, reutilizar varias veces un producto o incluso aumentar su vida útil, y de esta forma, reducir la materia, energía y mano de obra que implican la fabricación de un componente o producto nuevo.



Figura 1.5. Circular más tiempo.

- c) El uso en cascada (**Figura 1.6**), con esto se pretende minimizar el uso de materias primas mediante el uso continuado de materiales de desecho a medida que se va produciendo su desgaste. De esta forma, se le da varias vidas a un producto y se reduce la producción de residuos y el consumo de materias primas.



Figura 1.6. Circular en cascada.

- d) Los círculos puros (**Figura 1.7**), en los que el material no contaminado aumenta la eficacia y distribución del tiempo, prolongando la longevidad del producto y la productividad del material.



Figura 1.7. Los círculos puros.

Resulta por tanto evidente la necesidad de un cambio profundo de una economía lineal a circular, especialmente debido a los siguientes factores:¹¹

- a) Pérdidas económicas y residuos estructurales: el modelo de economía actual genera grandes cantidades de residuos de las cuales, en Europa, sólo el 5% de los residuos se tratan para recuperar las materias primas y energía.

- b) Riesgo de precio: el aumento de la inestabilidad de los precios frena el crecimiento económico por la incertidumbre que produce.¹²
- c) Riesgo de suministro: el cual está también relacionado con el anterior, ya que la mayor parte de regiones no posee recursos propios y depende de las importaciones; tanto es así que la Unión Europea (UE) importa seis veces más recursos naturales y materias de los que exporta.¹³ Asimismo cabe mencionar la escasez de algunos materiales, especialmente metales y combustibles fósiles, lo que no sólo repercute en el medioambiente, sino también en el precio del producto final.
- d) Deterioro de los sistemas materiales: los riesgos anteriores también tienen un fuerte impacto en la productividad del modelo lineal, puesto que como se ha comentado anteriormente, este modelo conduce a un agotamiento de las reservas de bajo coste. Esto contribuye a un fuerte deterioro e impacto sobre la biodiversidad y sobre el cambio climático, favoreciendo también la degradación de los suelos y la contaminación de los océanos.¹⁴
- e) Evolución de la normativa: en los últimos años se están incrementando las leyes respecto al cambio climático, emisiones de carbono y vertido de residuos;¹⁵⁻¹⁷ leyes que pretenden incentivar el cambio hacia una economía circular.
- f) Avances en tecnología: que permiten la colaboración y el intercambio de conocimientos de manera más eficiente, así como un mejor seguimiento de las materias, configuración logística y mayor uso de la energía renovable.

Todos estos factores apuntan hacia la necesidad de transición hacia una economía circular,¹¹ haciendo que la economía lineal empiece a tener su fecha de caducidad.

Para conseguir cambiar de sistema hacia la economía circular, hay que cambiar de principios básicos hacia tres fundamentos claros: ecosistema, recursos y eficacia,¹¹ que se representan en la **Figura 1.8**, y que se detallan a continuación.

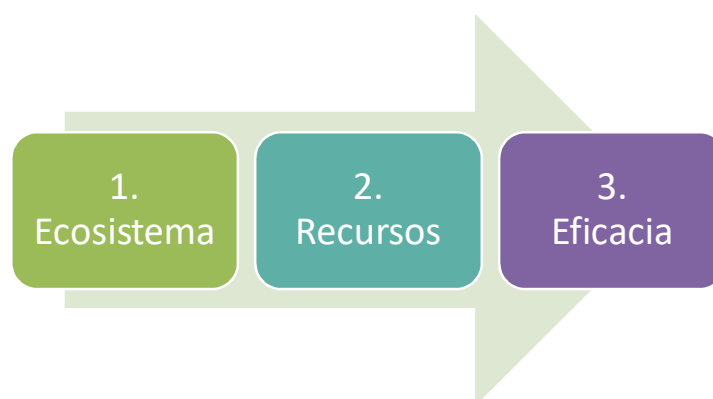


Figura 1.8. Principios de la economía circular.

1. Ecosistema: Preservar y mejorar el capital natural controlando reservas finitas y equilibrando los flujos de recursos renovables.
2. Recursos: Optimizar los rendimientos de los recursos distribuyendo productos, componentes y materias con su utilidad máxima en todo momento tanto en ciclos técnicos como biológicos. En este modelo circular, ahora el residuo es el recurso.
3. Eficacia: Promover la eficacia de los sistemas detectando y eliminando del diseño los factores externos negativos.

Estos tres fundamentos se ponen en práctica en la economía circular según la **Figura 1.9**. De esta forma, cuando son necesarias unas materias primas, el sistema circular los selecciona eligiendo tecnologías y procesos basados en energías renovables, y facilitando un abastecimiento continuo a ese sistema mediante regeneración de los materiales biológicos, así como de los componentes técnicos. Con esto se consigue un aumento del rendimiento a todos los niveles, distribuyendo los productos para diversas utilidades; ya que al contrario que en un sistema lineal, el sistema circular trata de mantener siempre la eficacia y reducir los daños en sistemas naturales.¹¹

El objetivo principal de la economía circular, y que es una de las características que definen a este sistema, es la ausencia de residuos. Los residuos de tipo biológico no tóxicos se devuelven al suelo, mientras que los materiales técnicos se recuperan, se renuevan o se mejoran, minimizando el aporte de energía. En el caso de la energía necesaria, debe ser renovable para así reducir la dependencia de los recursos e incrementar la capacidad de afrontar situaciones complicadas. Asimismo, resulta imprescindible mostrar transparencia respecto a los costes y tenerlos en cuenta en la transición hacia una economía circular.¹⁸

Con base en todas estas características, queda puesto de manifiesto como la economía circular es fundamental para alcanzar un desarrollo sostenible.

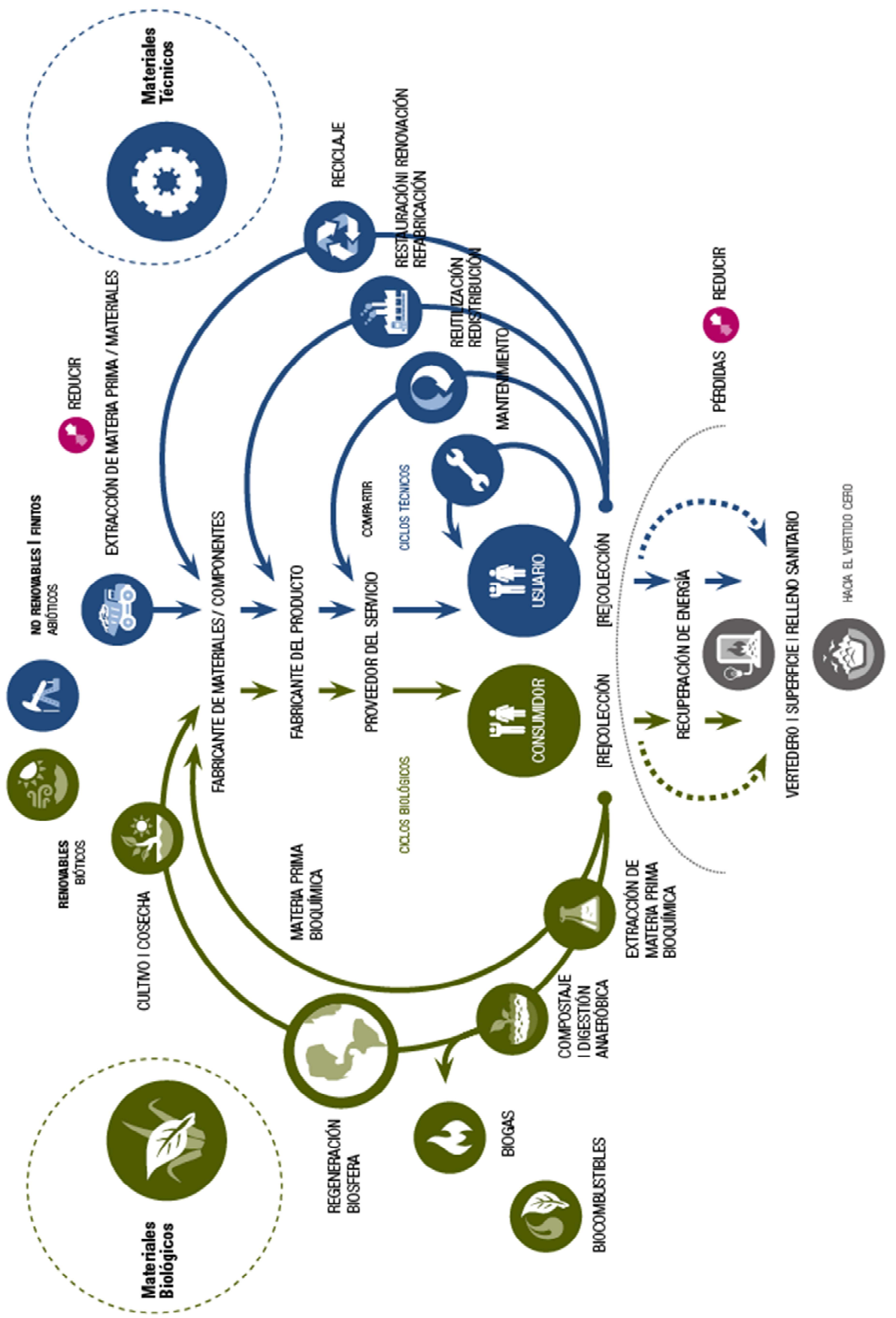


Figura 1.9. Representación de los flujos en una economía circular.¹¹

DESARROLLO SOSTENIBLE

Una nueva manera de afrontar estos problemas medioambientales, aunque más amplia en concepto, son los objetivos de desarrollo sostenible.

El desarrollo sostenible es un concepto que aparece por primera vez en 1987 con la publicación del Informe Brundtland. Este informe alertaba de los graves efectos y consecuencias medioambientales del desarrollo económico y la globalización, además proponía buscar posibles soluciones a estos problemas derivados de la industrialización y el crecimiento de la población.¹⁹ Se entiende como desarrollo sostenible, aquella actividad que “*satisface las necesidades de la generación presente, sin comprometer la capacidad de las generaciones futuras para satisfacer sus propias necesidades*”.²⁰ Por lo tanto, el desarrollo sostenible pretende establecer interacciones entre los tres sistemas: la economía mundial, la sociedad global y el medio ambiente (**Figura 1.10**).²¹



Figura 1.10. Desarrollo sostenible de los diferentes sistemas.

Con estos tres principios en mente, el desarrollo sostenible busca en ocasiones mejorar o transformar el sistema en sí; y en otras situaciones, cambiar directamente el sistema. Dicha sostenibilidad puede hacer referencia tanto al sistema socioeconómico, incluyendo aspectos económicos, sociales, demográficos y culturales; como al sistema ecológico (desplazando el componente humano), así como la inclusión de ambos, alcanzando la sostenibilidad del sistema socioecológico completo.²²

En 2015, los líderes mundiales establecieron una serie de Objetivos para el Desarrollo Sostenible (ODS) que se citan a continuación, donde cada uno posee unas metas propias que deben alcanzarse hasta 2030.²³

1. Fin de la pobreza
2. Hambre cero
3. Salud y bienestar
4. Educación de calidad
5. Igualdad de género
6. Agua limpia y saneamiento
7. Energía asequible y no contaminación
8. Trabajo decente y crecimiento económico
9. Industria, innovación e infraestructura
10. Reducción de las desigualdades
11. Ciudades y comunidades sostenibles
12. Producción y consumo responsables
13. Acción por el clima
14. Vida submarina
15. Vida de ecosistemas terrestres
16. Paz, justicia e instituciones sólidas
17. Alianzas para lograr los objetivos

Estos objetivos promueven un crecimiento económico, socialmente inclusivo y ambientalmente sostenible, englobando los tres sistemas mencionados anteriormente (social, económico y medioambiental).²¹

Es difícil cumplir o desarrollar todos los objetivos a la vez pero, como se irá viendo en esta investigación donde se aborda el reciclaje de productos eléctricos y electrónicos, y también el de materiales usados en células fotoeléctricas, se ha trabajado en relación a los ODS 7, 9, 12, 13 14, 15 y 17.

El punto 7 de los ODS se basa en asegurar el acceso a una energía sostenible, para lo que es necesario invertir en energías renovables y no contaminantes, como es el caso de la energía solar y las placas fotovoltaicas que se comentan más adelante. Este ODS está íntimamente relacionado con el ODS **13**, ya que la energía es un factor crítico en el cambio climático, pues representa el 60% de las emisiones de gases de efecto invernadero. También los ODS **9** y **17** van a tener cierta repercusión en el medio ambiente, al aportar la necesidad de crear infraestructuras sostenibles mediante alianzas de la sociedad, el sector público y el privado.²⁴

Un aspecto fundamental para cumplir con los objetivos **12**, **13**, **14** y **15** es el reciclaje, proceso en el que se centra este trabajo, y que se desarrollará más adelante. Con el reciclaje, se consigue una gestión eficiente de los recursos naturales y de los desechos

tóxicos (ODS **12**), contrarresta los efectos del cambio climático (ODS **13**) y promueve la conservación de los ecosistemas acuáticos y terrestres (ODS **14** y **15** respectivamente).²⁵

Los ODS se representan de forma circular haciendo referencia al objetivo de desarrollar una economía circular (**Figura 1.11**).²³



Figura 1.11. Representación de los objetivos de desarrollo sostenible.

Todo esto se relaciona con lo comentado en los apartados anteriores, ya que la economía circular se apoya en los fundamentos de reducir, reutilizar y reciclar. El objetivo es por tanto, disminuir el impacto causado sobre el medio ambiente, transformando el residuo en materia prima y favoreciendo también, la sostenibilidad ambiental y reduciendo la incertidumbre de los precios de las materias primas y recursos.²⁶

RECICLAJE

La necesidad de implantar una economía basada en el reciclaje viene dada por diversas razones que se recogen a continuación.

A medida que la población y la economía mundial van creciendo, la ciencia y la tecnología va evolucionando y con ello, la demanda de materiales críticos para la economía de la Unión Europea (UE), que se describen más adelante; y elementos de tierras raras.²⁷ Además de la potencial escasez de disponibilidad de estos recursos, también hay que tener en cuenta el fuerte impacto medioambiental que conlleva la explotación de las minas y sus efectos contaminantes en suelos, aguas subterráneas y aguas superficiales. Estas consecuencias se ven agravadas por las cantidades de residuos que se generan a diario.²⁸⁻²⁹

El principal inconveniente del reciclaje es el coste económico que requiere en comparación al precio de las materias recuperadas, así como el alto consumo de energía y el uso de productos químicos para los procesos. Sin embargo, las actividades mineras están cada vez más limitadas, no sólo por el agotamiento de los recursos locales, sino por restricciones en la regulación de la importación de metales económicamente más importantes de otros países, y por la degradación del medio ambiente que ciertos procesos mineros provocan.³⁰ Estos factores son los responsables del fomento en la investigación y el desarrollo de nuevos procesos de reciclado.

El reciclaje es sencillo en productos formados por un único material, como es el vidrio que se puede reciclar mediante un simple proceso de fundición para su reutilización. Este no es el caso más extendido, ya que generalmente los productos que consumimos y deseamos son mucho más complejos, como es el caso de los dispositivos electrónicos. En ellos, es necesaria una combinación de varios pasos, como el desmantelamiento, trituración, clasificación física, procesos metalúrgicos y otros tratamientos finales. Adicionalmente, es inevitable la pérdida de materiales durante todo el proceso, así como el consumo de energía anteriormente mencionado.³¹

El proceso de reciclaje puede abordarse mediante diversas estrategias, centrándose en el material o en el producto. El reciclaje centrado en el producto tiene en cuenta la influencia de todos los materiales durante el proceso, que se suelen descuidar en el reciclaje centrado en el material. Los procesos varían según en qué se centre el reciclaje, ya que los materiales pueden ser sometidos a procesos de separaciones físicas, procesos metalúrgicos y tratamiento de plásticos, entre otros. Otro enfoque del reciclaje es la modularidad, realizando un proceso de desmontaje previo que aumente la tasa y el valor de los materiales recuperados. Por lo tanto, para el reciclaje de un producto se van a poder desarrollar varias rutas. A modo de ejemplo, y tanto por su amplia utilización como por su complejidad, se van a abordar diferentes formas para el reciclaje de un teléfono móvil.³²

❖ FUNDICIÓN

Esta estrategia se plantea desde la fundición de todo el equipo electrónico, en un reactor a alta temperatura para la obtención separada de metales, aleaciones y compuestos inorgánicos. A continuación se realizarían una serie de procesos metalúrgicos, energéticos y de tratamiento de plásticos para procesar las distintas fracciones obtenidas. Mediante este enfoque se recuperarían los metales preciosos oro, plata y paladio, así como el cobre, mientras que magnesio, aluminio, acero, litio y wolframio, se encontrarían en la fracción de la escoria. Este proceso posee la ventaja de un menor uso de combustibles primarios (carbón, petróleo o gas natural), ya que la quema de los plásticos recuperados supone un aporte de energía. Asimismo, también se obtiene carbón reductor obtenido de dichos plásticos, con el consiguiente ahorro. Si bien es cierto que el factor energético parece favorable, esta estrategia presenta la desventaja de que a día de hoy no es posible recuperar los plásticos para su reciclaje o reutilización.

En la siguiente figura se muestran las tasas de recuperación de los 20 elementos cuyo reciclaje es más urgente por su tasa de agotamiento, impacto ambiental y vida útil. La representación se realiza en forma de círculo, donde el ideal sería que todos los elementos presentasen sus radios completos, lo que significaría una recuperación del 100% en todos los elementos y se obtendría un círculo perfecto. Los resultados recogidos en la **Figura 1.12**, muestran como metales tan interesantes como litio, tántalo o wolframio a penas se recuperan con la técnica de fundición.

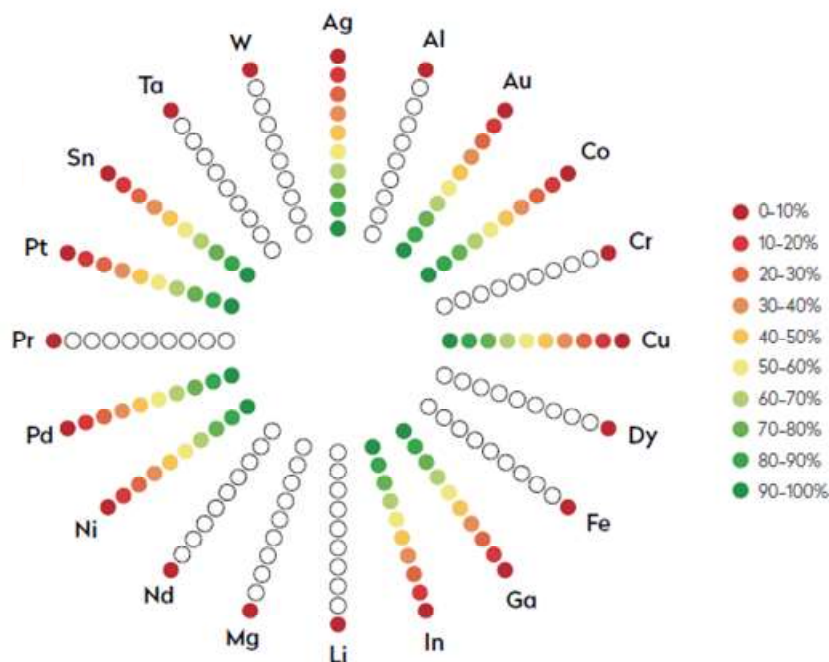


Figura 1.12. Índice de recuperación de los elementos mediante fundición.

❖ DESMANTELAMIENTO Y FUNDICIÓN SELECTIVA

En esta estrategia de reciclaje se realiza un desmantelamiento previo para tratar cada componente de forma más selectiva:

- Los módulos inferior y superior, y la cámara irían a un horno.
- La pantalla se sometería a una fundición para la obtención de magnesio, entre otros.
- La batería iría a un horno eléctrico para la recuperación de litio y cobalto.
- La cubierta posterior se llevaría a un extrusor de plásticos para el reciclaje del policarbonato.

De esta forma se pone en práctica la modularidad anteriormente mencionada, pues se somete a cada módulo al proceso más apropiado para su recuperación, y se aprovecha mejor la energía que contiene cada material para el beneficio económico. El desmantelamiento se realiza sobre los distintos módulos que se separan fácilmente para que sea un proceso económicamente factible.

Esta estrategia de reciclaje mejora la recuperación de materiales (**Figura 1.13**), en comparación a la fundición de todo el equipo en el proceso anterior, ya que ahora sí se recuperan los plásticos, el magnesio y el litio que se perdía en la otra estrategia. No obstante, tántalo o wolframio siguen sin recuperarse.

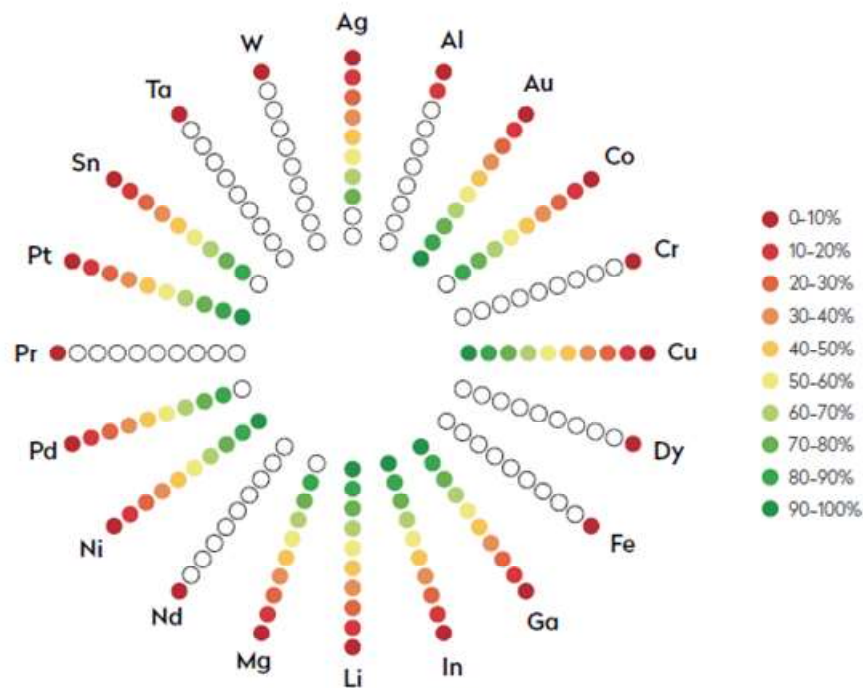


Figura 1.13. Índice de recuperación de los elementos mediante desmantelamiento y fundición selectiva.

❖ **TRITURACIÓN, PRE-PROCESAMIENTO FÍSICO Y METALURGIA.**

Finalmente, la tercera estrategia consiste en la tritución del equipo en un molino, una vez separada la batería por razones de seguridad. El material triturado se separa en distintas fracciones de acuerdo a sus grados de conductividad y magnetismo, para separar el hierro y otros metales ferrosos de los materiales no férricos, así como el cobre, aluminio y magnesio. Las fracciones se procesan por procesos metalúrgicos, tratamiento de plásticos y obtención de energía.

Esta estrategia ofrece ventajas en la recuperación de metales como el acero, el aluminio y el magnesio, generando las tasas de recuperación más altas (**Figura 1.14**). Sin embargo, la recuperación de metales económicamente más interesantes, como el paladio, es menor ya que se pierden en las mezclas de plásticos o en la chatarra. El plástico se recupera sin una separación efectiva en función de la composición, y cuyas impurezas no permiten su fácil reutilización pero sí se pueden utilizar como combustible.

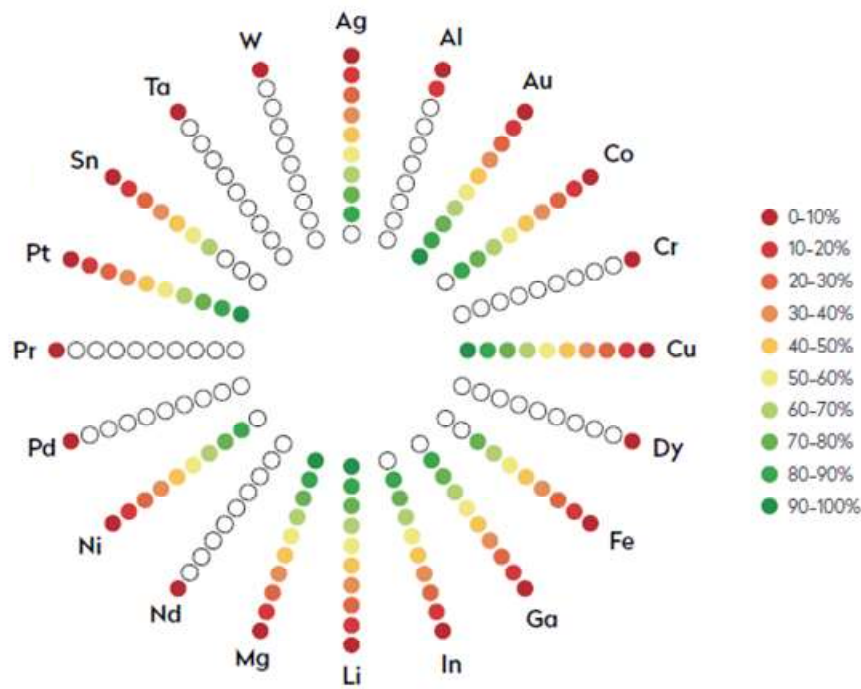


Figura 1.14. Índice de recuperación de los elementos mediante tritución, pre-procesamiento físico y metalurgia.

Las distintas estrategias comentadas permiten evaluar la contribución de la modularidad a la mejora del reciclaje. Para ello se evalúan tres aspectos: la tasa de reciclaje de los metales, la tasa total del reciclaje de materiales (incluyendo los metales)

y la tasa total de reciclaje de recuperación de materiales y energía, para las tres estrategias. Los resultados en porcentaje, de las distintas rutas de reciclaje en base a los tres aspectos evaluados se muestran en la **Tabla 1.1**.

Tabla 1.1. Porcentaje de metales, materiales y energía recuperados en cada estrategia de reciclaje.

Estrategia	% Metales recuperados	% Materiales recuperados	% Materiales y energía
Fundición	14	25	36
Desmantelamiento	19	28	31
Trituración	22	30	31

La primera estrategia ofreció la mayor tasa de recuperación de materiales y energía pero con una pobre gama de metales recuperados. Por su parte, mientras que parece que la estrategia **3** es la que consigue una mayor tasa de recuperación de materiales, cabe mencionar que la variedad de estos es menor, debido a las mezclas complejas creadas por la trituración de todo el producto. Aunque aparentemente la estrategia **2** no destaque en porcentajes de reciclaje, hay que tener en cuenta no sólo la cantidad, sino también los metales que se recuperan, como es el caso del paladio y el magnesio, así como los plásticos. Por ello, procesos caracterizados por modularidad (estrategia **2**) han sido implementados en esta investigación para el reciclaje mediante una separación de los componentes para una recuperación más selectiva.

Con base en estos parámetros, se puede observar la complejidad que reside en el proceso de reciclaje; ya que por un lado, cuantos más pasos de separación se realicen, mas residuos se generarán, pero también más metales y con mayor rendimiento se recuperan. De hecho, se ha comprobado cómo, en el caso de los equipos complejos, se requiere una gran variedad de etapas para la máxima recuperación de todos los materiales presentes. Los materiales se encuentran en diversas proporciones y generalmente se van a tener que sacrificar unos, para la obtención de otros.³³ Además, los materiales valiosos y críticos son los que se suelen encontrar en menores proporciones y por lo tanto resulta más compleja su recuperación. Por lo tanto, no se identifica un proceso de reciclaje universal, ya que dependerá del producto a tratar y de los materiales que se buscan recuperar. Sin embargo, sí que se confirma que la modularidad ofrece ventajas en las tasas de recuperación de materiales, ya que resulta más beneficiosa una disgregación previa, en comparación a un proceso de fundición y

trituration de todo el producto, generando un compuesto de composición muy variada para su posterior separación.

MATERIALES CRÍTICOS

La notación de crítico para los materiales se justifica por diversos aspectos: el riesgo de suministro, el valor del producto y su probable incremento por la escasez, así como su importancia estratégica y la extensión de su utilización. Además de estos factores, también se tienen en cuenta los relacionados con los productos finales y tecnologías emergentes que dependen de ellos, como por ejemplo la demanda en energías limpias.³⁴

En 2010, la Comisión Europea (CE), estableció una clasificación identificando catorce materiales cuya situación era especialmente crítica,³⁵ ésta fue revisada y ampliada en 2014, donde además se estableció la separación entre tierras raras ligeras (desde el lantano al samario) y pesadas (desde el europio al lutecio). Más recientemente, en 2017, fue de nuevo estudiada y extendida.³⁶⁻³⁷

Estas modificaciones se muestran en la **Tabla 1.2**, donde se subrayan los metales incluidos en 2014, mientras que los incluidos en 2017 se presentan con doble subrayado.

Tabla 1.2. Evolución de materiales críticos para la Comisión Europea.

2011	Antimonio, Berilio, Cobalto, Fluorita, Galio, Germanio, Grafito, Indio, Magnesio, Niobio, Metales del grupo del Platino, Tierras raras, Tántalo, Wolframio.
<u>2014</u>	Antimonio, Berilio, <u>Borato</u> , <u>Carbón de coque</u> , Cobalto, <u>Cromo</u> , Fluorita, Galio, Germanio, Grafito natural, Indio, Magnesio, <u>Magnesita</u> , Metales del grupo del Platino, Niobio, <u>Rocas fosfatadas</u> , <u>Silicio metálico</u> , Tierras raras ligeras, Tierras raras pesadas, Wolframio.
<u>2017</u>	Antimonio, <u>Barita</u> , Berilio, <u>Bismuto</u> , Borato, Cobalto, Carbón de coque, Fluorita, Galio, Germanio, <u>Hafnio</u> , <u>Helio</u> , Indio, Magnesio, Grafito natural, <u>Caucho natural</u> , Niobio, Rocas fosfatadas, <u>Fósforo</u> , <u>Escandio</u> , Silicio metálico, <u>Tántalo</u> , Wolframio, <u>Vanadio</u> , Metales del grupo del Platino, Tierras raras pesadas, Tierras raras ligeras.

En cada revisión se observa cómo la lista de materiales críticos va en aumento, ya que muchos de los materiales que se utilizan en las tecnologías actuales, no se reciclan. En la **Figura 1.15** se aprecia que, aunque algunos materiales tienen porcentajes de reciclaje elevados, las tierras raras, el tántalo, indio y galio poseen un porcentaje de reciclaje inferior al 1% incluso siendo considerados como materiales críticos según la CE.³⁸

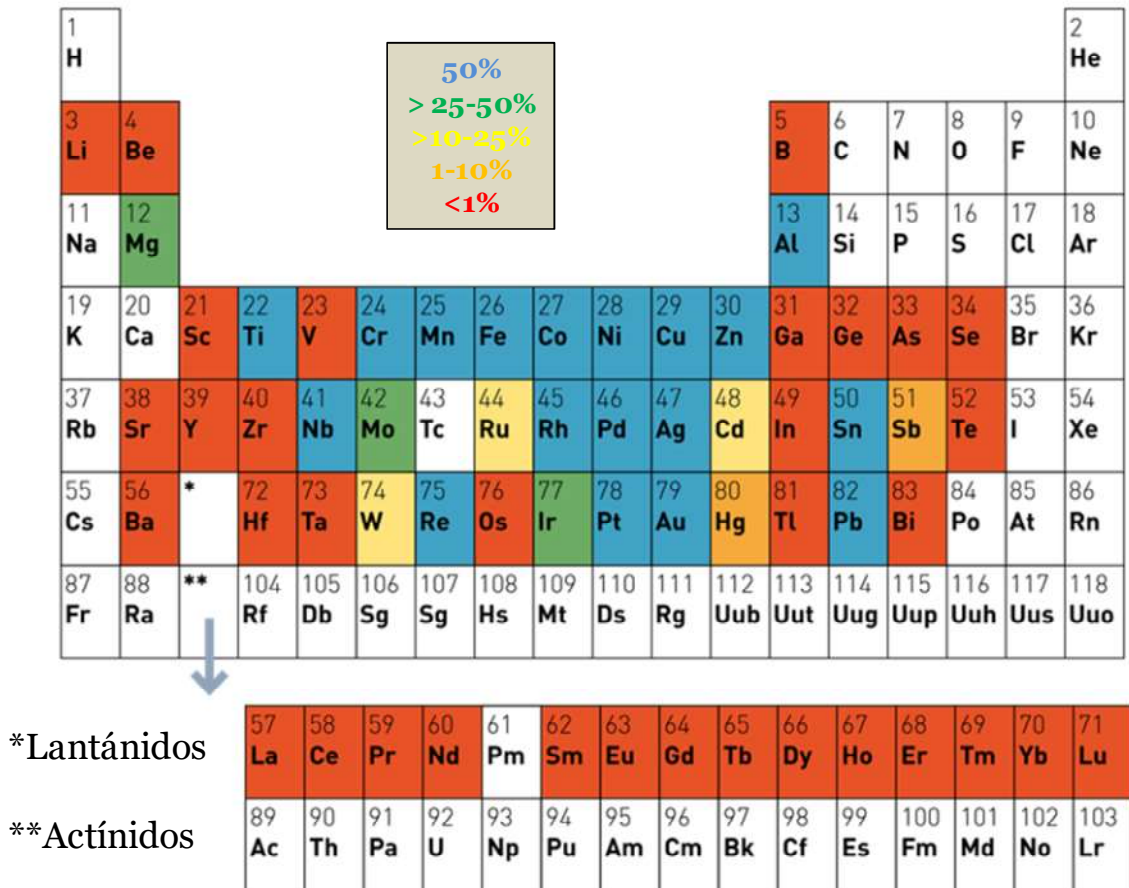


Figura 1.15. Porcentaje de reciclaje de algunos elementos al final de su vida útil.³⁸

En esta investigación se ha trabajado en la recuperación de tántalo de condensadores electrolíticos; y de molibdeno, indio, cobre, zinc, estaño y selenio de placas solares. Por ello, se ha considerado necesario comentar el caso particular de los equipos eléctricos y electrónicos (en especial de los condensadores electrolíticos que se encuentran en las placas de circuitos impresos) y de las placas solares.

APARATOS ELÉCTRICOS Y ELECTRÓNICOS

El continuo crecimiento de la población mundial y, en consecuencia el aumento de productos y su desecho al final de su vida útil, conduce a una sobregeneración de residuos, y a un consumo excesivo de los recursos.³⁹ Los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) es uno de los flujos más críticos para gestionar por el alto porcentaje de residuos que representan.⁴⁰ Este hecho, no sólo se debe al crecimiento de la población sino también a la fabricación de dispositivos con una vida útil cada vez menor y que, en un corto periodo de tiempo, se vuelven obsoletos.⁴¹

El principal destino de estos residuos son los vertederos o incineradoras, además, la mayoría de los RAEE se exportan de forma ilegal a países subdesarrollados, como África central, México o la India, donde son tratados en condiciones inseguras e insalubres (**Figura 1.16**).⁴² Estos residuos se envían bajo una falsa “ayuda humanitaria” a los países más subdesarrollados, convirtiéndolos así en grandes vertederos electrónicos.⁴³



Figura 1.16. Rutas de transferencia de RAEEs mundiales (los círculos verde y rojo son la fuente y el destino conocidos, respectivamente; y el granate el destino sospechado).

Esta problemática va más allá de la acumulación de basura, ya que los materiales presentes en los RAEEs pueden filtrarse a los suelos, y llegar a corrientes subterráneas o dispersarse en la atmósfera durante su incineración. Asimismo, los dispositivos eléctricos y electrónicos siguen conteniendo muchos elementos que pueden suponer riesgos para la salud humana, como el plomo, el cromo o el cadmio, entre otros.

Aunque cabe mencionar que últimamente se evita el uso de metales peligrosos en su fabricación como el mercurio o el arsénico.⁴⁴

❖ PLACAS DE CIRCUITOS IMPRESOS

Las placas de circuito impreso, PCB por sus siglas en inglés (*Printed Circuit Board*), son el elemento central de todas las unidades electrónicas, así como en aplicaciones militares y equipos médicos. El tratamiento de estos residuos es un grave problema por la naturaleza tóxica de los materiales presentes, así como de gran interés por la recuperación de los materiales preciosos y escasos que contienen.⁴⁵

Las PCB contienen partes muy diferenciadas como chips, conectores o condensadores, entre otros (**Figura 1.17**), y cada uno de una composición diferente.⁴⁶ Los chips contienen galio, indio, titanio, silicio, germanio, arsénico, antimonio, selenio y telurio. Los condensadores están constituidos mayoritariamente por tántalo, mientras que las soldaduras se componen de estaño, plomo y cadmio. Las ranuras están formadas por óxido de aluminio, óxido de berilio y vidrios; y los semiconductores contienen galio, silicio, selenio, germanio y otros elementos en menores cantidades.⁴⁷ Como puede observarse, la composición es bastante compleja y genera problemas para la industria del reciclaje.⁴⁵



Figura 1.17. Placa de circuito impreso.⁴⁸

Para conseguir optimizar el proceso de reciclaje de las PCB se diferencian cuatro fases principales: desmontaje, trituración, separación y refinación.⁴⁹ En el desmontaje los componentes peligrosos como condensadores y baterías, se desconectan de la placa y se envían a plantas especializadas. El resto de la placa se tritura en pedazos (Fase II) y se realizan separaciones aprovechando las propiedades físicas de densidad, magnetismo y

peso (Fase III). Finalmente, mediante procesos de pirometalurgia, hidrometalurgia y electrometalurgia, se recuperan los distintos materiales (Fase IV).⁵⁰⁻⁵²

Los metales en los que más se ha centrado su recuperación son el oro, el paladio, la plata y el cobre. Además, algunas PCB utilizadas en electrónica espacial y placas bases de discos duros, contienen también platino.⁵³ Las placas contienen otros metales de interés estratégico y comercial como el níquel, el plomo, el zinc, el antimonio, el tántalo y algunos elementos de las tierras raras.⁵⁴ Sin embargo, estos elementos no han recibido tanto interés como los metales preciosos, debido a barreras técnicas y económicas.⁵⁵

En el caso del tántalo, este metal suele acabar en una escoria durante el reciclaje donde su proporción es mínima y en consecuencia, su recuperación se ve obstaculizada por las altas demandas de energía y coste.⁵³ Sin embargo, es en las PCB de los cuadernos electrónicos y servidores, donde el tántalo se encuentra en mayores cantidades, más de 8 g/kg de PCB. Por el contrario, en los teléfonos inteligentes y tabletas, el tántalo se encuentra en las cantidades más bajas y por tanto su reciclaje no es económicamente favorable (**Figura 1.18**).

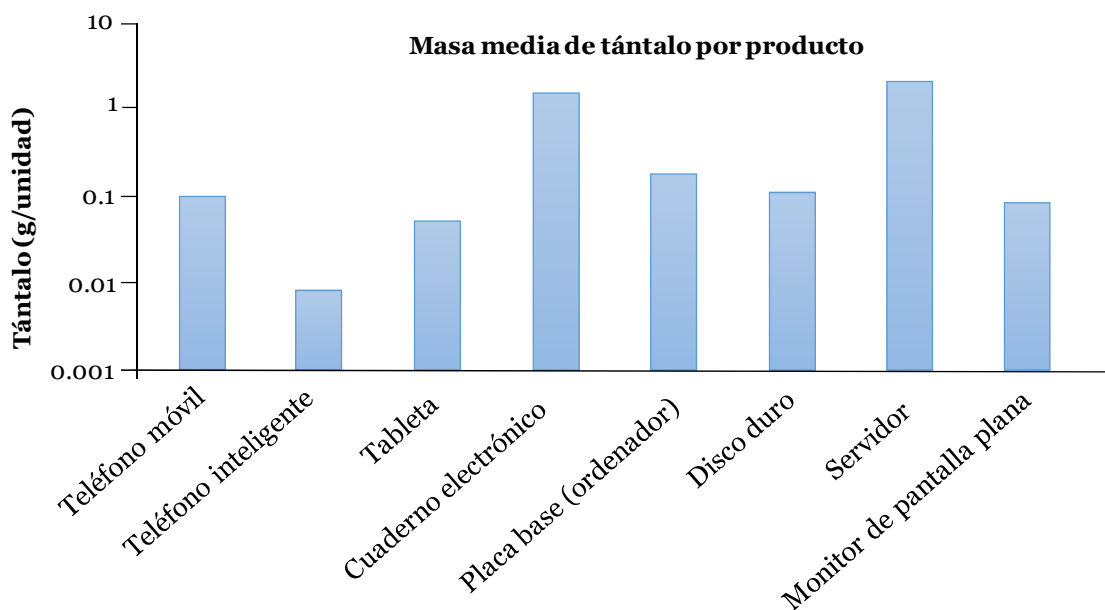


Figura 1.18. Contenido medio de tántalo por dispositivo.⁵⁶

Además de la cantidad de tántalo presente, hay que tener en cuenta la tasa de separación de los condensadores de las placas de circuito impreso. En el caso de las pantallas planas y discos duros, la tasa de separación es inferior al 60%, siendo mucho menor para teléfonos inteligentes y ordenadores de escritorio.⁵⁶

Estos condensadores electrolíticos son dispositivos que tienen la función de almacenar la energía eléctrica recibida durante la carga y cederla durante la descarga.⁵⁷ Aunque la cantidad de energía almacenada es inferior a la de las baterías, los condensadores realizan los procesos de carga y descarga en un tiempo mucho más corto y sin sufrir prácticamente ningún deterioro.⁵⁸

Existe una gran variedad de condensadores electrolíticos como se muestra en la **Figura 1.19**, los cuales se clasifican en tres familias, los formados por aluminio, por tántalo o por óxido de niobio. Además el electrolito puede ser sólido (óxido de manganeso o un polímero), no-sólido (borato de sodio, etilenglicol o ácido sulfúrico) e híbrido, combinando los dos anteriores ⁵⁹⁻⁶¹

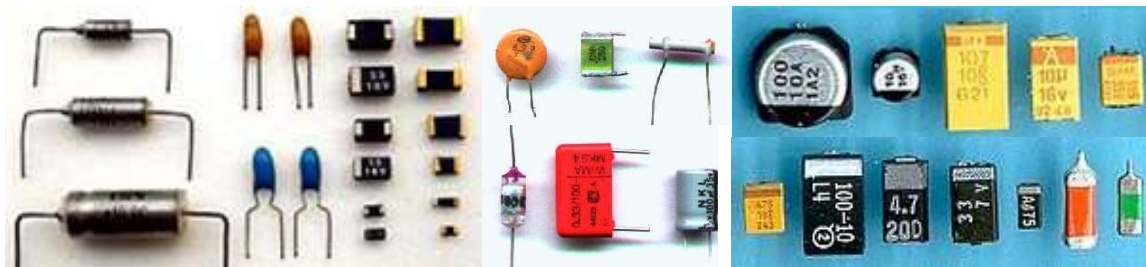


Figura 1.19. Condensadores electrolíticos.

PLACAS SOLARES

Como se ha mencionado anteriormente, además de los condensadores también se va a abordar el reciclaje de placas solares. Las placas solares fotovoltaicas son un conjunto de células formadas por materiales sensibles al efecto fotoeléctrico, es decir, que generan una diferencia de potencial al recibir luz. Estos materiales son semiconductores denominados de tipo P y N, ya que poseen defecto y exceso de electrones respectivamente. Los haces de luz provocan en los materiales fotoeléctricos un desprendimiento de electrones, quedando una capa cargada positivamente y otra negativamente generando una diferencia de potencial y produciendo electricidad (**Figura 1.20**). Las placas solares deben estar equipadas con acumuladores para almacenar la energía sobrante.⁵⁸

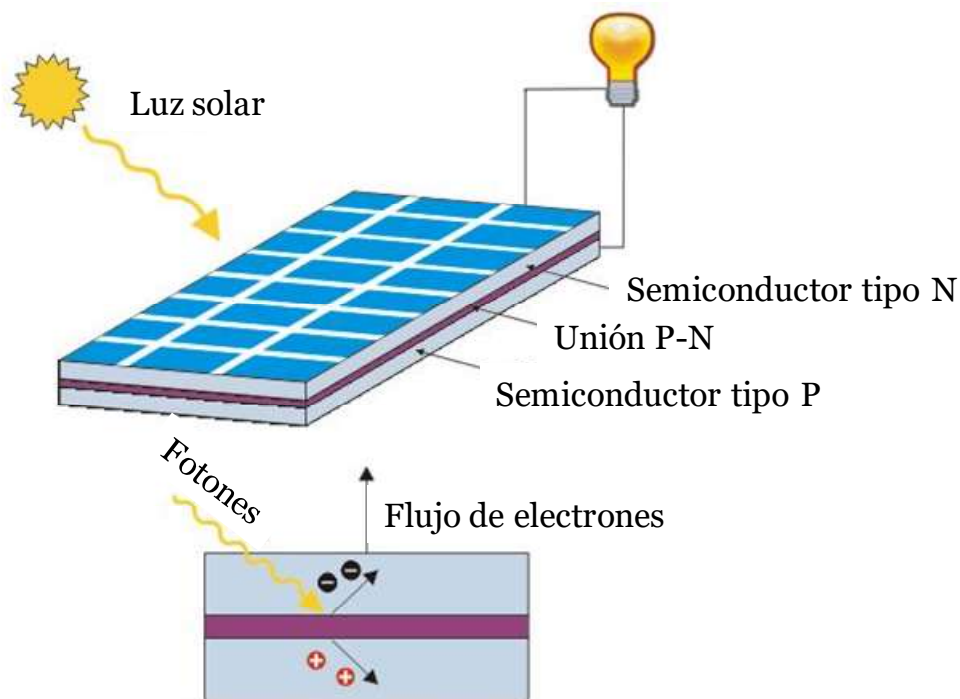


Figura 1.20. Celda solar y efecto fotovoltaico.

La capacidad fotovoltaica en España, aunque se iniciase en 1997, no empezó a crecer exponencialmente hasta 2004. El desarrollo de tecnologías renovables se impulsó con el Real Decreto (RD) de 2007, puesto que propuso una serie de incentivos que promulgaron la instalación de paneles solares. De esta forma, los objetivos planteados por el RD para 2010, se alcanzaron en 2007. Gracias a esto, España se convirtió en el segundo país del mundo en el ranking de capacidad instalada de energía fotovoltaica en 2011, con lo que conlleva ser uno de los primeros en tener que abordar los residuos fotovoltaicos. No obstante, cabe mencionar que el hecho de que los objetivos del RD se cumplieran de forma tan rápida, fue por el uso de una tecnología de menor calidad. Tanto es así, que los paneles instalados en 2007 tienen una vida media en torno a 10-15 años, cuando este valor suele ser de 25-30 años.⁶²⁻⁶³

Hoy en día existe una gran variedad de celdas solares en el mercado, pero aunque el fotoabsorbente sea distinto, los paneles poseen una estructura generalizada que se muestra en la **Figura 1.21**. Empezando por la parte inferior, la lámina posterior está formada por polifluoruro de vinilo (PVF) y de politereftalato de etileno (PET). A continuación, hay dos láminas de EVA (Etil Vinil Acetato) que contienen la celda solar, la cual actúa como semiconductor. Finalmente, una capa de vidrio en la parte superior, y todo el conjunto se encuentra dentro de un marco de aluminio que conecta con la caja de conexiones.⁶⁴

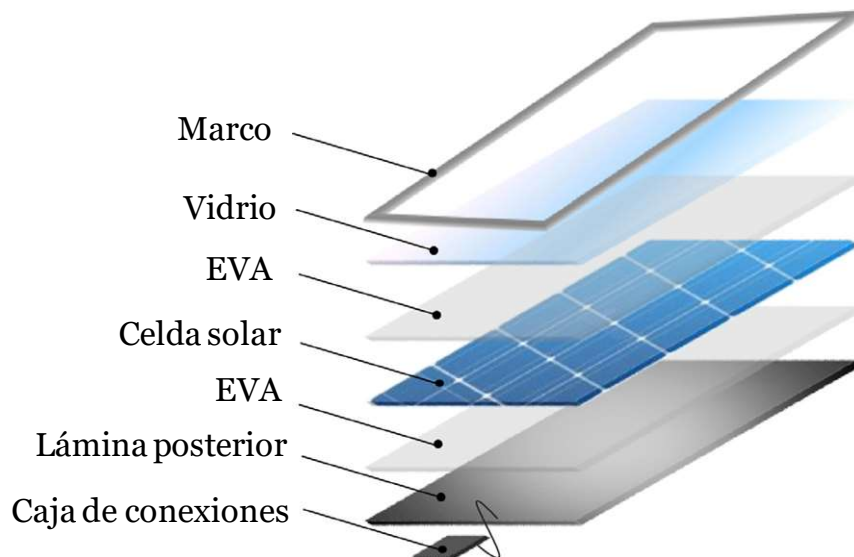


Figura 1.21. Estructura generalizada de un panel fotovoltaico.⁶⁴

El reciclaje de los paneles solares se enfoca desde cuatro estrategias: tratamiento físico, disolución de la capa de EVA, tratamiento térmico y procesos químicos.⁶⁴

Los procesos físicos consisten en tratamientos mecánicos como aplastamiento, flotación, trituración y desgaste.⁶⁵ Estos procesos tienen la ventaja de ser económicos y permitir la recuperación directa del vidrio, sin embargo, no se pueden recuperar materiales de alto valor y se suele producir contaminación debida al polvo generado.⁶⁶

La disolución de EVA se realiza mediante disolventes orgánicos a 80 °C durante 10 días con irradiación ultrasónica. Esta etapa debe realizarse con precaución para evitar que la capa de EVA aumente de volumen por el tratamiento con los disolventes. Este aumento de tamaño se traduciría en grietas en la superficie de las células fotovoltaicas,⁶⁷ que minimiza el rendimiento del proceso de reciclaje. Además, otras desventajas son los residuos que se generan y los largos tiempos que se requieren.⁶⁶

Los tratamientos térmicos representan el proceso de delaminación a altas temperaturas, para descomponer la capa de EVA, que permite la posterior separación mecánica del vidrio limpio y las células solares.⁶⁸ Este proceso se puede realizar en dos pasos, de tal forma que, con un tratamiento inicial a 330 °C se separa la capa de PVF y un segundo paso a 400 °C descompone el EVA.⁶⁹ Las celdas solares recuperadas han perdido su eficiencia tras el tratamiento térmico y requieren un paso de limpieza previo a su reutilización.⁶⁴ Aunque los tratamientos térmicos sean efectivos para eliminar el EVA y reciclar hasta el 90% de los componentes del módulo fotovoltaico,⁷⁰ estos procesos se caracterizan por un consumo elevado de energía, lo que cuestiona su

sostenibilidad económica y ambiental.⁷¹ Una posible solución sería la recuperación de energía por combustión de productos de pirólisis, sin embargo, en este proceso se produciría fluoruro de hidrógeno durante el tratamiento térmico de la lámina posterior.⁷²

Los procesos químicos están enfocados hacia la recuperación de los metales del módulo, los cuales se obtienen después de un tratamiento físico o térmico del panel. Estos tratamientos requieren mayores costes en comparación a los físicos, que resultan rentables si se realiza la recuperación de metales de valor,⁷⁰ como la plata, el aluminio y el germanio.⁷³⁻⁷⁴ Aunque los reactivos utilizados suelen ser económicos, se producirían grandes volúmenes de residuos líquidos, disminuyendo la sostenibilidad económica y ambiental.⁶⁴

Dado que todos los tratamientos poseen desventajas, la optimización del reciclaje de paneles fotovoltaicos se plantea mediante la combinación de estos procesos. Por lo tanto, el reciclaje se aborda mediante un tratamiento físico inicial, trituración y proceso térmico; seguido de un tratamiento químico. De esta forma se obtienen tres fracciones por trituración: vidrio, celdas y EVA, vidrio y metales.

La separación de EVA y las celdas se realiza por tratamiento térmico y la separación de los metales del vidrio mediante tratamiento químico, por medio de la disolución de los metales.⁷⁵ Los procesos de reciclaje también dependerán de la composición de las celdas solares.

Los paneles solares de silicio mono- o policristalino representan la tecnología fotovoltaica más consolidada que ha predominado en las últimas décadas. Sin embargo, con el objetivo de reducir los costes de producción de los paneles, se han desarrollado tecnologías fotovoltaicas alternativas, como las células orgánicas, híbridas de película delgada, silicio amorfo, CdTe (teluro de cadmio) y CIGS (cobre, indio, galio y selenio), entre muchas otras.⁷⁶ En la **Figura 1.22** se muestra la evolución de la eficiencia de las distintas tecnologías fotovoltaicas.

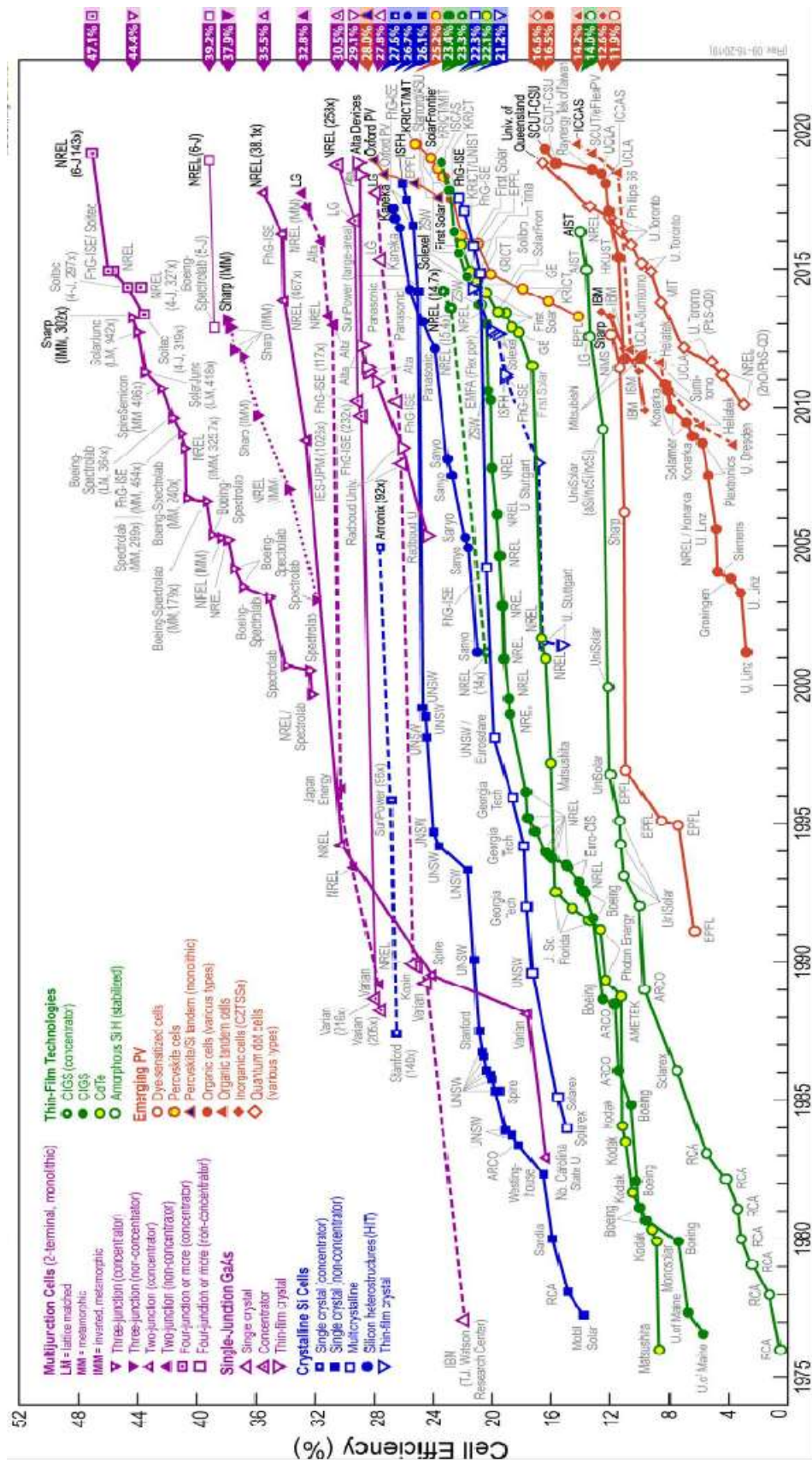


Figura 1.22. Evolución de la eficiencia de distintas tecnología a lo largo de los años.⁷⁸

En la **Figura 1.22** se emplea un código de colores, siendo azul para las células de silicio, verde para las tecnologías de capa fina, moradas para las celdas multiunión y naranja para los sistemas fotovoltaicos emergentes:⁷⁷

- Celdas de silicio: es la tecnología más consolidada que lidera el mercado con una eficiencia del 25%. Aunque no ha habido grandes cambios en su eficiencia desde 1995, sí que se ha mejorado su fabricación, reduciendo los costes.
- Tecnología de capa fina: como en el caso mencionado anteriormente del silicio, ésta se trata también de una tecnología consolidada, y su eficiencia se encuentra próxima al 20%.
- Celdas multiunión o tandem: se han logrado eficiencias de conversión superiores al 40%, pero sin embargo su coste de fabricación es muy elevado.
- Sistemas fotovoltaicos emergentes: se trata de nuevos diseños de celdas fotovoltaicas con menores eficiencias pero que poseen un coste reducido de fabricación. Entre ellas se encuentran las celdas sensibilizadas con colorantes (DSC por sus siglas en inglés *Dye Sensitized Cells*) que poseen bajo coste de fabricación y eficiencias cercanas al 10%. Así como las CZTS, aún en desarrollo con una eficiencia superior al 10% e interesantes por su bajo coste y disponibilidad de sus elementos constituyentes.

Aunque las nuevas tecnologías aún no han alcanzado la eficiencia de las más antiguas, si comparamos el tiempo que llevan en desarrollo, su evolución ha sido más pronunciada y actualmente se encuentran en torno al 12% de eficiencia.

❖ **PROYECTO STARCELL**

Este trabajo se enmarca principalmente en el proyecto Horizon 2020 (H2020) NMBP-03-2016, denominado STARCELL (Advances Strategies for Substitution of Critical Raw Materials in Photovoltaics),⁷⁹ perteneciente al tema “Soluciones de materiales innovadoras y sostenibles para la sustitución de materias primas críticas (CRM) en los sistemas de energía eléctrica, en particular CRM en materiales utilizados en células fotovoltaicas”.

Los objetivos de este proyecto se basan en la hoja de ruta energética de la Unión Europea (UE) de 2050, respecto a la reducción de emisiones de efecto invernadero al 80-95% y al aumento de las energías renovables en la producción de energía al 75%, donde la tecnología fotovoltaica es fundamental dado el creciente papel de la electricidad descrito en la hoja de ruta.⁸⁰

Para la consolidación de una tecnología europea independiente y segura, se utiliza como fotoabsorbente kesterita ($\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$), un mineral compuesto por metales de baja toxicidad (Cu, Zn y Sn) y abundantes en la corteza terrestre. De esta forma, se sustituyen dos materias primas utilizadas en la producción fotovoltaica de película, el indio y el galio, que figuran como CRM en la Revisión de la Comisión Europea de la lista de materias primas críticas para la UE (COM (2014) 297).⁸¹ La utilización de kesterita ofrece además una cadena de suministro segura debido a que la producción de los metales que la constituyen no están controlados por ningún país.

Las kesteritas constituyen la opción más racional y realista para la industria fotovoltaica en sustitución de las tecnologías de silicio, debido a que han demostrado muy buena estabilidad a escala de laboratorio. Además, tienen potencial para alcanzar los niveles de eficiencia necesarios para su industrialización a corto plazo. Una ventaja adicional de cara a su producción, es su similitud con las actuales placas de $\text{Cu}(\text{In},\text{Ga})\text{Se}_2$ (CIGS), por lo que resultaría sencillo su introducción en la línea de producción para su posible introducción en el mercado fotovoltaico.

El proyecto está organizado en siete paquetes de trabajo (denominados WP por sus siglas en inglés *Work Packages*) con una serie de tareas atribuidas (**Figura 1.23**).

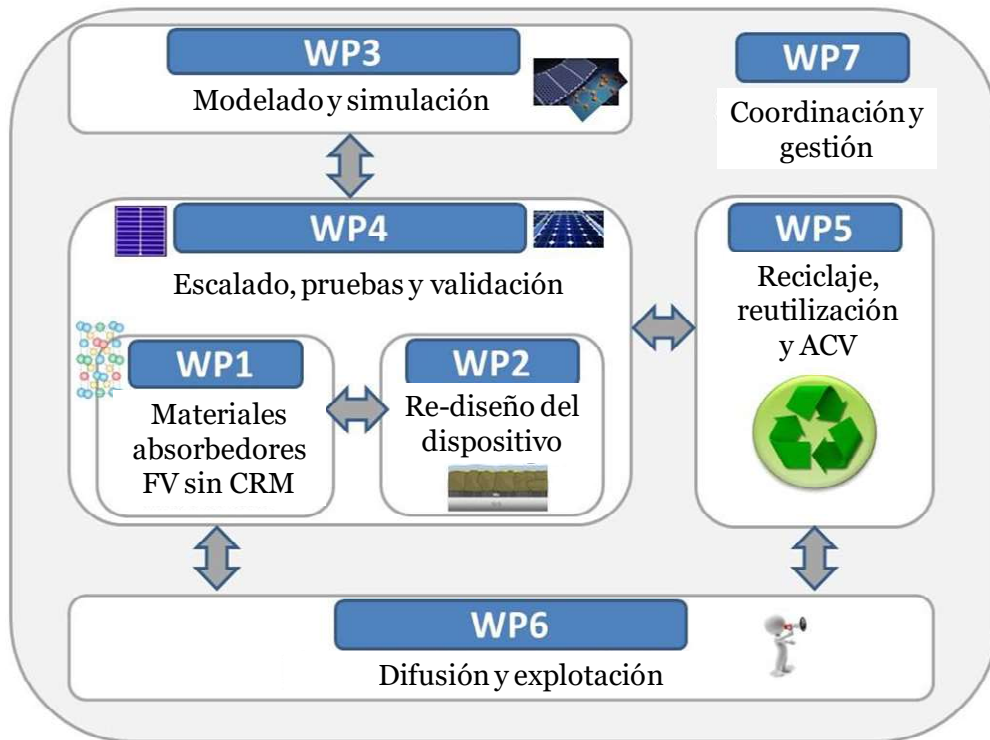


Figura 1.23. Diagrama de las tareas del proyecto en los WP y su interrelación.

Los objetivos que nos correspondían son los pertenecientes al WP5: reciclaje, reutilización y análisis del ciclo de vida (ACV). Ésta última se hace en colaboración con la empresa francesa CEA (Commissariat à l'énergie atomique).

El objetivo principal del WP5 es desarrollar, optimizar y demostrar un proceso de reciclaje para STARCELL, a escala de laboratorio, así como evaluar cuantitativamente el progreso ambiental proporcionado por los desarrollos tecnológicos realizados durante el proyecto. Como ya se ha mencionado, nuestra parte correspondía al reciclaje, que posee los siguientes objetivos específicos:

- Desarrollar un proceso a escala de laboratorio para la recuperación de selenio de las celdas de kesterita.
- Evaluar y comparar la eficiencia de diferentes rutas de reciclaje para la recuperación de los metales del fotoabsorbente de kesterita (Cu, Zn y Sn).
- Definir, optimizar y validar un proceso de reciclaje para las células de kesterita considerando aspectos de escalabilidad y coste.
- Lograr una eficiencia del 75% en la recuperación de selenio, con una pureza superior al 95%.

Para ello, se establecieron las siguientes tareas:

1. Recuperación de selenio
2. Recuperación de los elementos metálicos
3. Reciclaje de módulos fotovoltaicos
4. Validación y evaluación de la industrialización del proceso.

Todo ello, se ha llevado a cabo con la empresa dedicada al reciclaje de equipos eléctricos y electrónicos WEEE (Waste Electrical and Electronic Equipments) International Recycling, S.L. (WIREC).

OBJETIVOS

Como se ha mencionado anteriormente, el trabajo de esta investigación se ha dedicado al reciclaje de los condensadores electrolíticos para la obtención de tántalo, y al reciclaje de las placas solares para la recuperación de molibdeno, indio, cobre, zinc, estaño y selenio; así como sus sustratos. Por lo tanto se han planteado una serie de objetivos para cada producto, los condensadores electrolíticos y las placas solares.

a) Condensadores electrolíticos

El reciclaje de los condensadores electrolíticos procedentes de las placas de circuito impreso se va abordar mediante los siguientes objetivos específicos:

- Obtener tántalo metal a partir de los condensadores electrolíticos.
- Alcanzar una pureza de más del 99%.
- Utilizar reactivos químicos comunes y económicos.
- No alterar la forma del tántalo durante el proceso.
- Desarrollar un proceso factible de ser escalado.

b) Placas solares

El objetivo principal es el reciclaje de las placas solares de kesterita mediante la consecución de los siguientes objetivos:

- Desarrollar un proceso de reciclaje para la kesterita sintética.
- Verificar el proceso en una muestra de kesterita extraída de celdas.
- Recuperar los sustratos de las celdas solares.
- Obtener los metales que componen las celdas, además de los propios de la kesterita.
- Estudiar el escalado del proceso desarrollado.
- Analizar los costes y beneficios económicos.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Losada, A., Reacciones libres de disolventes como una forma de exponer los conceptos de la química verde. Universidad Nacional Abierta y a Distancia, **2019**.
2. Mestres, R., Química Sostenible: Naturaleza, fines y ámbito. *Educación química*: Ciudad de México, **2013**, 24, 103-112.
3. Manuel, V., *Los caminos del reciclaje*. NED Ediciones: Barcelona, **2011**, 1, 287.
4. Livia, W. P.; Gutiérrez, A., *Estrategias ambientales de las 3R a las 10R*. Ecoe Ediciones: Bogotá, **2007**, 1, 92.
5. Origen e Historia de Las 3R. <https://trayectocuatroeninformatica.wordpress.com/2017/09/19/origen-e-historia-de-las-3r/> (recuperado el 15 de marzo de 2019).
6. King, A. M.; Burgess, S. C.; Ijomah, W.; McMahon, C. A., Reducing waste: repair, recondition, remanufacture or recycle?. *Sustainable development*, **2006**, 14 (4), 257-267.
7. Stahel, W. R., The circular economy. *Nature News*, **2016**, 531 (7595), 435.
8. Blanco, M.. La Economía Circular y su perspectiva de mercado. <https://www.relevocontigo.com/la-economia-circular-y-su-perspectiva-de-mercado/> (recuperado el 2 de abril de 2019).
9. Babbitt, C. W.; Gaustad, G.; Fisher, A.; Chen, W. Q.; Liu, G., Closing the loop on circular economy research: from theory to practice and back again. *Resources, Conservation and Recycling*, **2018**, 135, 1-2.
10. MacArthur, E., Towards the circular economy. *Journal of Industrial Ecology*, **2013**, 2, 23-44.
11. Hacia una economía circular: motivos económicos para una transición acelerada. https://www.ellenmacarthurfoundation.org/assets/downloads/publications/Executive_summary_SP.pdf (recuperado 20 de febrero 2019).
12. Dobbs, R.; Oppenheim, J.; Thompson, F.; Brinkman, M.; Zornes, M., Resource Revolution: Meeting the world's energy, materials, food, and water needs. *Global Institute and Sustainability & Resource Productivity Practice*, **2011**, 224.
13. Timmermans, F.; Katainen, J.; Vella, K.; Bieńkowska, E., Weg mit der Wegwerfmentalität. *Zeit Online vom*, **2015**, 28.
14. Growth Within: A Circular Economy Vision For A Competitive Europe. <https://www.mckinsey.com/business-functions/sustainability/our-insights/growth-within-a-circular-economy-vision-for-a-competitive-europe> (recuperado el 2 de mayo 2019).
15. Nachmany, M.; Fankhauser, S.; Townshend, T.; Collins, M.; Landesman, T.; Matthews, A.; Pavese, C.; Rietig, K.; Schleifer, P.; Setzer, J., The GLOBE climate legislation study: a review of climate change legislation in 66 countries. *Globe International*, **2014**, 4, 683.
16. Caballero, K., Políticas públicas sectoriales para el cambio climático en América Latina: una aproximación. *CEPAL*, **2017**, 32.
17. Fischer, C.; Lehner, M.; McKinnon, D. L., Overview of the use of landfill taxes in Europe. *ETC/SCP*, **2012**, 96.
18. Webster, K., *The circular economy: A wealth of flows*. Ellen MacArthur Foundation Publishing: **2017**, 200.

19. Daly, H. E.; Von Droste, B., *Medio ambiente y desarrollo sostenible: más allá del informe Brundtland*. Madrid, **1997**.
20. Gallopín, G. C., *Sostenibilidad y desarrollo sostenible: un enfoque sistémico*. Cepal: **2003**.
21. Sachs, J. D.; Vernis, R. V., *La era del desarrollo sostenible*. Deusto: **2015**.
22. Ayres, R. U.; Van Den Bergh, J. C.; Gowdy, J. M., Weak versus strong sustainability. **1998**.
23. Objetivos de desarrollo sostenible. <https://www.un.org/sustainabledevelopment/es/objetivos-de-desarrollo-sostenible/> (recuperado el 1 de junio de 2019).
24. Chamochin, M., El nexo entre finanzas, sostenibilidad y energía. *Boletín IEEE* **2017**, (6), 965-1004.
25. Sinchi Guerrero, J. L. Experimentación de los plásticos HDPE y PP reciclados como materia prima para la generación de mobiliario. Universidad del Azuay, **2018**.
26. Lett, L. A., Las amenazas globales, el reciclaje de residuos y el concepto de economía circular. *Revista argentina de microbiología*, **2014**, 46 (1), 1-2.
27. Morf, L. S.; Gloor, R.; Haag, O.; Haupt, M.; Skutan, S.; Di Lorenzo, F.; Böni, D., Precious metals and rare earth elements in municipal solid waste—sources and fate in a Swiss incineration plant. *Waste Management*, **2013**, 33 (3), 634-644.
28. Hutchinson, T.; Whitby, L., Heavy-metal pollution in the Sudbury mining and smelting region of Canada, I. Soil and vegetation contamination by nickel, copper, and other metals. *Environmental Conservation*, **1974**, 1 (2), 123-132.
29. Li, Z.; Ma, Z.; van der Kuijp, T. J.; Yuan, Z.; Huang, L., A review of soil heavy metal pollution from mines in China: pollution and health risk assessment. *Science of the total environment*, **2014**, 468, 843-853.
30. S. R. Schubert, E. B., J. Pollak, Trade in Commodities, Obstacles to Trade and Illegal Trade. *Belgium: European Parliament*, **2015**.
31. Reuter, M. A.; van Schaik, A.; Ballester, M., Limits of the circular economy: Fairphone modular design pushing the limits. *Metallurgy—ERZMETALL*, **2018**, 71 (2).
32. Van Schaik, A.; Reuter, M. A., Recycling indices visualizing the performance of the circular economy. *World of Metallurgy*, **2016**, 69 (4).
33. Ballester, M.; van Schaik, A.; Reuter, M., Fairphone's Report on Recyclability—Does modularity contribute to better recovery of materials, **2017**.
34. Achzet, B.; Helbig, C., How to evaluate raw material supply risks—an overview. *Resources Policy*, **2013**, 38 (4), 435-447.
35. *Documento COM (2011) 25 final, Abordar los retos de los mercados de productos básicos y de las materias primas*; Bruselas, **2011**.
36. *Documento COM (2014) 297 final, sobre la revisión de la lista de las materias primas fundamentales para la UE y la aplicación de la iniciativa de materias primas*; Bruselas, **2014**.
37. *Documento COM (2017), 490 final, relativo a la lista de 2017 de materias primas fundamentales para la UE*; Bruselas, **2017**.
38. Buchert, M.; Manhart, A.; Bleher, D.; Pingel, D., Recycling critical raw materials from waste electronic equipment. *Freiburg: Öko-Institut eV*, **2012**, 49 (0), 30-40.
39. Marconi, M.; Gregori, F.; Germani, M.; Papetti, A.; Favi, C., An approach to favor industrial symbiosis: the case of waste electrical and electronic equipment. *Procedia Manufacturing*, **2018**, 21, 502-509.

40. Widmer, R.; Oswald-Krapf, H.; Sinha-Khetriwal, D.; Schnellmann, M.; Böni, H., Global perspectives on e-waste. *Environmental impact assessment review*, **2005**, *25* (5), 436-458.
41. Mazon, M. T.; de Azevedo, A. M. M.; Pereira, N. M.; Silveira, M. A., Does environmental regulation foster the diffusion of collaborative innovations? A study on electronics waste regulation on Brazil. *Procedia-Social and Behavioral Sciences*, **2012**, *52*, 259-268.
42. Long, E.; Kokke, S.; Lundie, D.; Shaw, N.; Ijomah, W.; Kao, C.-c., Technical solutions to improve global sustainable management of waste electrical and electronic equipment (WEEE) in the EU and China. *Journal of Remanufacturing*, **2016**, *6* (1), 1.
43. Frencken, X., Geography, Planning & Environment, Radboud University Nijmegen, **2016**.
44. Kiddee, P.; Naidu, R.; Wong, M. H., Electronic waste management approaches: An overview. *Waste management*, **2013**, *33* (5), 1237-1250.
45. Li, J.; Shrivastava, P.; Gao, Z.; Zhang, H.-C., Printed circuit board recycling: a state-of-the-art survey. *IEEE transactions on electronics packaging manufacturing*, **2004**, *27* (1), 33-42.
46. Wilkinson, S.; Duffy, N.; Crowe, M., Waste from electrical and electronic equipment in Ireland: a status report. *EPA topic report*, **2001**, *5*, 68-75.
47. Stuart, J. A.; Lu, Q., A refine-or-sell decision model for a station with continuous reprocessing options in an electronics recycling center. *IEEE Transactions on Electronics Packaging Manufacturing*, **2000**, *23* (4), 321-327.
48. Doñate, R. Tarjeta de circuito impreso. Definiciones y terminología utilizada. Parte I. <https://pcbcentral.com/tarjeta-de-circuito-impreso-definiciones-y-terminologia-utilizada-parte-i> (recuperado el 15 de julio de 2019).
49. Lu, Y.; Xu, Z., Precious metals recovery from waste printed circuit boards: A review for current status and perspective. *Resources, Conservation and Recycling*, **2016**, *113*, 28-39.
50. Rocchetti, L.; Vegliò, F.; Kopacek, B.; Beolchini, F., Environmental impact assessment of hydrometallurgical processes for metal recovery from WEEE residues using a portable prototype plant. *Environmental science & technology*, **2013**, *47* (3), 1581-1588.
51. Li, H.; Eksteen, J.; Oraby, E., Hydrometallurgical recovery of metals from waste printed circuit boards (WPCBs): current status and perspectives—a review. *Resources, Conservation and Recycling*, **2018**, *139*, 122-139.
52. Wang, H.; Zhang, S.; Li, B.; Pan, D. a.; Wu, Y.; Zuo, T., Recovery of waste printed circuit boards through pyrometallurgical processing: a review. *Resources, Conservation and Recycling*, **2017**, *126*, 209-218.
53. Reuter, M.; Hudson, C.; Van Schaik, A.; Heiskanen, K.; Meskers, C.; Hagelüken, C., Metal recycling: opportunities, limits, infrastructure. *A report of the working group on the global metal flows to the international resource panel*, **2013**.
54. D'Adamo, I.; Ferella, F.; Gastaldi, M.; Maggiore, F.; Rosa, P.; Terzi, S., Towards sustainable recycling processes: Wasted printed circuit boards as a source of economic opportunities. *Resources, Conservation and Recycling*, **2019**, *149*, 455-467.
55. Hatayama, H.; Tahara, K., Criticality assessment of metals for Japan's resource strategy. *Materials Transactions*, **2015**, *56* (2), 229-235.

56. Ueberschaar, M.; Dariusch Jalalpoor, D.; Korf, N.; Rotter, V. S., Potentials and barriers for tantalum recovery from waste electric and electronic equipment. *Journal of Industrial Ecology*, **2017**, *21* (3), 700-714.
57. Morelli, V.; Maldonados, E., Usos y aplicaciones de capacitores e inductores en la ingeniería. <http://www.sistemamid.com/panel/uploads/biblioteca/1/349/1259/6572/6589/77754.pdf> (recuperado el 5 de agosto de 2019).
58. Ros, J. A.; Barrera, O., Acumuladores. Condensadores. In *Vehículos eléctricos e híbridos.*, Paraninfo, Ed. Madrid, **2017**.
59. Zheng, T.C.; Qiu, Z.X.; Shao, J.X.; Lu, G.; Yuan, J., Design and experimental analysis for quantitative glue-pouring system of aluminium electrolytic capacitor. *International Journal of Industrial and Systems Engineering*, **2019**, *32* (3), 287-303.
60. Schnitter, C.; Merker, U.; Michaelis, A.; Starck, H. In *New Niobium Based Materials for Solid Electrolytic Capacitors*, Carts Conference , Components Technology Institute INC.: **2003**, 15-20.
61. Reed, E., Characterization of tantalum polymer capacitors. *NASA Electronic Parts and Packaging Program, NEPP Task*, **2005**, *1* (5).
62. Santos, J.; Alonso-García, M., Projection of the photovoltaic waste in Spain until 2050. *Journal of cleaner production*, **2018**, *196*, 1613-1628.
63. Paiano, A., Photovoltaic waste assessment in Italy. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2015**, *41*, 99-112.
64. Padoan, F. C.; Altimari, P.; Pagnanelli, F., Recycling of end of life photovoltaic panels: A chemical prospective on process development. *Solar Energy*, **2019**, *177*, 746-761.
65. Granata, G.; Pagnanelli, F.; Moscardini, E.; Havlik, T.; Toro, L., Recycling of photovoltaic panels by physical operations. *Solar energy materials and solar cells*, **2014**, *123*, 239-248.
66. Xu, Y.; Li, J.; Tan, Q.; Peters, A. L.; Yang, C., Global status of recycling waste solar panels: A review. *Waste Management*, **2018**, *75*, 450-458.
67. Kim, Y.; Lee, J., Dissolution of ethylene vinyl acetate in crystalline silicon PV modules using ultrasonic irradiation and organic solvent. *Solar energy materials and solar cells*, **2012**, *98*, 317-322.
68. Doni, A.; Dughiero, F. In *Electrothermal heating process applied to c-Si PV recycling*, 2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, **2012**, 000757-000762.
69. Wang, T.Y.; Hsiao, J.C.; Du, C.H. In *Recycling of materials from silicon base solar cell module*, 2012 38th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, **2012**, 002355-002358.
70. Nieland, S.; Neuhaus, U.; Pfaff, T.; Rädlein, E. In *New approaches for component recycling of crystalline solar modules*, 2012 Electronics Goes Green 2012, **2012**, 1-5.
71. Tao, J.; Yu, S., Review on feasible recycling pathways and technologies of solar photovoltaic modules. *Solar energy materials and solar cells*, **2015**, *141*, 108-124.
72. Frisson, L.; Lieten, K.; Bruton, T.; Declercq, K.; Szlufcik, J.; De Moor, H.; Goris, M.; Benali, A.; Aceves, O. In *Recent improvements in industrial PV module recycling*, 16th European Photovoltaic Solar Energy Conference, **2000**.
73. Palitzsch, W.; Loser, U. *A new and intelligent de-metalization step of broken silicon cells and silicon cell production waste in the recycling procedure of crystalline*

- Si modules*, 2011 37th IEEE Photovoltaic Specialists Conference, **2011**, 003269-003270.
74. Kuroiwa, K.; Ohura, S.I.; Morisada, S.; Ohto, K.; Kawakita, H.; Matsuo, Y.; Fukuda, D., Recovery of germanium from waste solar panels using ion-exchange membrane and solvent extraction. *Minerals engineering*, **2014**, *55*, 181-185.
75. Pagnanelli, F.; Moscardini, E.; Granata, G.; Atia, T. A.; Altimari, P.; Havlik, T.; Toro, L., Physical and chemical treatment of end of life panels: an integrated automatic approach viable for different photovoltaic technologies. *Waste management*, **2017**, *59*, 422-431.
76. Hemetsberge, W.; Schmela, M., Global Market Outlook for Solar Power 2017-2021. SolarPower Europe, **2017**.
77. Morales, M. F. H., Estado actual de las celdas solares basadas en capas absorbentes de bajo costo $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, perspectivas y nuevos aportes realizados. *Elementos*, **2013**, *2* (2).
78. NREL, Best Research-Cell Efficiency Chart. *Photovoltaic Research*. <https://www.nrel.gov/pv/cell-efficiency.html> (recuperado el 22 de enero de 2019).
79. STARCELL: Advances strategies for substitution of critical raw materials in photovoltaics. <http://www.starcell.eu/> (recuperado el 1 de octubre de 2019).
80. Strategic Energy Technology (SET) Plan. Annex I: Research and Innovation Actions. <https://ec.europa.eu/research/energy/index.cfm?pg=policy&policyname=set> (recuperado el 23 de mayo de 2019).
81. *Communication from the Commission to the European Parliament, The Council, The European Economic and Social Committee and The Committee of the Regions: On the review of the list of CRMs for the EU and the implementation of the Raw Materials Initiative (COM (2014) 297)*; **2014**.

CAPÍTULO 2:

**RECUPERACIÓN DE TÁNTALO A PARTIR DE CONDENSADORES
ELECTROLÍTICOS**

INTRODUCCIÓN

EL ELEMENTO QUÍMICO TÁNTALO

El tántalo es un metal de color gris azulado que fue descubierto en 1802 por el químico sueco Anders Gustaf Ekeberg. Es el metal natural más pesado del grupo 5 del Sistema Periódico, y se caracteriza por ser muy duro, tenaz, dúctil y maleable. Además es muy resistente a la acción de todos los ácidos, excepto a la del fluorhídrico y a la de los álcalis en frío. Su oxidación a Ta(V) se produce calentando en atmósfera de oxígeno, y así el tántalo adquiere una tonalidad amarilla, seguida de una azulada y finalmente blanca correspondiente al óxido de tántalo(V), Ta₂O₅.¹ Algunas de sus propiedades físicas se recogen en la siguiente **Tabla 2.1**

Tabla 2.1. Propiedades físicas del tántalo.²⁻³

Propiedad física	Valor
Punto de fusión	2980 °C
Punto de ebullición	5534 °C
Entalpía de fusión	24.7 kJ·mol ⁻¹
Entalpía de vaporización	758.2 kJ·mol ⁻¹
Entalpía de atomización	782 kJ·mol ⁻¹
Densidad (20 °C)	16.65 g·cm ⁻³
Resistividad eléctrica	124 Ω·m
Conductividad térmica	0.575 W·cm ⁻¹ ·K ⁻¹
Constante dieléctrica	27

El tántalo se encuentra en la naturaleza conjuntamente con Ni, Fe, Mn y Nb ((Fe, Mn)(Nb, Ta)₂O₆). Este tipo de minerales se denominan columbita-tantalita, más conocido como Coltán, minerales donde la tantalita (tantalato de hierro y manganeso) se constituye como la principal fuente de tántalo. Sin embargo, su abundancia en la corteza terrestre es de tan solo 1 ppm (partes por millón).⁴⁻⁵ Otra fuente no primaria de tántalo la constituyen las escorias resultantes en la metalurgia del estaño que contienen hasta un 15% de Ta₂O₅. Estas escorias se mezclan con aditivos (Fe₂O₃ y CaO) para su reducción en un horno de arco eléctrico con coque, de esta forma, se obtiene una aleación de todos los elementos excepto de los óxidos de niobio y tántalo que quedan concentrados en la escoria.²

EXTRACCIÓN DE TÁNTALO DEL COLTÁN

Como se ha mencionado anteriormente, el Coltán, $(\text{Fe, Mn})(\text{Nb, Ta})_2\text{O}_6$, es el mineral más abundante en tántalo y niobio, encontrándose Ta_2O_5 en proporciones que varían desde un 5% hasta un 84%. La separación química de estos metales, tántalo y niobio, resulta complicada debido a las similitudes químicas que presentan y a su resistencia a ataques químicos.⁶ El primero de los procesos descritos para su separación data de 1866, cuando Jean Charles Galissard de Marignac describió un proceso de cristalización fraccionada de $\text{K}_2[\text{TaF}_7]$ en disoluciones de ácido clorhídrico diluidas. De esta forma, se aprovechaba la diferencia de solubilidad con el compuesto de niobio, $\text{K}_2[\text{NbOF}_5]\cdot\text{H}_2\text{O}$. Desde entonces se han desarrollado otros métodos de separación de tántalo y niobio, basados en su mayoría en el uso de disolventes halogenados. Algunos de estos métodos son su tratamiento con compuestos clorados a alta temperatura, ya que el compuesto de tántalo tiende a concentrarse en el condensado dejando la fase vapor enriquecida en niobio; o bien, la separación de tántalo mediante su disolución en compuestos fluorados.⁷ También es posible su extracción con disolventes como octanol, DEHPA (ácido di-(2etilhexil) fosfórico), metil isobutil cetona, TBP (tri-butil-fosfato), ciclohexaxona o Alamina 336 (trioctil-decil-amina). No obstante, sigue siendo necesario un posterior proceso de purificación habitualmente, mediante cromatografía de intercambio iónico.⁸⁻¹¹

Una de las principales problemáticas en la extracción de tántalo, no es sólo su separación del niobio, sino también a los problemas geopolíticos vinculados a muchas de sus minas. Este problema ocurre principalmente en la República Democrática del Congo (RDC), donde se encuentran las mayores reservas de Coltán (**Figura 2.1**).

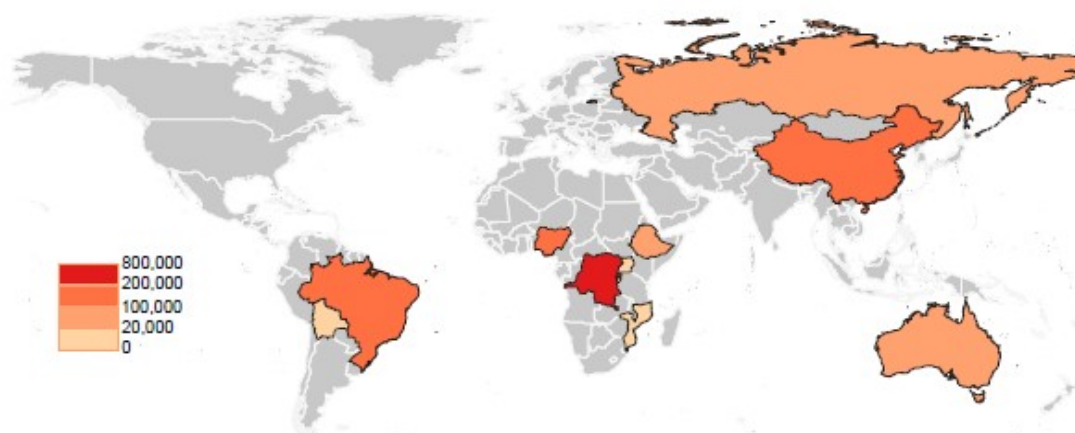


Figura 2.1. Producción mundial de tántalo.¹²

España también posee en Ourense, la que se ha convertido en una de las pocas minas de Coltán en Europa, y cuya explotación se ha iniciado hace pocos años. Al Coltán se le denomina “oro negro” por sus propiedades de conducción eléctrica y alta resistencia a la corrosión química. Gracias a estas propiedades, se ha convertido en un metal fundamental en el campo de la electrónica, las telecomunicaciones o en la industria aeroespacial y biomédica. El Coltán obtenido de esta mina se denomina *conflict-free* debido a que se respetan los derechos laborales de los trabajadores durante su extracción, hecho que no sucede en el resto de minas, como en la RDC.¹³ Es aquí donde se ha establecido un mercado ilegal de tántalo debido a su gran demanda, con el que más de 120 grupos armados se lucran de la extracción ilegal de Coltán para comprar armas.^{2, 14} El Coltán es, por tanto, un mineral de *sangre* ya que la extracción de un kilo de este mineral, cuesta la vida a dos personas en el Congo. El Fondo de las Naciones Unidas para la Infancia (UNICEF) denunció el hecho de que 40.000 menores estén trabajando en estas minas durante 14 horas al día en condiciones inhumanas. El punto clave para la comercialización de este Coltán es Ruanda, principal productor de Coltán del mundo y que, sin embargo, no tiene reservas de este metal.¹⁵ Otros países como Reino Unido, Japón y Francia no procesan directamente el Coltán, pero sí que están involucrados indirectamente ya que son consumidores de dicho metal en sus diferentes aplicaciones.¹⁶

Una posible solución a dicha problemática, sería el reciclaje del tántalo para minimizar la demanda de Coltán y con ello, su mercado ilegal. El tántalo, junto con otros metales como el indio o el niobio, tienen un porcentaje de reciclado menor al 1%, aún siendo considerados materiales críticos según la Comisión Europea.¹⁷ El reciclaje de tántalo produciría un ahorro de recursos y energía, promoviendo una economía circular.¹⁸ Además está el aspecto económico, ya que su precio llegó a alcanzar los 590 €/kg a finales del año 2000 (**Figura 2.2**), superando el valor de la plata; si bien es cierto que su precio ha ido fluctuando a lo largo de los años.¹⁹⁻²¹

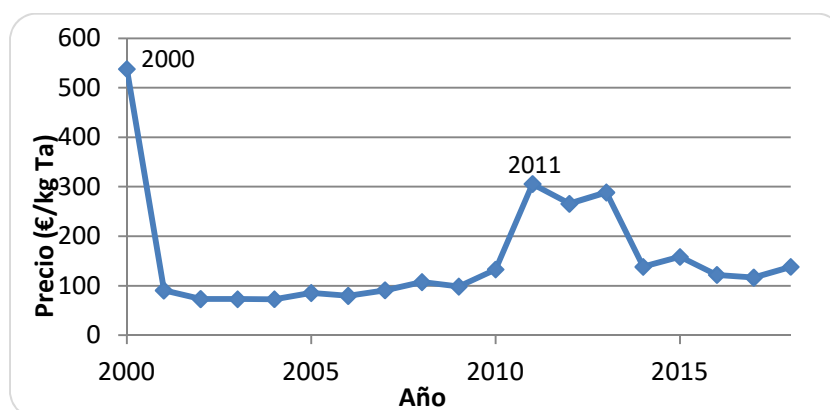


Figura 2.2. Evolución del precio (euros/kg) del tántalo a lo largo de los años.²⁰

En el año 2000 se produjo la crisis denominada “La fiebre del Coltán” debida a la especulación de la escasez del metal y a una sobrevaloración del mercado tecnológico, ocasionando el aumento de su precio. Este hecho, fomentó la apertura de nuevas minas, por lo que subió la oferta de tántalo y en consecuencia, tras la estabilización del mercado, su precio bajo drásticamente en 2001. En el año 2011, se produjo una subida del precio del tántalo, año en el que la OCDE (Organización para la Cooperación y el Desarrollo Económico) elaboró un documento en el que se exigía a los países productores de tántalo tener un soporte de legalidad en la extracción de sus minas.²²

APLICACIONES DEL TÁNTALO

La demanda de tántalo ha aumentado constantemente durante las últimas dos décadas, debido a su importancia en la producción de materiales industriales, productos tecnológicos y súper aleaciones.²³ Así, es un metal que se puede encontrar en aleaciones de altos puntos de fusión, en instrumentos médicos, implantes ortopédicos, o en hornos de vacío, entre otros. Sin embargo, su principal aplicación se encuentra en el campo de la electrónica, y en particular en la fabricación de condensadores electrolíticos (**Figura 2.3**). Esto es gracias a su gran capacidad para almacenar y liberar carga eléctrica, lo que lo convierte en un elemento óptimo para la fabricación de condensadores de pequeño tamaño.²³⁻²⁴

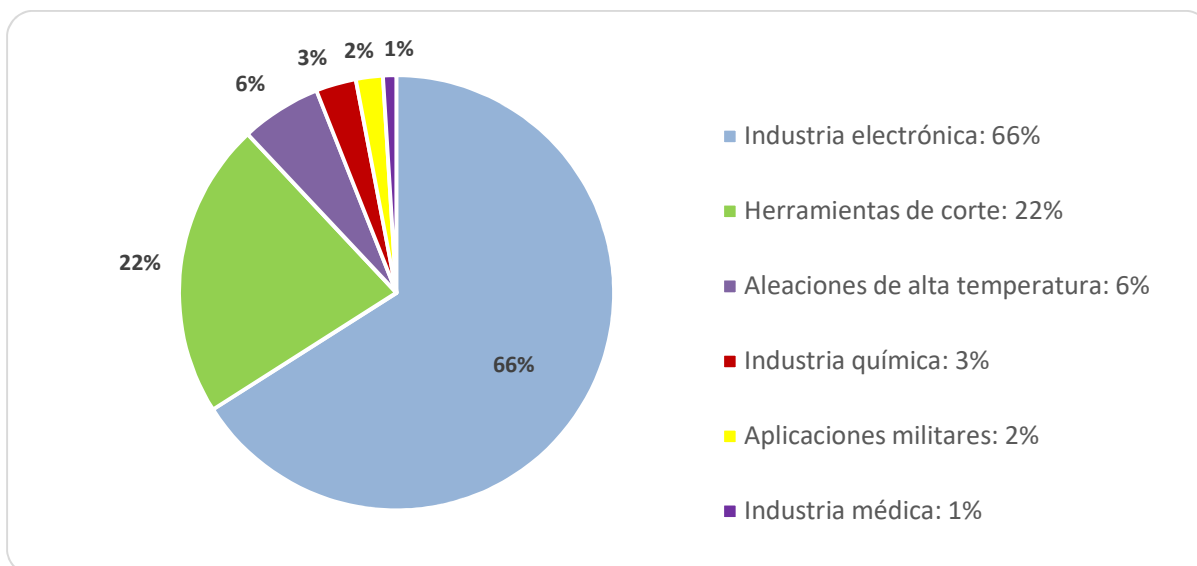


Figura 2.3. Principales aplicaciones del tántalo.

CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS

Un condensador básico está formado por dos placas metálicas conductoras de la electricidad, enfrentadas y separadas entre sí por un dieléctrico (material no conductor de la electricidad) (**Figura 2.4**). En el caso de un condensador electrolítico, se utiliza como conductor entre dieléctrico y electrodo, un electrolito.²⁵ Electrolito es toda sustancia que posee iones libres, capaz de transportar la corriente eléctrica, bien en forma de sólido fundido o presente en una disolución.²⁶ El funcionamiento de ambos condensadores, con o sin electrolito, se basa en la aplicación de una diferencia de potencial, y así las placas adquieren carga eléctrica.²⁷

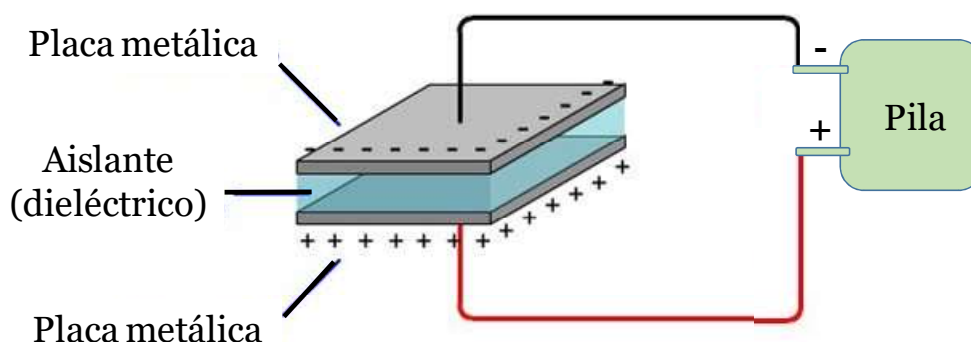


Figura 2.4. Estructura de un condensador.²⁸

La capacidad del condensador para almacenar energía es directamente proporcional al área de sus placas e inversamente proporcional a la distancia que las separa. En un condensador electrolítico ideal, el cátodo es el mismo metal que el ánodo para tener el mínimo potencial. Asimismo, el electrolito tiene que ser compatible con estos metales, y el material espaciador debe poseer bajo coeficiente de resistencia. En lo que se refiere al dieléctrico debe estar compuesto por una capa de óxido formada por el metal del ánodo, y el material sellante debe ser aislante, para impedir la entrada de impurezas, pero permitiendo una ligera transmisión de vapor de agua para evitar explosiones.²⁷

Los primeros condensadores estaban formados por un ánodo de aluminio, como componente principal y su óxido como material dieléctrico. Sin embargo, con los años se utilizó un ánodo de tántalo y óxido de tántalo como dieléctrico, como alternativa (**Figura 2.5**). De esta forma, se alarga su vida útil y se disminuye el tamaño de los condensadores. Estos beneficios se deben a la estabilidad tanto del tántalo, como de su óxido y a la elevada constante dieléctrica, siendo 27 para el óxido de tántalo, en comparación al valor de 6 del óxido de aluminio.²⁹

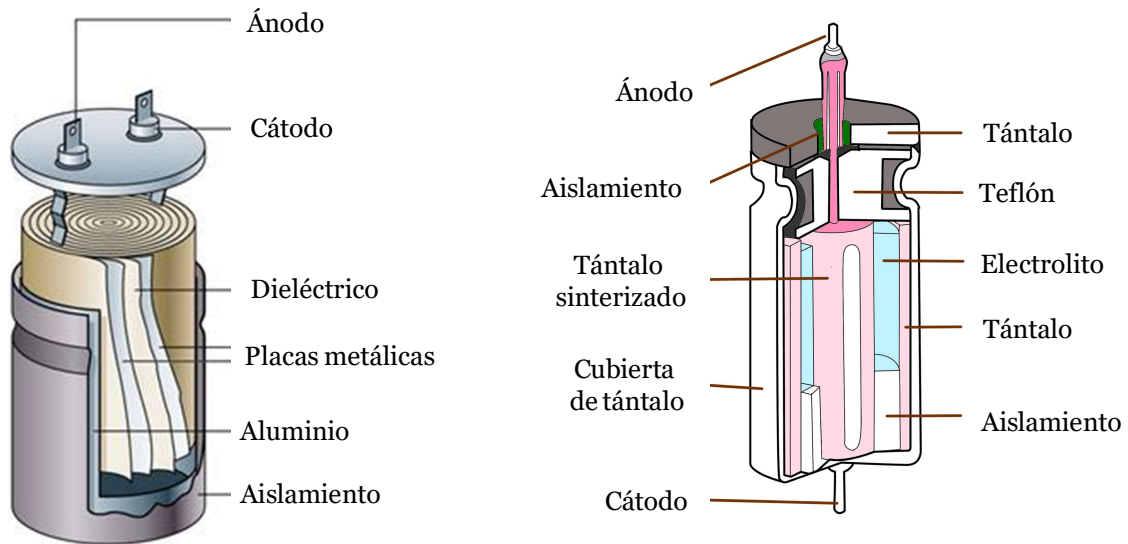


Figura 2.5. Condensadores electrolíticos de aluminio (izq.) y de tantalio (dcha.)

Inicialmente los condensadores electrolíticos se fabricaban utilizando un electrolito líquido, pero presentaban una serie de desventajas como mayor tamaño, posible fuga de electrolito y elevados coeficientes de temperatura de capacitancia. Estas limitaciones se solventaron reemplazando el electrolito líquido por un semiconductor sólido de MnO_2 .³⁰ Aunque los electrolitos sólidos pueden soportar menores voltajes y su capacidad de recuperación no es tan buena como la de los electrolitos líquidos, se obtienen ventajas en términos de menor dependencia de la temperatura y de la frecuencia, y principalmente la estanqueidad.^{25, 31}

Durante la fabricación de los núcleos de los condensadores electrolíticos, se realizan una serie de procesos físicos y químicos sobre el metal tantalio. El polvo de tantalio se comprime en pastillas y se sinteriza a vacío a temperaturas superiores a $1300\text{ }^\circ\text{C}$, para la obtención de un material compacto y poroso.³² Estas pastillas se someten a un proceso de oxidación para formar una película de óxido de tantalio (Ta_2O_5) en la superficie, adquiriendo primero color amarillo, luego azulado y finalmente blanco correspondiente al óxido.¹⁻² Las distintas tonalidades se deben al grosor de la capa de óxido formado, ya que cuando el grosor es del orden de la longitud de la onda de la luz visible, se observan coloraciones debido a las interferencias.³³ Esta capa actúa de material dieléctrico, debido a que es un excelente aislante eléctrico. Finalmente, se deposita el electrolito, una capa de MnO_2 sobre la capa de Ta_2O_5 , mediante pirolisis de nitrato de manganeso y se fabrica un terminal con hilo de tantalio.²

ESTRUCTURA DE LOS CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS DE TÁNTALO

La estructura generalizada de un condensador electrolítico consiste en un cátodo de revestimiento poroso y un óxido metálico, dispuestos en cada una de las dos placas conductoras de la electricidad. Asimismo, se sitúa un ánodo entre el revestimiento poroso y las placas conductoras, y un electrolito en contacto con el revestimiento poroso y el ánodo.³⁴ En el caso de los condensadores electrolíticos de tántalo, se utiliza plata metálica como cátodo, el tántalo actúa como ánodo, el electrolito es dióxido de manganeso y el material dieléctrico, óxido de tántalo(V) quedando la siguiente configuración final:



Los condensadores electrolíticos de tántalo están formados por tres componentes principales:

- La resina exterior
- El núcleo de tántalo
- Los terminales metálicos

Éstos últimos conectan el componente con la placa electrónica.³⁵⁻³⁶ La resina exterior está compuesta por sílice, resina epoxi, resina fenólica de novolaca (fenol-formaldehído) y retardantes de llama.³⁷⁻³⁸ En el interior se encuentran los núcleos sinterizados, que contienen un 90% de tántalo de alta pureza, y los terminales están formados por metales como el níquel, cobre o hierro.³⁹ La configuración final de los condensadores se muestra en la **Figura 2.6**.

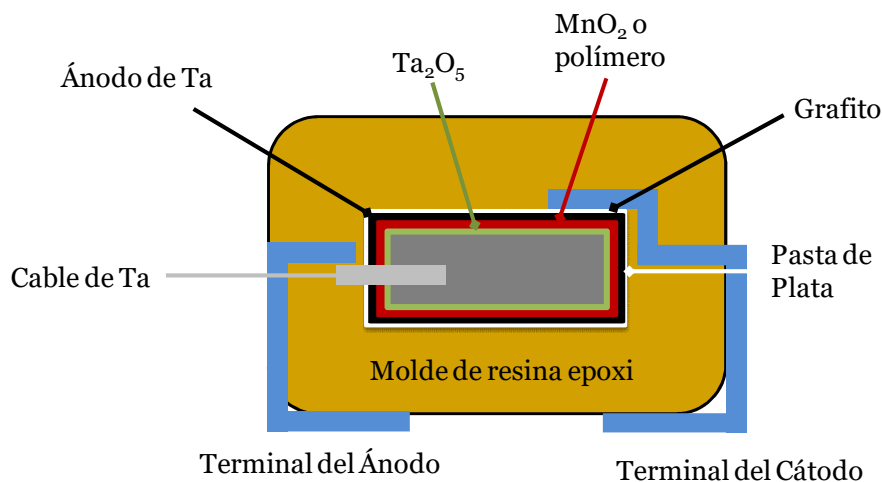


Figura 2.6. Estructura de un condensador electrolítico de tántalo.⁴⁰

RECUPERACIÓN DE TÁNTALO A PARTIR DE CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS

El primer paso en el reciclaje del tántalo es la extracción de los condensadores electrolíticos de las placas de circuito impreso. Los componentes se separan mediante tratamiento con una disolución de ácido clorhídrico conteniendo iones Sn(IV). Así se produce la disolución de las soldaduras compuestas por aleaciones de estaño, y de esta forma se liberan los componentes de la placa.⁴¹ Los componentes también se pueden separar de las placas mediante trituración en molino de martillos, de rodillos o de mandíbulas, entre otros; y una posterior separación electrostática obteniendo una fracción metálica y otra no metálica.⁴²

La recuperación de tántalo de los condensadores electrolíticos ha sido estudiada por varios autores cuyos métodos difieren de unos a otros, pero que generalmente dividen el proceso en tres pasos principales centrados en la resina, los terminales y el tántalo de los núcleos (**Figura 2.7**).



Figura 2.7. Resina, terminales metálicos y núcleos de tántalo de condensadores.^{5, 43}

❖ SEPARACIÓN DE LA RESINA

Una vez obtenidos los condensadores de las placas electrónicas, el punto de partida en el reciclaje de tántalo es la separación de la resina, que supone la carcasa de los núcleos; y que está compuesta principalmente de SiO_2 . La resina se puede descomponer mediante tratamiento con hidróxido de sodio a $530\text{ }^\circ\text{C}$, de esta forma, una vez enfriado el condensador a temperatura ambiente, se filtra y se lava con agua obteniendo el núcleo de tántalo.³⁷ Otro método alternativo consiste en la oxidación de la resina a $877\text{ }^\circ\text{C}$, lo que produce la pulverización de la carcasa que es fácilmente separable del núcleo de tántalo mediante tamizado y lavado con agua destilada.^{39, 44-45} La separación también

se consigue mediante pirólisis a vacío a 425 °C y 50 Pa, o utilizando argón o nitrógeno gas para evitar la formación de gases halogenados. Posteriormente se realiza un tamizado y lavado con agua, para la obtención del núcleo de tántalo sin carcasa.^{40, 46-47}

Otro método consiste en la separación de la resina mediante la utilización de los disolventes N-metil-2-pirrolidona y bencilamina, mediante tratamiento solvotérmico utilizando fosfato de potasio como catalizador. El proceso se lleva a cabo en un horno eléctrico a 300 °C, produciéndose fraccionamiento entre la resina polimérica y el núcleo de tántalo.⁴⁷ Una variante de estos métodos consiste en la disolución de la carcasa utilizando líquidos iónicos basados en cloruro de aluminio(III), mediante este proceso, tanto la carcasa externa como los terminales se disuelven, obteniendo el núcleo de tántalo intacto.⁴⁸

Finalmente, destaca un proceso en el que la carcasa se separa por procesos físicos, mediante fragmentación con un mortero de hierro fundido y posterior separación por flotabilidad, debido a la diferente densidad de las carcasas y los núcleos de tántalo.^{5, 43}

❖ EXTRACCIÓN DE LOS TERMINALES

Los procesos de gasificación, oxidación, pirólisis y tratamiento químico que pulverizan la resina, producen también que parte de los terminales metálicos pierdan su unión con el condensador electrolítico, facilitando su posterior separación.^{5, 37, 39-40, 43-47, 49}

Se realiza una molienda para conseguir la completa separación de los terminales y núcleos, en la que los núcleos de tántalo se pulverizan pero los terminales conservan su forma original debido a su ductilidad metálica.^{39, 44-45} Esta propiedad, junto con su magnetismo son dos propiedades vitales en proceso de separación, ya que los terminales metálicos están formados principalmente por níquel y hierro, lo que permite su separación del núcleo de tántalo pulverizado mediante un imán (separación magnética).^{5, 43, 46} En el caso de los terminales formados por cobre, que no son atraídos por un imán, se realiza una tamización para separarlos del núcleo de tántalo pulverizado.^{39, 44-45}

Si se recurre a la separación con líquidos iónicos, los terminales se encuentran disueltos, haciendo muy sencilla la obtención del núcleo de tántalo. A su vez, este método permite la recuperación de la plata y el estaño presentes en la disolución, mediante un proceso electroquímico.⁴⁸

❖ OBTENCIÓN DE TÁNTALO

El tántalo obtenido tras la extracción de la resina y de los terminales, se encuentra en forma de polvo, pero puede contener ciertas impurezas provenientes del resto de componentes de los condensadores. Mediante un tratamiento con ácido nítrico y agua destilada se eliminan las impurezas metálicas, y por calcinación a 1000 °C se elimina el agua y el carbón; obteniéndose finalmente un polvo de óxido de tántalo (Ta_2O_5) puro.^{39, 44-45} La purificación de tántalo también se puede realizar mediante extracción con disolventes orgánicos utilizando TBP (tributil fosfato), Alamine 336 y metil-isobutilcetona en keroseno; o reextracción del tántalo de la fase orgánica mediante ácido nítrico, precipitación y calcinación para obtener finalmente el Ta_2O_5 .⁴⁶ El polvo de óxido de tántalo obtenido se reduce con vapor de magnesio a 1000 °C, en un reactor cerrado. El tántalo resultante contiene impurezas de magnesio y óxido de magnesio, por lo que se requiere un proceso de purificación con ácido clorhídrico y ácido acético. Finalmente, mediante un lavado con agua destilada, alcohol y acetona, se obtiene el tántalo purificado.^{39, 44-45}

En el proceso en el que el núcleo de tántalo se ha recuperado intacto, se produce su molienda en un mortero de hierro fundido y el polvo se purifica con ácido cítrico disolviendo el óxido de manganeso y finalmente, recuperando el tántalo puro en polvo.^{5, 43}

OBJETIVOS

Con base en todos estos estudios, en esta investigación se han fijado una serie de objetivos que se recogen a continuación:

- Obtener tántalo metal a partir de los condensadores electrolíticos.
- Alcanzar una pureza de más del 99%.
- Utilizar reactivos químicos comunes y económicos.
- No alterar la forma del tántalo durante el proceso.
- Desarrollar un proceso factible de ser escalado.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

ANÁLISIS DE LOS CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS

Los condensadores electrolíticos de tántalo con los que se trabajó son del tipo SMD (Surface Mounting Device), es decir, se colocan directamente sobre la superficie de las placas electrónicas.⁵⁰ Los condensadores se recuperaron de las placas electrónicas de circuito impreso durante su reciclaje mediante desmontaje manual y, así se identificaron cuatro tamaños diferentes de condensadores electrolíticos de tántalo (**Figura 2.8**).

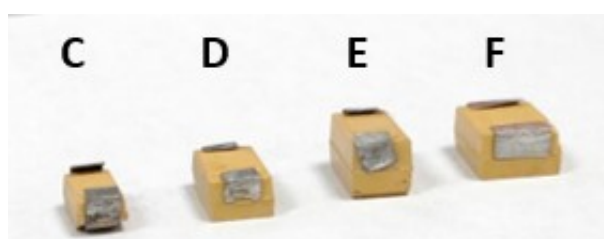


Figura 2.8. Condensadores electrolíticos de tántalo de distintos tamaños.

La nomenclatura establecida para diferenciar el tipo de condensador con base en sus dimensiones (**Tabla 2.2**) es de tipo C, D, E y un cuarto tamaño no clasificado que se le asignó la notación F.⁵¹

Tabla 2.2. Clasificación de los condensadores.

Tipo	Longitud (mm)	Anchura (mm)	Altura (mm)
C	6.0 ± 0.3	3.2 ± 0.3	2.5 ± 0.3
D	7.3 ± 0.3	4.3 ± 0.3	2.8 ± 0.3
E	7.3 ± 0.3	4.3 ± 0.3	4.0 ± 0.3
F	7.3 ± 0.3	6.0 ± 0.3	3.8 ± 0.3

Para maximizar la recuperación de tántalo se realizó un análisis exhaustivo de los tres componentes principales (la carcasa externa, los terminales metálicos y los núcleos de tántalo).⁴⁰ Este análisis también permitiría establecer la naturaleza de las impurezas presentes en estos componentes, y así se podría no sólo optimizar el proceso de reciclado, sino también identificar las partes que contienen tántalo.

❖ ANÁLISIS DE LA CARCASA

Los cuatro tipos de condensadores fueron sometidos al análisis de sus respectivas carcadas mediante Fluorescencia de Rayos X (XRF), observándose una gran variación de composición de un tipo a otro de condensador electrolítico (**Tabla 2.3**). Sin embargo, esta técnica presenta una limitación puesto que cuantifica los elementos con número atómico mayor a 13 y no identifica su estado de oxidación; por ello se trata de un análisis orientativo.

Tabla 2.3. Análisis por XRF de la carcasa de los distintos condensadores electrolíticos.

XRF (%)	Tipo C	Tipo D	Tipo E	Tipo F
Antimonio	30.20	29.01	36.93	32.56
Plata	19.66	26.80	16.41	20.63
Bromo	19.62	16.28	18.72	18.37
Hierro	14.73	12.70	14.45	15.04
Titanio	12.60	12.29	12.96	12.88
Plomo	0.15	0.08	0.10	0.14
Cobre	2.05	2.75	0.24	0.26
Níquel	0.28	0.01	0.03	0.05
Zinc	0.71	0.08	0.16	0.07

Con base en estos resultados, y a las limitaciones de la técnica, se realizó un segundo análisis por espectroscopia infrarroja (IR) de los cuatro tipos de condensadores (**Figura 2.9**).

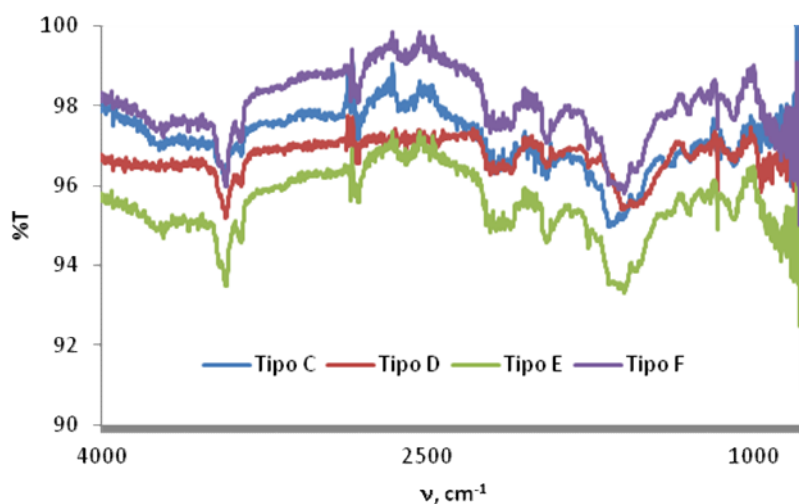


Figura 2.9. Espectro de IR de los distintos tipos de condensadores (C, D, E y F).

Tal y como se puede observar en la **Figura 2.9**, se dan tres bandas principales:

- ✚ 2900 cm^{-1} : asociada a enlaces $\text{Csp}^3\text{-H}$.
- ✚ 1646 cm^{-1} : correspondiente al enlace carbonilo, C=O .
- ✚ 1097 cm^{-1} : relacionada al grupo epoxi (C-O).

La presencia de estas tres bandas es coherente con la presencia de una resina epoxi, la cual es muy similar en todos los casos. Esta resina no pudo identificarse por medio de XRF ya que detecta elementos de mayor peso atómico.

❖ ANÁLISIS DE LOS TERMINALES

Una vez caracterizada la carcasa, se procedió al análisis de los terminales metálicos, de nuevo por XRF. En esta ocasión se observó que la clasificación anterior no sólo se debe al diferente tamaño de los núcleos, sino también respondía a términos de composición, ya que había variaciones tanto en los elementos químicos presentes, como en la proporción de los mismos (**Tabla 2.4**).

Tabla 2.4. Análisis por XRF de los terminales de los condensadores electrolíticos

XRF (%)	Tipo C	Tipo D	Tipo E	Tipo F
Cobre	1.79	59.79	6.11	56.70
Estaño	21.28	13.25	28.10	5.66
Níquel	14.89	12.83	14.56	24.36
Plomo	17.10	4.03	13.07	0.06
Hierro	44.94	-	38.13	-
Zinc	-	10.10	0.03	13.22

Este hecho es especialmente importante en el caso de la presencia o no de hierro, ya que dado que algunos terminales carecen de este metal, no serán atraídos por un imán; lo que descarta la separación magnética como método de separación de los terminales metálicos.

❖ ANÁLISIS DE LOS NÚCLEOS

Una vez analizados los terminales y la carcasa, y viendo que no se daba presencia de tántalo en ninguno de ellos, todos los esfuerzos se centraron en los núcleos.

Éstos se extrajeron de los condensadores intactos, mediante fragmentación de la carcasa y separación de los terminales metálicos, mediante un proceso manual con la ayuda de un martillo.

En los núcleos se observó una capa gris superficial que se atribuyó al óxido de manganeso(IV), y ciertos vestigios de distintos colores vivos.^{2, 30} En los condensadores de tipo C, D y E, se obtuvo el núcleo de tántalo como una única pieza, sin embargo, en el condensador tipo F, se observó que el núcleo estaba formado por delgadas láminas unidas (**Figura 2.10**).

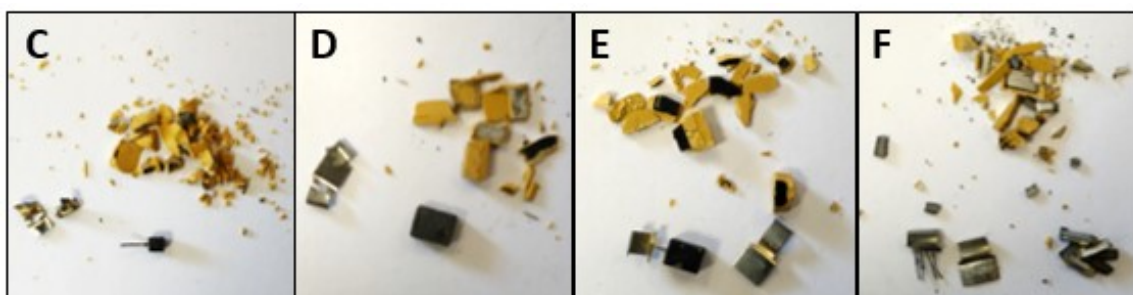


Figura 2.10. Fragmentación de los distintos condensadores electrolíticos de distintos tamaños

Los núcleos recuperados se fragmentaron con el martillo aplicando más fuerza sin llegar a pulverizarlos (**Figura 2.11**), y así poder analizar tanto la superficie externa como el interior de los núcleos.

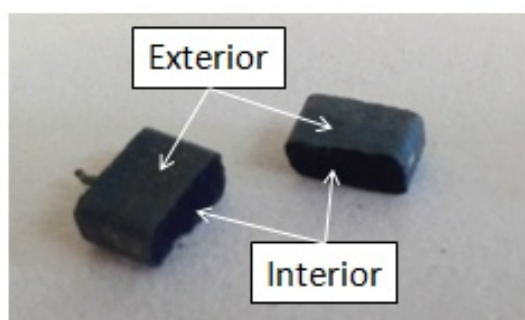


Figura 2.11. Zona exterior y zona interior de un núcleo de tántalo fragmentado por la mitad.

Una vez se habían fragmentado, se analizaron los núcleos de tántalo de los cuatro tipos de condensadores, tanto en su superficie como el interior mediante XRF, cuyos resultados se muestran en la **Figura 2.12**.

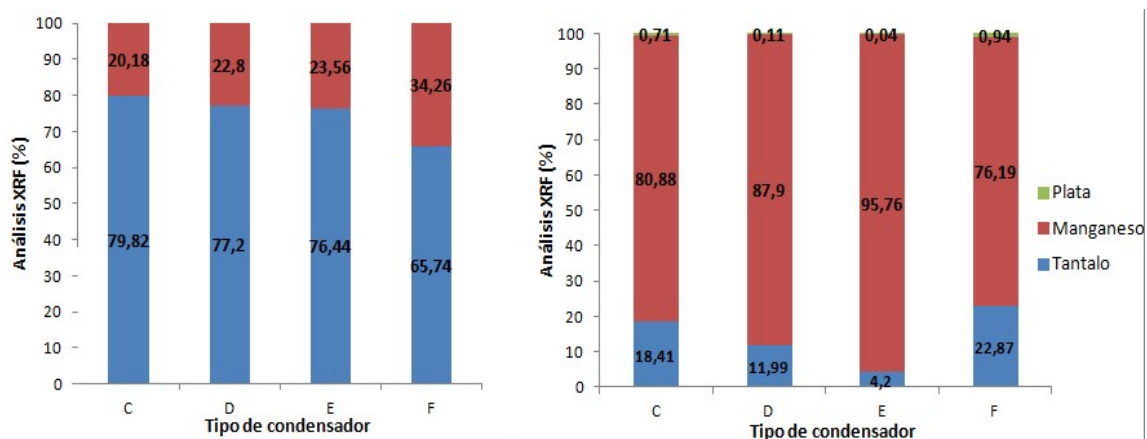


Figura 2.12. Análisis por XRF de los núcleos de tantalio en las zonas interior (izq.) y exterior (dcha.)

Según los resultados representados en la **Figura 2.12**, se pudo observar que la composición de los cuatro tipos de condensadores era muy similar. En todos los casos, el componente mayoritario es el tantalio en la zona interior, y el manganeso en la zona exterior o superficial del núcleo.

❖ CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES

Una vez realizado el análisis inicial de los condensadores de tantalio, se realizó una cuantificación en peso de sus componentes (carcasa, terminal y tantalio) para cada tipo de condensador (C, D, E y F) (**Tabla 2.5**).

Tabla 2.5. Composición de los componentes de los condensadores electrolíticos.

Composición (%)	Tipo C	Tipo D	Tipo E	Tipo F
Carcasa exterior	64.3	33.6	45.8	54.6
Terminal metálico	17.0	10.1	10.3	10.7
Núcleo de tantalio	18.7	56.3	43.9	34.7

Con base en estos resultados, se puede observar como la composición en peso varía de un tipo de condensador a otro. Así, mientras para los condensadores tipo C y F, el componente mayoritario es la carcasa; en los condensadores tipo D, el núcleo de tantalio predomina sobre el resto, y en el tipo E la proporción de carcasa externa y núcleo de tantalio es muy similar.

Sin embargo, y a pesar de estas diferencias en la importancia en peso del núcleo, en la estructura final del condensador; según se había observado en la **Figura 2.12**, todos eran muy similares en cuanto a su composición en Ta y Mn. Dado que el objetivo era la recuperación de tántalo que se encontraba únicamente en el núcleo de los condensadores, se decidió trabajar conjuntamente con los cuatro tipos de condensadores (C, D, E y F).

RECUPERACIÓN DE LOS NÚCLEOS DE TÁNTALO

Una vez se determinó que todo el tántalo presente se encontraba en los núcleos, se plantearon diferentes estrategias para el reciclado de los condensadores electrolíticos. Estrategias que fueron desde la aplicación de procesos físicos (molienda y fundición), hasta procesos químicos utilizando disolventes.

❖ PROCESOS FÍSICOS

Como se ha mencionado, los procesos físicos realizados sobre los condensadores de tántalo fueron la molienda y la fundición.

✚ Molienda de los condensadores

En el análisis de los condensadores anteriormente realizado, los diferentes núcleos de tántalo se obtuvieron mediante un martillo para separarlos de la carcasa y los terminales mediante fragmentación. No obstante, para mayores cantidades de condensadores, y en alas de un escalado de este proceso a un nivel más industrial, se recurrió a un molino de bolas. La molienda de grandes cantidades, 2 kg, produjo la pulverización parcial de los condensadores sin separación de los componentes principales, como se muestra en la **Figura 2.13** obteniéndose un 25% de polvo y 75% de condensadores fragmentados.

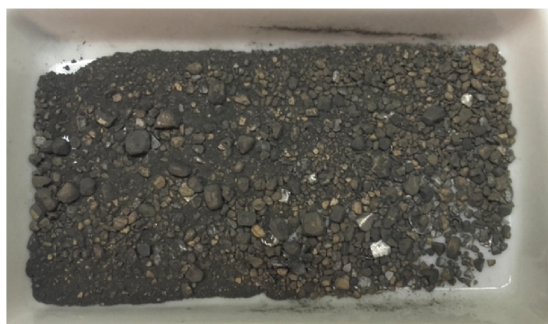


Figura 2.13. Resultado de la molienda de condensadores enteros.

Tal y como se observa en la **Figura 2.13**, parte de las carcacas y de los núcleos quedaron parcialmente pulverizados, en lugar de fracturarse las carcacas y obtener los núcleos intactos como se buscaba. Por lo tanto, se molió la muestra durante mayor tiempo hasta obtener únicamente polvo.

Para conseguir la separación del tántalo del resto de componentes, se utilizaron diferentes reactivos con el objetivo de solubilizar el resto de compuestos. Así, mientras que el polvo inicialmente obtenido poseía una pureza del 31.60% en tántalo, tras el uso de diferentes disolventes se mejoró ligeramente su pureza. El tratamiento con H_2O_2 , HNO_3 , HCl o H_2SO_4 , proporcionó tántalo de pureza 50.84%, 58.24, 59.65% y 64.92%, respectivamente. Ya que cada tratamiento parecía ser efectivo con diferentes impurezas, se trató el polvo con todos los disolventes mencionados sucesivamente, con lo que se consiguió un 87.29% de pureza en tántalo.

Fundición de los condensadores

Mediante el proceso anterior de molienda, la pureza conseguida de tántalo era inferior al 90%, insuficiente para hablar de un reciclado adecuado, por lo que se decidió realizar la separación de los componentes mediante otro método físico, la fundición de los condensadores a 1000 °C.

El objetivo era separar el tántalo por su alta temperatura de fusión, sin llegar a mezclar todos los componentes de los condensadores, para ello se recurrió a un horno de fundición. Adicionalmente, se utilizó borax (borato de sodio, $Na_2B_4O_7 \cdot 10H_2O$) para eliminar los compuestos orgánicos de los metálicos,⁵² manteniendo el tántalo intacto. Con el objetivo de comprobar la bondad de la pulverización previa, se realizaron dos ensayos: partiendo de los condensadores enteros, y de los condensadores pulverizados con el molino comentados en el apartado anterior. Tras este proceso térmico se obtuvieron dos fracciones diferentes, una pieza de escoria formada por el borax y unas piezas metálicas (**Figura 2.14**).



Figura 2.14. Escoria y aleación metálica de la fundición de los condensadores enteros (izq.) y pulverizados (dcha.).

El análisis mediante XRF de las distintas fracciones reveló que el tántalo se encontraba en una proporción del 55%, únicamente en las piezas de la escoria. Sin embargo, el tántalo contenía impurezas tanto de metales, componentes de la carcasa, como del borax. Además, este estudio reveló que el tratamiento previo de molienda no proporcionaba una mejora significativa respecto a la pureza del tántalo o a una mejor separación de los componentes.

Otro factor a tener en cuenta fue la posibilidad de que el tántalo hubiese cambiado de estado de oxidación, puesto que el tratamiento térmico de tántalo en presencia de oxígeno podría producir la oxidación de tántalo a óxido de tántalo(V). Esto supondría el uso de reactivos más peligrosos y condiciones de reacción más extremas, como por ejemplo, magnesio en estado vapor para su posterior reducción.^{1, 39, 44-45}

Con base a los resultados obtenidos y a estos factores, se planteó la estrategia de separar el tántalo mediante fraccionamiento de los distintos componentes sin llegar a una mezcla de composición excesivamente variada, y manteniendo el tántalo en estado de oxidación cero. Así, se optó por realizar esta separación mediante tratamiento de los condensadores electrolíticos desde un enfoque químico.

❖ PROCESOS QUÍMICOS

Con el uso de un proceso químico se pretendía disolver la carcasa de resina epoxi, los terminales metálicos, y la capa de óxido de manganeso, recuperando los núcleos de tántalo intactos para su posterior tratamiento. En primer lugar, se realizó la disolución de la carcasa externa con H_2SO_4 y, a continuación, los núcleos y terminales recuperados se trataron con HNO_3 para la disolución de los metales de los terminales. Los núcleos resultantes se trataron con H_2O_2 para disolver la capa superficial de manganeso.

✚ Eliminación de la carcasa

De los resultados obtenidos mediante el proceso físico, se observó un incremento de la pureza del tántalo tras el tratamiento con ácido sulfúrico y, consecuentemente una mejor separación de los núcleos respecto de carcasa y terminales. Por ello, se estudió la disolución de la carcasa externa con ácido sulfúrico de tres formas distintas: condensadores fragmentados, condensadores pulverizados obtenidos de la molienda en el molino de bolas, y con los condensadores enteros sin tratamiento previo.

Inicialmente no se produjo cambio aparente, pero aumentando ligeramente la temperatura se observó que en el caso de los condensadores enteros y fragmentados, las carcasas externas adquirieron una tonalidad naranja-roja indicando que se

producía cierta reacción. En el caso de los condensadores pulverizados, la disolución adquirió una tonalidad violeta oscura. En las tres muestras, al aumentar la temperatura a 150 °C, las disoluciones se oscurecieron y aparecieron vapores blancos (**Figura 2.15**).



Figura 2.15. Tratamiento con ácido sulfúrico caliente de condensadores enteros (izq.), fragmentados (centro) y pulverizados (dcha.).

Debido al menor tamaño de la muestra en polvo, la reacción se produjo con más rapidez que en los demás casos, siendo la muestra con condensadores enteros la que necesitó un mayor tiempo de reacción. Una vez se enfriaron las disoluciones a temperatura ambiente, se filtraron para analizar los resultados.

En el caso de la muestra con los condensadores pulverizados, se formó una pasta densa que produjo problemas para la filtración por vacío, pero alcanzó un contenido en tántalo del 70.33% de acuerdo al análisis XRF. Sin embargo, no se produjo separación de los componentes de la carcasa, que sumado a los problemas en el procesos de filtración, dificultaba su posterior purificación.

En el caso de los condensadores fragmentados y los condensadores enteros, se observó que las carcassas se habían disueltas y que quedaban los núcleos de tántalo con restos de terminales. La carcasa disuelta formó una pasta que se filtró por gravedad en embudo Buchner sin papel para obtener los núcleos de tántalo. A continuación, la pasta se filtró en esta ocasión con papel para su análisis por XRF, que mostró presencia de plata (64.66%), cobre (25.86%), hierro (6.45%) y bromo (3.06%); lo que confirmó que el núcleo permanecía intacto y con ello el tántalo.

Respecto a los terminales, se observó que algunos se disolvieron ligeramente mientras que otros quedaron unidos a los núcleos de tántalo mediante un filamento (**Figura 2.16**), cuyo análisis por XRF identificó tántalo 100%.

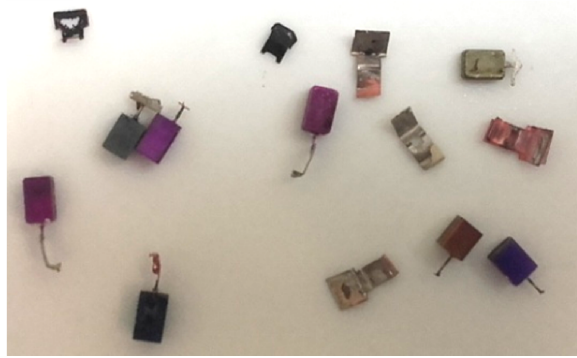


Figura 2.16. Núcleos y terminales recuperados tras el tratamiento con H_2SO_4 .

Cabe destacar, que los núcleos recuperados presentaban restos de una capa gris correspondiente a óxido de manganeso, que había sido parcialmente eliminada por el ácido sulfúrico y la presencia de iones $Fe(II)$ procedentes de los terminales metálicos.⁵³

El tratamiento con ácido sulfúrico con los condensadores enteros o fragmentados supuso una separación más óptima que con los núcleos pulverizados. Por lo tanto, se concluyó que no era necesario ningún tratamiento previo de la muestra, anterior al tratamiento con ácido sulfúrico.

Eliminación de los terminales

Como se ha mencionado con anterioridad, los núcleos de tántalo recogidos contenían una capa superficial de óxido de manganeso y los terminales metálicos. Dado que no todos los terminales eran atraídos por el imán y que algunos habían quedado unidos a los núcleos, se trataron los terminales químicamente. Para ello, se introdujeron los núcleos y terminales en ácido nítrico y se calentó ligeramente.

Como resultado, se observaron vapores naranjas correspondientes a los óxidos nitrosos y la disolución adquirió tonalidad azul característica del nitrato de cobre. La disolución se filtró mediante el mismo procedimiento que en el paso anterior, separándose fácilmente la disolución de los núcleos de tántalo. Se observó que los núcleos recuperados presentaban una cierta variedad de colores (**Figura 2.17**), que se atribuyeron al grosor de la capa de óxido de tántalo formada durante la fabricación de los condensadores.³³



Figura 2.17. Núcleos de tántalo recuperados tras tratamiento con H_2SO_4 y HNO_3 .

A pesar de que está establecido que es el grosor de la capa de óxido de tántalo la responsable de los diferentes colores observados, se decidió analizar la superficie por XRF (**Tabla 2.6**) para verificar que no había cambios en la composición.

Tabla 2.6. Análisis por XRF de núcleos de tántalo de diversos colores obtenidos tras el tratamiento con H_2SO_4 y HNO_3 .

Color	Azul	Verde	Morado	Amarillo	Rosa	Gris
Tántalo %	99.61	99.48	95.84	99.23	98.45	8.17
Manganeso %	0.39	0.52	4.16	0.77	1.55	91.83

En la mayoría de los colores, el elemento principal era el tántalo a excepción del núcleo de color gris que contenía mayoritariamente manganeso; así, se pudo concluir que la presencia de un color gris en el núcleo es indicativa de la capa de dióxido de manganeso externa. Además, tal y como era de esperar, se observó que no había grandes variaciones en composición de un núcleo a otro en función del color (azul, verde, morado...) sino de la capa grisácea que lo rodeaba.

✚ Eliminación de la capa de óxido de manganeso

Con base a los resultados anteriores, los núcleos de color gris eran aquellos en los que la capa de manganeso no había sido totalmente eliminada tras los tratamientos con H_2SO_4 y HNO_3 . Se procedió a su eliminación para obtener tántalo de alta pureza, mediante una reducción de óxido de manganeso(IV) a sulfato de manganeso(II) por reacción con una disolución acuosa de H_2O_2 0.5 M, acidificada con ácido sulfúrico.⁵ Inmediatamente se produjo efervescencia en la superficie de los núcleos, y se observó que la capa grisácea desaparecía (**Figura 2.18**). La disolución se filtró mediante el mismo procedimiento que en pasos anteriores, para después confirmar por XRF que estos núcleos recuperados contenían únicamente tántalo en su superficie. Este hecho fue debido a que el sulfato de manganeso (II) es un compuesto soluble, mientras que el tántalo permanece en estado sólido sin ser modificado químicamente.⁵⁴

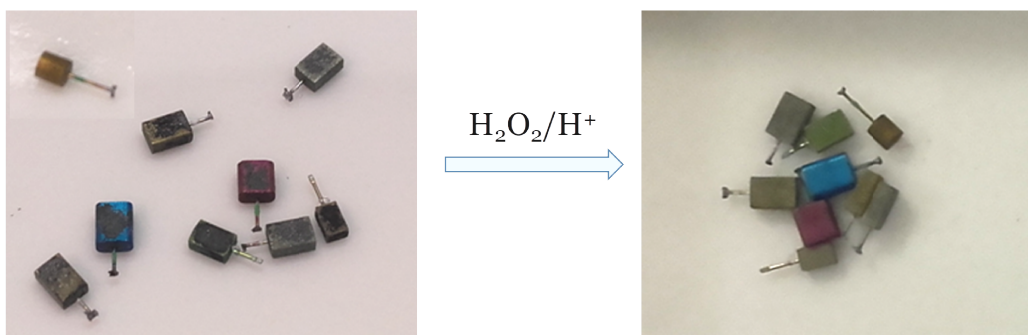


Figura 2.18. Núcleos de tántalo antes y después del tratamiento con H_2O_2 .

Los núcleos resultantes sí que contenían en su interior pequeñas cantidades de óxido de manganeso, por lo tanto, fue necesario un proceso de molienda que pulverizase los núcleos, para su posterior purificación.³⁰

RECUPERACIÓN DE TÁNTALO EN POLVO

Según los estudios recogidos hasta ahora, se estableció que la superficie de los núcleos estaba compuesta únicamente por tántalo, mientras que el interior también contenía una cierta cantidad de óxido de manganeso. Por lo tanto, la obtención de tántalo en polvo de elevada pureza, se planteó mediante molienda de los núcleos y posterior purificación. Para el proceso de molienda se estudiaron diferentes aparatos que varían en cuanto a capacidad y funcionamiento, así se han utilizado: martillo, molino de anillos concéntricos, molino eléctrico, molino criogénico y molino de bolas. Una vez se obtuvo el polvo de tántalo, se procedió a la separación del óxido de manganeso por tratamiento con peróxido de hidrógeno en medio ácido para la purificación del tántalo.

❖ MARTILLO

Los núcleos de tántalo obtenidos se pulverizaron manualmente mediante un martillo. Sin embargo, se observaron en el polvo obtenido pequeños fragmentos coloreados, dentro de los cuales podía estar presente el óxido de manganeso y los filamentos de tántalo no se lograron pulverizar. La muestra en polvo, 1 g, se trató con una disolución acuosa de peróxido de hidrógeno 0.5 M en medio ácido. En la **Tabla 2.7** se muestra el análisis del polvo obtenido tras la molienda del núcleo (polvo inicial) y el análisis del polvo tras el tratamiento con peróxido de hidrógeno (polvo final).

Tabla 2.7. Análisis XRF del polvo obtenido con el martillo y tratamiento con H₂O₂.

XRF (%)	Tántalo	Manganeso
Polvo inicial	92.73	7.27
Polvo final	99.84	0.16

El tratamiento con peróxido de hidrógeno en medio ácido produjo la purificación de tántalo de forma muy sencilla y eficaz, gracias a la disolución del óxido de manganeso. De esta forma, se logró la recuperación de tántalo a partir de condensadores electrolíticos con una pureza de 99.84%. Sin embargo, este proceso supondría una inversión de tiempo demasiado elevada para implantarse a nivel industrial ya que es un método de pulverización para una pequeña cantidad de muestra. Por esto, se estudiaron otros equipos de molienda que permitieran realizar el proceso de recuperación de tántalo a mayor escala y de forma automatizada.

❖ MOLINO DE ANILLOS CONCÉNTRICOS

Con el uso de este tipo de molino se consiguió aumentar la cantidad de muestra a pulverizar y reducir el tiempo de molienda, no obstante no pudieron superarse los 100 g de núcleos en cada tanda. Esto es debido a la dureza de la muestra, puesto que de aumentar la cantidad de núcleos, los aros se podrían deshacer antes que los núcleos de tántalo. No obstante, y a pesar de esto, cabe mencionar que al contrario de lo observado con el martillo, los núcleos de tántalo se obtuvieron completamente pulverizados. Aunque se obtuvo mucho más polvo de Ta y Mn que con el martillo, se testó el proceso de purificación sobre 1 g y 10 g (**Tabla 2.8**), del polvo obtenido para comprobar la efectividad del proceso de purificación aumentando ligeramente la escala.

Tabla 2.8. Análisis XRF del polvo obtenido tras el molino de anillos concéntricos y después del tratamiento con H₂O₂.

XRF (%)	Tántalo	Manganeso	Hierro
Polvo inicial	93.76	5.92	0.32
Polvo final (1 g)	95.03	4.67	0.29
Polvo final (10 g)	94.79	4.93	0.28

Tal y como se refleja en la **Tabla 2.8**, la muestra se encontraba ligeramente impurificada con hierro, pudiendo ser debido a una transferencia del molino por la fricción y la dureza de los núcleos de tántalo; ya que en el proceso con el martillo no se obtuvo hierro en la muestra molida.

Sorprendentemente, la pureza del tántalo obtenido era inferior que el caso anterior, 95% y 99% respectivamente. Sin embargo, esta diferencia no se atribuyó a la cantidad de muestra a purificar, 1 g o 10 g, ya que no se dieron grandes diferencias entre las purezas alcanzadas con sendas cantidades. Por ello se creyó que podía ser debido a la presencia de la impureza de hierro lo que dificultase la purificación.

❖ MOLINO ELÉCTRICO

Otra alternativa de molienda es el molino eléctrico, y así se procedió a la molienda de los núcleos de tántalo en un molino eléctrico de 0.2 dm³ de capacidad. Este molino produjo la completa pulverización del tántalo (**Figura 2.19**), en un intervalo corto de tiempo. Además, el tamaño reducido del molino permitió realizar la molienda también en frío, para estudiar la influencia de otra variable, la temperatura de la molienda.

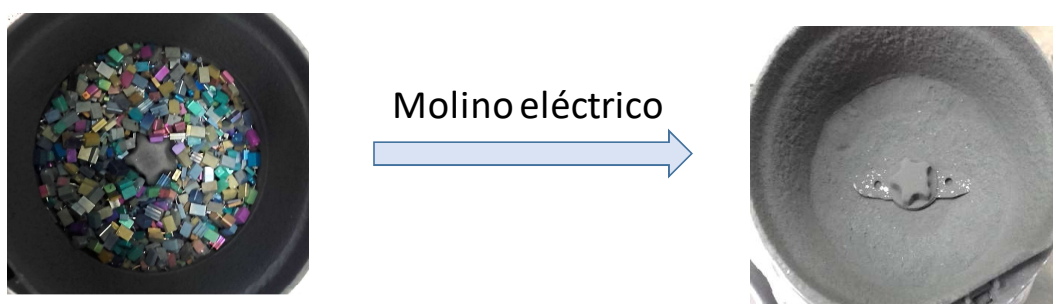


Figura 2.19. Núcleos de tántalo antes y después de la molienda en molino eléctrico.

🌈 Molienda a temperatura ambiente

Este molino permitió ver el interior durante la molienda y se observó que se produjeron chispas debido a que el tántalo se sinteriza durante la síntesis de los condensadores.³² Aunque se logró la molienda completa en pequeños intervalos de tiempo, también se apreció que el molino adquiría cierta temperatura durante la molienda, así como cierto desgaste de las aspás.

Inicialmente, se realizó la molienda con poca cantidad de núcleos y se observó que en unos segundos quedaban completamente pulverizados, aunque quedaban los filamentos de tántalo que no se llegaron a moler. Se molieron distintas cantidades de núcleos, y se analizó el polvo resultante de la molienda y de la purificación por XRF (**Tabla 2.9**).

Tabla 2.9. Resultados molienda en molino eléctrico a temperatura ambiente.

Masa (g) núcleos	Tiempo (min)	% Tántalo molienda	% Tántalo purificado
0.5	1	90.56	99.57
15	5	90.47	98.43
30	10	90.33	98.19
50	15	89.97	97.51

Se observó que a medida que se aumentaba la cantidad de muestra molida, la cantidad de tántalo y su pureza disminuían. Este hecho se atribuyó al tiempo de molienda necesario y en consecuencia, al aumento de temperatura producido por la fricción con las aspas. De esta forma, se identificó como el factor crítico en la pureza del tántalo a la temperatura.

Molienda en frío

Una vez examinada la eficacia del molino eléctrico a temperatura ambiente, se llevó a cabo el mismo protocolo pero en un arcón que se encontraba a una temperatura de -20 °C. De esta forma se podría corroborar la hipótesis acerca de la influencia de la temperatura en la pureza final del tántalo obtenido.

La molienda en frío produjo la completa pulverización de los núcleos, aunque de nuevo se observaron que algunos filamentos quedaron intactos. Éstos estaban compuestos únicamente por tántalo, por lo tanto no afectaron a la pureza final de la muestra, ya que en su interior no había óxido de manganeso.

Tal y como se recoge en la **Tabla 2.10**, el análisis por XRF realizado a las diferentes muestras de polvo, antes y después de la purificación, mostró que la pureza conseguida era superior a los procedimientos anteriores.

Tabla 2.10. Resultados molienda en molino eléctrico a baja temperatura.

Masa (g)	Tiempo (min)	%Ta molido	%Ta purificado
15	5	96.23	99.29
30	10	96.58	99.38
50	15	95.48	99.34
100	30	96.92	99.41

La molienda se realizó en mayores cantidades, 100 g, y en esta ocasión la pureza obtenida superó el 99%. Por lo tanto, se confirmó la influencia de la temperatura como factor fundamental en la purificación de tántalo. El calor producido durante las moliendas anteriores pudo producir ciertas reacciones secundarias con el oxígeno del aire, formándose compuestos que no se eliminan mediante el tratamiento con peróxido de hidrógeno.

En este ensayo la molienda se realizó a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$ durante cortos intervalos de tiempo, 15 minutos, y sin embargo, se midió la temperatura del polvo, proporcionando un valor de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, con lo que se extrajeron dos conclusiones. Por un lado la elevada temperatura que se alcanzaría en las moliendas anteriores ya que en este caso fue de $60\text{ }^{\circ}\text{C}$, aun realizándose el proceso a $-20\text{ }^{\circ}\text{C}$. Por otro lado, la temperatura afectaba a partir de cierto valor, ya que los $60\text{ }^{\circ}\text{C}$ no afectaron a la pureza del tántalo, obteniéndose en todos los ensayos una pureza en torno al 96% de los núcleos pulverizados, y un tántalo final de más del 99%.

❖ MOLINO CRIOGÉNICO

Dado que se ha demostrado como el parámetro de la temperatura resulta crítico en el proceso de molienda, se decidió utilizar un molino criogénico que contenía nitrógeno líquido en su interior y, de esta forma, evitar impurezas relacionadas con el aumento de la temperatura. La muestra se molió en tandas de 100 g y el tiempo de molienda fue 15 minutos, de los cuales, los 5 primeros minutos fueron en reposo para el enfriamiento previo a la molienda. El polvo resultante contenía filamentos sin pulverizar y pequeños fragmentos, en cuyo interior podía quedar óxido de manganeso. Se realizó el tratamiento con peróxido de hidrógeno, y se analizó la muestra pulverizada y el tántalo final obtenido (**Tabla 2.11**).

Tabla 2.11. Pureza del polvo obtenido tras la molienda en molino criogénico y del polvo obtenido tras la purificación con peróxido de hidrógeno.

XRF (%)	Tántalo	Manganeso	Hierro
Polvo inicial	92.93	6.68	0.36
Polvo final	99.58	0.12	0.30

La molienda en frío proporcionó tántalo de pureza superior al 99.5% y permitió la molienda de 100 g de núcleos en un intervalo corto de tiempo, 15 minutos. Sin embargo, la molienda no fue completa ya que el polvo molido se recuperó con fragmentos de pequeño tamaño que no fueron posibles de separar del polvo por

tamización. El tiempo de molienda no se pudo aumentar para la completa pulverización de los núcleos por limitaciones del equipo. Además este molino posee un precio elevado, además del coste de mantenimiento y el nitrógeno líquido, por lo que no parece un buen sistema de cara a una recuperación de tántalo a nivel industrial.

❖ MOLINO DE BOLAS

Las moliendas anteriores permitieron tratar los núcleos en tandas de máximo 100 g, pero con vistas a una posible industrialización, se recurrió a un molino de bolas de mayor capacidad. Este molino contenía en su interior bolas de distintos tamaños, que se analizaron por XRF y en su composición se identificó la presencia de Fe (88.13%), Cr (10.92%) y Mn (0.95%). Dado que también existiría fricción entre las bolas del molino y los núcleos, era posible que se produjese cierta impurificación. Por lo tanto, se realizó un ensayo inicial con el molino en continuo y con base en los resultados de las moliendas previas y la importancia de la temperatura; se realizó la molienda en discontinuo con el objetivo de evitar reacciones secundarias producidas por la temperatura que se alcanzaba.

🚧 Molienda en continuo

Se realizó un primer ensayo en el molino en continuo y se aumentó la cantidad de núcleos a 500 g que se molieron durante 1 h, además de 0.5 h adicional con la tapa agujereada para vaciar el contenido del molino y obtener el polvo resultante. De la misma forma que se había procedido en los ensayos anteriores, el polvo obtenido se analizó por XRF (**Tabla 2.12**), así como el polvo purificado con peróxido de hidrógeno.

Tabla 2.12 Análisis XRF del polvo obtenido tras el molino de bolas en continuo y después del tratamiento con H₂O₂.

XRF (%)	Tántalo	Manganeso	Hierro
Polvo inicial	88.50	10.29	1.21
Polvo final	93.29	6.10	0.61

La pureza del tántalo molido, 88.50%, resultó ser significativamente inferior a la obtenida en las anteriores moliendas. Este hecho se asoció a la cantidad de muestra molida, ya que se requirió mayor tiempo de molienda lo que favorece una mayor transferencia de impurezas de las bolas. El tántalo final poseía una pureza del 93.29%, mejorada respecto al tántalo tras la molienda, pero sin alcanzar la pureza obtenida en el resto de las moliendas.

El tratamiento del polvo con exceso de peróxido de hidrógeno, a mayor temperatura o incluso con otros disolventes (H₂SO₄, HNO₃, HCl, Agua Regia), no mejoró la pureza obtenida; por lo que todo apunta a que las impurezas que residían en la muestra de Mn y Fe no se pudieron eliminar. La hipótesis de que reaccionaban con el tántalo, formando otros compuestos inertes a los tratamientos aplicados, parece ser válida con base en estos estudios.

Molienda en discontinuo

Precisamente por lo comentado anteriormente del problema de la temperatura, se realizó la molienda en discontinuo en el molino de bolas, y así poder comprobar si era necesario moler en frío o se podrían reducir costes moliendo en discontinuo. Para ello, la molienda se realizó alternando 1 minuto moliendo y 1 minuto en reposo, siendo el tiempo total de 2 h, ya que la mitad del tiempo el molino estaba parado. El polvo se recuperó utilizando la tapa abierta, durante 1 h; con la que también se molió en discontinuo, alternando 1 minuto del molino en funcionamiento y otro minuto parado. El polvo obtenido se purificó con peróxido de hidrógeno y se analizó por XRF (**Tabla 2.13**) así como el polvo sin purificar.

Tabla 2.13. Resultados de la molienda en molino de bolas en discontinuo con la tapa abierta y el polvo obtenido tras la purificación con peróxido de hidrógeno.

XRF (%)	Tántalo	Manganeso	Hierro
Polvo inicial	91.77	7.11	1.13
Polvo final	99.52	0.39	0.09

De nuevo se confirmó que el tiempo de molienda, y en consecuencia la temperatura que se alcanza, influye significativamente en la pureza del tántalo final. Este hecho tiene un gran impacto en el éxito de la purificación posterior, tal y como se había mencionado anteriormente, ya que la pureza del tántalo final, 99% mejoró sustancialmente frente a la molienda en continuo, 93%.

Tras el estudio realizado con distintos equipos de molienda, se ha mostrado que es un paso fundamental para la recuperación de tántalo de alta pureza. En el proceso de molienda influían diferentes aspectos como el material del que está hecho el molino, la cantidad de muestra, el tiempo de molienda y principalmente, la temperatura. Este parámetro resultó ser crítico para la mayor contaminación del polvo obtenido, y en consecuencia dificultó la posterior purificación. Los resultados obtenidos para cada tipo de molienda en términos de pureza obtenida tras la molienda y pureza obtenida tras la

purificación con peróxido de hidrógeno se recogen en la comparativa de la **Figura 2.20**.

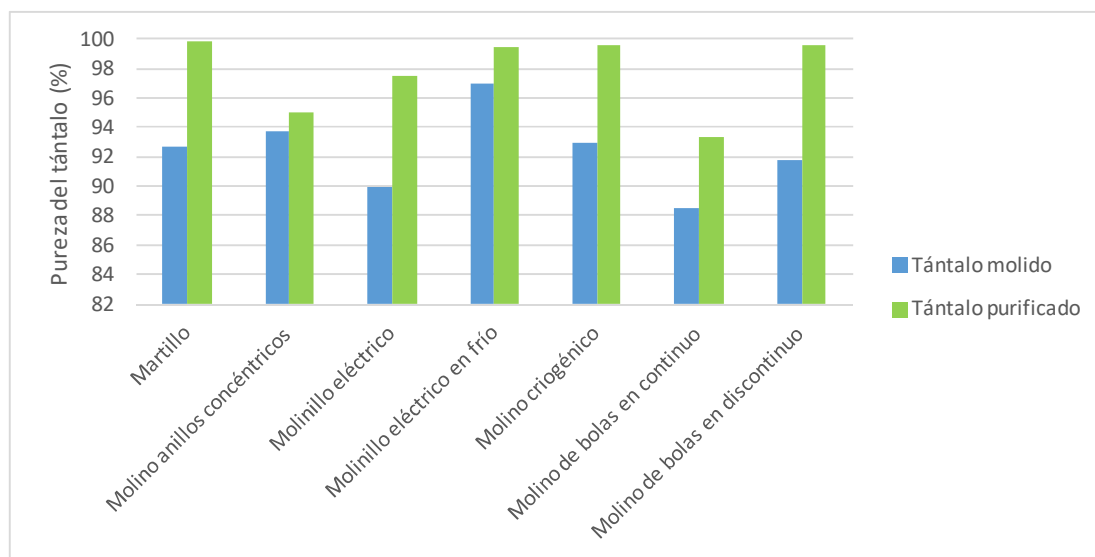


Figura 2.20. Esquema resumen tántalo molido y purificación en distintos sistemas de molienda.

Los mejores resultados se obtuvieron utilizando el martillo, el molino eléctrico en frío, el molino criogénico y el molino de bolas en discontinuo. Sin embargo, y dado que el martillo era un proceso manual que permitía tratar una cantidad reducida de núcleos, no parecía interesante para la aplicación industrial que se le pretende a este estudio. Respecto al molino criogénico y el molino eléctrico en frío, ambos eran procesos automatizados pero sin llegar a una escala industrial; además del coste elevado del molino criogénico. Finalmente, se concluyó como equipo óptimo para la molienda, el molino de bolas en discontinuo, ya que ofrecía la ventaja de su gran capacidad para la industrialización y además proporcionó tántalo de más del 99% en pureza al moler en discontinuo, sin necesidad de trabajar a bajas temperaturas.

RECICLAJE DE LOS CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS A MAYOR ESCALA

Una vez establecido el proceso para la obtención de los núcleos de tántalo (**Figura 2.21**), y su pulverización y purificación, se realizó el proceso a mayor escala. El proceso resultó ser efectivo a escala de laboratorio, pero dado que se le pretende una aplicación industrial, se realizó el mismo proceso a mayor escala, tratando 2 kg de condensadores enteros.

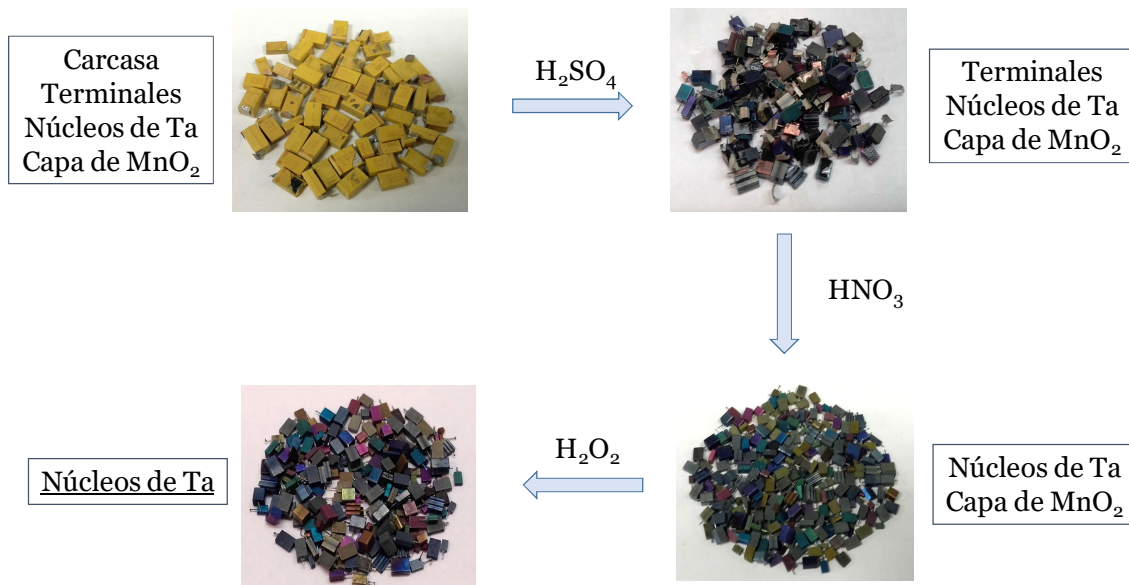


Figura 2.21. Esquema del tratamiento químico para la obtención de los núcleos de tántalo.

El tratamiento con ácido sulfúrico produjo la eliminación de la carcasa, el ácido nítrico disolvió los terminales metálicos y el peróxido de hidrógeno, la capa superficial de óxido de manganeso. En la **Tabla 2.14** se muestran los pesos de cada fracción y el porcentaje en peso que representaban respecto los 2 kg iniciales de condensadores.

Tabla 2.14. Porcentaje en peso de cada fracción producida durante el reciclaje de los condensadores.

Condensadores	Masa (g)	% en peso
Iniciales	2000	100
H ₂ SO ₄	998	49.9
HNO ₃	892	44.6
H ₂ O ₂	863	43.1

La cantidad de muestra se redujo a la mitad tras la eliminación de la carcasa, por lo tanto, para obtener 1 kg de tántalo, sería necesario partir de más de 2.3 kg de condensadores. El rendimiento en todos los pasos fue del 100%, ya que el tántalo se encuentra únicamente en el núcleo que permaneció intacto, por lo que no se produjeron pérdidas del metal.

Los núcleos de tántalo se molieron en el molino de bolas en discontinuo, obteniéndose 841 g de polvo, ya que siempre se produce cierta pérdida de muestra.

El polvo obtenido de 90.52% Ta, se purificó con la disolución ácida de peróxido de hidrógeno, obteniéndose finalmente tántalo de 99.4% de pureza, de acuerdo al XRF (Figura 2.22). El rendimiento de la purificación fue del 85%, y teniendo en cuenta todo el proceso, la recuperación de tántalo de más del 99% en pureza tuvo un rendimiento global del 83%.

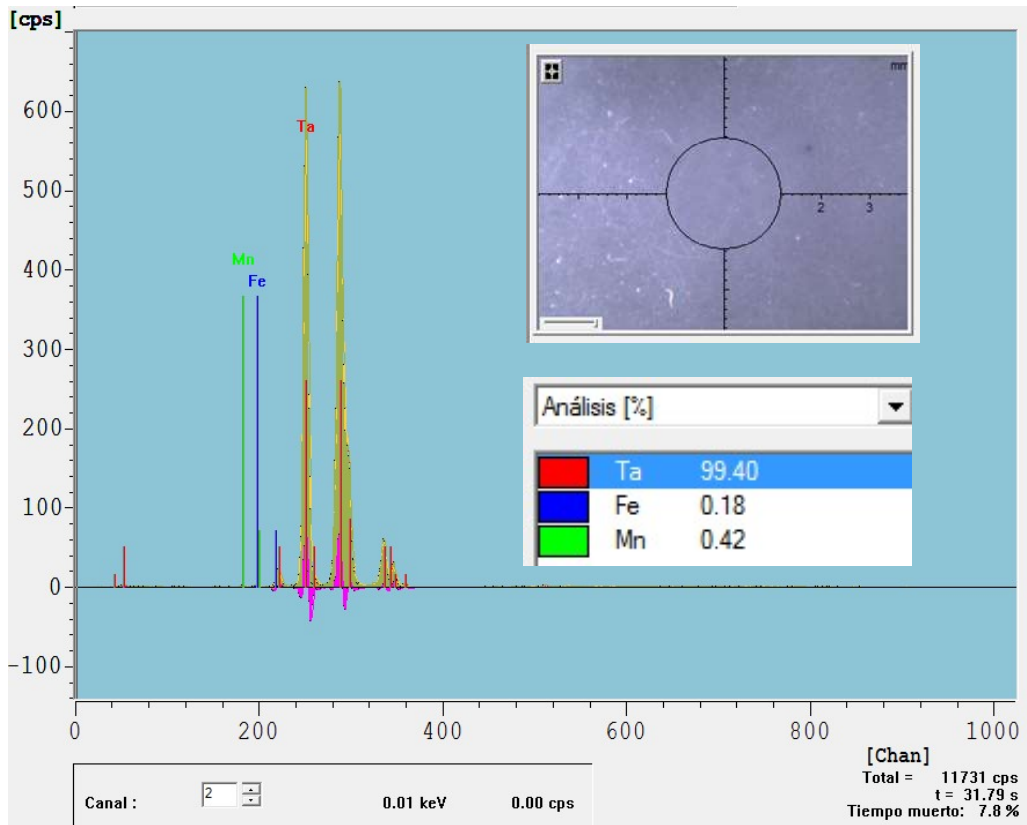


Figura 2.22. Tántalo obtenido a partir de 2 kg de condensadores electrolíticos.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos químicos utilizados se adquirieron de Sigma-Aldrich (Madrid, España) y se utilizaron tal como se recibieron.

EQUIPOS EXPERIMENTALES

Molino de bolas: Batch ball mill 100l - BBM100, Armstrong Industries

Horno de fundición: Italimpianti Orafi modelo FIM/5NT (WIREC)

Molino de anillos concéntricos: Fritsch Pulverisette 09003 n°267

Molino eléctrico: molino eléctrico SelecLine

Molino criogénico: Freezer modelo 6870

Espectroscopía de Infrarrojo: espectrofotómetro Perkin-Elmer FT-IR Spectrum One en el rango de 4000 a 250 cm^{-1} .

Fluorescencia de rayos X: Fischerscope XRAY XAN 250, software WinFTM.

ANÁLISIS DE LOS CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS

Los condensadores electrolíticos de tantalio SMD se obtuvieron de las placas electrónicas de circuitos impresos, mediante un proceso de desmontaje manual durante su reciclaje. Se observaron cuatro tamaños diferentes de condensadores y se midieron sus dimensiones (longitud, anchura y altura) con un calibre para su clasificación en los tipos C, D, E y F. A continuación, se realizó el análisis de las distintas partes que los componen.

❖ ANÁLISIS DE LA CARCASA

Se analizó la carcasa de cada tipo de condensador por XRF para identificar los elementos presentes y sus proporciones y, para complementar el análisis, se realizó un IR para identificar los grupos funcionales principales.

❖ ANÁLISIS DE LOS TERMINALES

Se tomó un condensador de cada tamaño (C, D, E y F) y se analizaron sus terminales para identificar los elementos presentes y sus proporciones.

❖ ANÁLISIS DE LOS NÚCLEOS

Se fragmentaron los condensadores de los cuatro tipos con la ayuda de un martillo, obteniéndose el núcleo de tántalo intacto. Se analizó la superficie exterior por XRF y se partieron los núcleos, con la ayuda del martillo, por la mitad para analizar con la misma técnica, su interior.

❖ CUANTIFICACIÓN DE LOS COMPONENTES

Se calculó la composición en peso de los componentes de los condensadores electrolíticos de tántalo a partir de las tres fracciones obtenidas mediante la molienda con martillo: carcasa exterior, terminales metálicos y núcleos de tántalo.

Se pesó cada condensador entero y se fragmentó con el martillo. Se pesó el terminal, el núcleo de tántalo y conociendo el peso inicial se calculó el de la carcasa (**Tabla 2.15**), para la obtención de los porcentajes en peso.

Tabla 2.15. Análisis cantidad de tántalo (mg) por condensador electrolítico

Masa (mg)	Tipo C	Tipo D	Tipo E	Tipo F
Inicial	127,9	279,4	385,0	630,4
Núcleos	23,9	157,2	169,1	218,9
Terminales	21,7	28,4	39,5	67,5
Carcasas	82,3	93,8	176,4	344,0

RECUPERACIÓN DE LOS NÚCLEOS DE TÁNTALO

❖ PROCESOS FÍSICOS

Se realizaron dos procesos físicos con el objetivo de obtener separadamente carcasa, terminales y núcleos: molienda a escala industrial y fundición en un horno.

Molienda condensadores enteros

La molienda de los condensadores a escala industrial se realizó en un molino de bolas que dispone de una tapa cerrada para moler, y otra con agujeros para vaciar el

contenido del interior del molino. Las bolas que componen el molino eran de distintos tamaños y estaban formadas por una aleación de 88.13% Fe, 10.92% Cr y 0.95% Mn (XRF).

Se introdujeron 2.0 kg de condensadores enteros de todos los tamaños en el molino de bolas durante 30 minutos con la tapa cerrada, y otros 30 minutos con la tapa agujereada para recuperar el material; obteniéndose 1.5 kg de fragmentos de condensadores y 0.5 kg de polvo.

Dado que no se produjo la separación esperada, se trató de purificar el polvo obtenido del 31.60% en tántalo. Se partió de cuatro muestras de 10 g cada una del polvo obtenida y sobre cada una se adicionaron 50 mL de distintos disolventes: peróxido de hidrógeno 33%, ácido nítrico 65%, ácido clorhídrico 37% y ácido sulfúrico 98%. Las dispersiones de calentaron a 50 °C durante 1.5 h y se filtraron para analizar el sólido resultante por XRF (**Tabla 2.16**)

Tabla 2.16. Análisis por XRF del polvo de tántalo tras la molienda y tras el ataque químico con diversos disolventes.

XRF (%)	Inicial	H₂O₂	HNO₃	HCl	H₂SO₄
Tántalo	31.60	50.84	58.24	59.65	64.92
Plata	16.64	5.89	6.70	4.22	10.63
Antimonio	8.99	13.68	9.90	9.58	0.52
Manganeso	18.10	0.02	0.29	1.25	0.11
Hierro	12.47	9.19	8.15	3.45	1.01
Bromo	6.34	13.18	8.07	10.51	16.03
Titanio	5.34	7.02	8.44	10.29	6.40
Zinc	0.52	0.18	0.22	1.05	0.37

Dado que la pureza se mejoró ligeramente con cada tratamiento, se tomó otra muestra de 10 g y se trató sucesivamente con todos los disolventes mencionados, obteniéndose finalmente un polvo de composición: 87.29% Ta, 7.05% Ti, 3.65% Br, 0.80% Fe, 0.64% Sb, 0.39% Ag, 0.16% Zn y 0.02% Mn; mejorando considerablemente la pureza alcanzada en cada tratamiento por separado.

🚧 Fundición de los condensadores

Se realizó la fundición de los condensadores electrolíticos en un horno de fundición a 1000 °C de temperatura. Se adicionó borax con el objetivo de retirar la carcasa en forma de escoria y los terminales se fundiesen formando una aleación metálica, quedando el núcleo de tántalo intacto, dado que su temperatura de fusión es 2980 °C.

Se introdujeron 100 g de condensadores electrolíticos enteros con 100 g de borax en el horno a 1000 °C. Se precalentó una lingotera y se añadió spray antiadherente para evitar que el fundido se quedase adherido. Una vez que se observó la mezcla en estado líquido se volcó sobre la lingotera, obteniéndose mayoritariamente escoria y 5.69 g de pieza metálica. Se realizó el mismo proceso en 100 g de condensadores pulverizados en el molino de bolas obteniéndose una pieza de escoria y tres piezas metálicas de 3.82 g en total y las fracciones obtenidas se analizaron por XRF (**Tabla 2.17**).

Tabla 2.17. Análisis mediante XRF de la aleación metálica y escoria obtenidas de la fundición de los condensadores enteros y pulverizados.

XRF (%)	Condensadores enteros		Condensadores pulverizados	
	Aleación	Escoria	Aleación	Escoria
Plata	19.38	0.83	40.59	0.41
Cobre	34.06	2.04	52.85	1.11
Estaño	3.78	0.23	-	0.44
Antimonio	4.28	8.25	2.27	5.75
Niquel	14.72	0.49	1.39	0.30
Plomo	1.30	0.26	0.98	0.16
Manganeso	1.34	25.87	1.39	27.88
Zinc	0.70	2.21	-	2.41
Hierro	20.44	3.95	0.53	4.20
Tántalo	-	55.49	-	56.91
Bromo	-	0.38	-	0.43

❖ PROCESOS QUÍMICOS

Se realizó la eliminación de la carcasa mediante disolución utilizando ácido sulfúrico 98% y los terminales mediante ácido nítrico 40%, aplicando calor para favorecer ambas reacciones. El núcleo de tántalo se encontraba envuelto por una capa de óxido de

manganeso que se eliminó por reducción y disolución del manganeso mediante una disolución acuosa 0.5 M de peróxido de hidrógeno, acidificada con ácido sulfúrico.

Eliminación de la carcasa

Se seleccionó el ácido sulfúrico del 98% para la disolución de la carcasa externa y separación de los núcleos de tántalo intactos. Se realizó una comparativa entre el tratamiento con ácido sulfúrico de los condensadores enteros, los condensadores fragmentados y el polvo obtenido de la molienda en el molino de bolas. Se tomó una muestra de 10 gramos de cada uno, por separado, en 100 mL de ácido sulfúrico 98% y se calentó a 150 °C durante media hora.

En la muestra de los condensadores pulverizados, se diluyó la disolución cuidadosamente para filtrar por succión con papel de filtro. La filtración se vio dificultada por la densidad de la disolución, pero finalmente se obtuvo un polvo que se analizó por XRF: 70.33% Ta, 22.74% Br y 6.93% Sn.

Las muestras de los condensadores fragmentados y los condensadores enteros se filtraron por gravedad en embudo Buchner sin papel, separando fácilmente los núcleos de la disolución densa. La disolución se diluyó con agua destilada, se filtró y se analizó por XRF 64.66% Ag, 25.86% Fe y 3.06% Br. Se recuperaron los núcleos de varios colores unidos a los terminales mediante un filamento que se analizó por XRF, identificando únicamente tántalo 100%.

Eliminación de los terminales

Se introdujeron los núcleos y terminales en ácido nítrico al 40% a temperatura ambiente y se calentó a 80 °C. La disolución se filtró cuando no se observan restos de terminales metálicos, por gravedad en embudo Buchner sin papel, recuperando los núcleos de diversos colores. Se analizaron por XRF núcleos de diversos colores, identificándose principalmente tántalo y una pequeña cantidad de manganeso, excepto en los núcleos de color gris, cuyo componente mayoritario era manganeso y el minoritario, tántalo.

Eliminación de la capa de óxido de manganeso

Los núcleos se trataron con una disolución acuosa 0.5 M de peróxido de hidrógeno, acidificada con ácido sulfúrico (**Figura 2.23**).

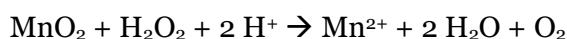


Figura 2.23. Reducción de manganeso con peróxido de hidrógeno.

Se produjo efervescencia y se observó que los núcleos perdían la capa grisácea. La disolución se filtró por gravedad en embudo Buchner sin papel, y la superficie de los núcleos recuperados se analizó por XRF, identificándose únicamente tántalo.

RECUPERACIÓN DE TÁNTALO EN POLVO

Los núcleos resultantes contenían en su interior trazas de óxido de manganeso, por lo tanto, se estudiaron distintos tipos de molienda para pulverizar los núcleos. Para ello, se utilizó un martillo, molino de anillos concéntricos, molino eléctrico, molino criogénico y molino de bolas. El polvo resultante se purificó con una disolución de peróxido de hidrógeno 0.5 M acidificada con ácido sulfúrico que redujo y solubilizó el manganeso (IV) a manganeso (II). El polvo se lavó con una disolución de ácido clorhídrico 0.1 M, agua destilada y se secó en la estufa a 110 °C durante 1 hora para su análisis mediante XRF.

❖ MARTILLO

Se tomaron varios núcleos de tántalo y se pulverizaron de manera manual con un martillo. Se observó que los filamentos de tántalo no se lograron pulverizar, además de quedar pequeños fragmentos coloreados. El polvo se analizó por XRF: 92.73% Ta y 7.27% Mn. La composición de los filamentos era 100% Ta, pero en el interior de los fragmentos coloreados habría trazas de óxido de manganeso imposibles de tratar.

Se dispersó 1.0 g del polvo resultante en 15 mL de agua destilada, se acidificó con 1 mL de ácido sulfúrico 98% y se adicionaron 0.5 mL de peróxido de hidrógeno 33%. Se produjo efervescencia y la reacción se dejó en agitación durante 1 hora. El polvo se filtró y se lavó con 150 mL de HCl 0.1 M y agua destilada hasta pH neutro. El sólido seco se analizó por XRF: 99.84% Ta y 0.16% Mn.

❖ MOLINO DE ANILLOS CONCÉNTRICOS

Se realizó la molienda de forma automatizada en un molino compuesto por tres anillos concéntricos (**Figura 2.24**). Los núcleos de tántalo se molieron en tandas de 100 g ya que, aunque el molino tenga capacidad para más muestra, la molienda no sería efectiva debido a la dureza de los núcleos de tántalo. En el polvo resultante no se observaron filamentos ni fragmentos de los núcleos por lo que la molienda de los núcleos fue completa.



Figura 2.24. Anillos concéntricos (izq.) y molino (dcha.).

El polvo obtenido se analizó por XRF: 93.76% Ta, 5.92% Mn y 0.32% Fe; y a continuación, se dispersó en agua destilada, se acidificó con ácido sulfúrico 98% y se adicionó peróxido de hidrógeno 33% cuyas cantidades se muestran en la **Tabla 2.18**.

Tabla 2.18. Condiciones de reacción para la purificación del tántalo.

Polvo (g)	H₂O (mL)	H₂SO₄ (mL)	H₂O₂ (mL)	Tiempo (h)	HCl (mL)
1	15	1	0.5	1	10
10	100	3	5	2	100

El polvo resultante se filtró, se lavó con ácido clorhídrico 0.1 M y agua destilada hasta pH neutro y se secó en la estufa. A continuación, se analizó por XRF obteniéndose los siguientes resultados:

- XRF (1 g.): 95.03% Ta, 4.67% Mn y 0.29% Fe.
- XRF (10 g.): 94.79% Ta, 4.93% Mn y 0.28% Fe.

❖ MOLINO ELÉCTRICO

En esta molienda se utilizó un molino eléctrico de 0.2 dm³ de capacidad que posee dos aspas en su base. Se realizó la molienda a temperatura ambiente y en frío a -20 °C.

Molienda a temperatura ambiente

La molienda de pequeñas cantidades de núcleos fue instantánea, aunque las aspas se deshicieron ligeramente, el molino se calentó y se produjeron chispas. Los núcleos se obtuvieron completamente pulverizados, aunque quedaban los filamentos de tántalo que no se lograron moler. Se molieron distintas cantidades de núcleos: 0.5, 15, 30 y 50 g, durante 1, 5, 10 y 15 minutos respectivamente y se analizaron por XRF:

- XRF (0.5 g): 90.56% Ta, 7.90% Mn, 1.54% Fe.
- XRF (15 g): 90.47% Ta, 7.93% Mn, 1.60% Fe.
- XRF (30 g): 90.33% Ta, 7.86% Mn, 1.81% Fe.
- XRF (50 g): 89.97% Ta, 7.53% Mn, 2.50% Fe.

El tántalo de los ensayos anteriores se purificó con peróxido de hidrógeno 0.5 M en medio ácido y se lavó con ácido clorhídrico 0.1 M y agua destilada. Las muestras resultantes se analizaron por XRF:

- XRF (0.5 g): 99.57% Ta, 0.30% Mn, 0.13% Fe.
- XRF (15 g): 98.43% Ta, 1.01% Mn, 0.56% Fe.
- XRF (30 g): 98.19% Ta, 1.13% Mn, 0.68% Fe.
- XRF (50 g): 97.51% Ta, 1.54% Mn, 0.95% Fe.

Molienda en frío

Se realizó la molienda con el molino eléctrico en un arcón a -20 °C. Se introdujeron los núcleos de tántalo y se dejó unos minutos para que todo el conjunto alcanzase la temperatura del arcón. Se realizó la molienda de 15, 30, 50 y 100 g de núcleos, durante 5, 10, 15 y 30 minutos respectivamente, y el polvo resultante se analizó por XRF:

- XRF (15 g): 96.23% Ta, 2.51% Mn, 1.26% Fe.
- XRF (30 g): 96.58% Ta, 2.45% Mn, 0.97% Fe.
- XRF (50 g): 95.48% Ta, 2.68% Mn, 1.84% Fe.
- XRF (100 g): 96.92% Ta, 1.98% Mn, 1.10% Fe.

El polvo recuperado no contenía fragmentos de los núcleos, aunque sí filamentos, y al finalizar la molienda se midió su temperatura, observándose un valor de 60 °C. El polvo obtenido se purificó con peróxido de hidrógeno 0.5 M en medio ácido y se lavó con ácido clorhídrico 0.1 M. Se analizaron las distintas muestras obtenidas mediante XRF:

- XRF (15 g): 99.29% Ta, 0.56% Mn, 0.15% Fe.
- XRF (30 g): 99.38% Ta, 0.44% Mn, 0.18% Fe.
- XRF (50 g): 99.34% Ta, 0.43% Mn, 0.23% Fe.
- XRF (100 g): 99.41% Ta, 0.38% Mn, 0.21% Fe.

❖ MOLINO CRIOGÉNICO

Se realizó la molienda en frío en un molino criogénico que muele conteniendo nitrógeno líquido en su interior (-198.5 °C). La molienda se realizó en un tubo de policarbonato cerrado con tapas de acero y que contenía un cilindro de acero en su interior para la molienda que funcionaba mediante imanes (**Figura 2.25**).

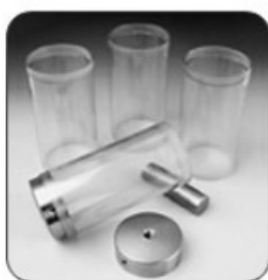


Figura 2.25. Tubos de policarbonato y cilindro para la molienda en molino criogénico.

Se introdujeron los núcleos de tántalo en tandas de 100 g en el tubo, y se purgó para moler en atmósfera de argón y evitar así posibles reacciones secundarias de oxidación. El molino se programó 5 minutos de enfriamiento parado y 10 minutos de molienda, por limitaciones del equipo. Se observó que los núcleos se pulverizaron, pero quedaban los filamentos de tántalo y fragmentos pequeños de colores que podían contener manganeso en su interior.

Se obtuvo un total de 500 g de núcleos molidos en cinco tandas durante un total de 1.5 h que se analizaron por XRF: 92.93% Ta, 6.68% Mn y 0.36% Fe. Se tomaron 120 g del polvo y se trataron con 500 mL de agua destilada, 8 mL de ácido sulfúrico 98% y 60 mL de peróxido de hidrógeno al 33%. El polvo resultante se filtró, se lavó con 1 L de ácido clorhídrico 0.1 M, agua destilada, se secó y se analizó por XRF: 99.58% Ta, 0.12% Mn y 0.30% Fe.

❖ MOLINO DE BOLAS

Se realizó la molienda a escala industrial en un molino que tiene capacidad para 100 kg de núcleos. El molino contenía en su interior bolas metálicas de distintos tamaños y de composición: 88.13% Fe, 10.92% Cr y 0.95% Mn (XRF) y dos posibles tapas, una

cerrada para la molienda y otra agujereada para vaciar el contenido del molino. El molino tiene forma de cilindro y gira por la acción de un motor, dispone de un recipiente debajo del molino para la recogida de las muestras molidas (**Figura 2.26**).



Figura 2.26. Molino, bolas y tapa agujereada.

La molienda se realizó en continuo y en discontinuo, parándolo cada minuto para que se enfriase la muestra.

Molienda en continuo

Se molieron 500 g de núcleos durante 1 h con la tapa cerrada y a continuación 0.5 h con la tapa agujereada para recuperar el polvo molido, que se analizó por XRF: 88.50% Ta, 10.29% Mn y 1.21% Fe. La purificación del polvo obtenido se realizó sobre 150 g de polvo, utilizando 750 mL de agua destilada, 10 mL de ácido sulfúrico 98% y 75 mL de peróxido de hidrógeno 33%. La reacción se dejó en agitación durante 2 horas, se filtró, se lavó con 1 L de ácido clorhídrico 0.1 M, agua destilada hasta pH neutro y se secó en la estufa para su análisis por XRF: 93.29% Ta, 6.10% Mn y 0.61% Fe.

Molienda en discontinuo

La molienda en molino de bolas trabajando en modo discontinuo consistió en alternar a cada minuto la molienda y el molino en reposo, durante un total de 3 h. Se realizó la molienda de 500 g de núcleos inicialmente con la tapa cerrada, 2 h, y a continuación con la tapa abierta, 1 h, para la recuperación del polvo. El polvo obtenido se analizó por XRF: 91.77% Ta, 7.11% Mn y 1.13% Fe, y se purificó con la disolución acuosa de peróxido de hidrógeno 0.5 M acidificada con ácido sulfúrico. El polvo resultante se lavó con HCl, agua destilada y se secó en la estufa para su análisis por XRF: 99.52% Ta, 0.39% Mn y 0.09% Fe.

RECICLAJE DE LOS CONDENSADORES ELECTROLÍTICOS A MAYOR ESCALA

Se realizó el proceso desarrollado a gran escala tratando 2 Kg de condensadores de diversos tamaños. En primer lugar se trataron los condensadores con 3 L de H_2SO_4 del 98% en caliente, para eliminar la carcasa. A continuación, tras filtrar y lavar los núcleos, se trataron con 1.5 L de HNO_3 40% caliente para disolver los terminales. Finalmente, los núcleos recuperados sin carcasa ni terminales se trataron con 1 L de peróxido de hidrógeno 0.5 M para disolver la capa de óxido de manganeso, obteniéndose 863 g de núcleos de tántalo.

Los núcleos de tántalo se molieron en el molino de bolas en discontinuo durante 3 h con la tapa cerrada y 1.5 h con la tapa abierta para recuperar el polvo molido. El polvo obtenido se analizó por XRF: 90.52% Ta, 7.52% Mn y 1.96% Fe, y se purificó con peróxido de hidrógeno. Para ello, se dispersó el polvo en 2 L de agua destilada, se acidificó con 25 mL de ácido sulfúrico y se añadieron cuidadosamente 200 mL de peróxido de hidrógeno. El sólido resultante se filtró, se lavó con 2 L de ácido clorhídrico y a continuación con agua destilada hasta pH neutro y se analizó por XRF: 99.40% Ta, 0.42% Mn y 0.18% Fe.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S.; Hernández, J., Elementos que forman cationes del grupo primero: plata, plomo, mercurio, volframio, talio, nionio, tántalo. In *Química analítica cualitativa*, Paraninfo, S. A., Ed. Madrid, **1994**; 1036.
2. López, G.; Lopez, J.; García, M. R., Tántalo: un metal estratégico. *DYNA*, **2009**, 84 (3), 6.
3. Patnaik, P., *Handbook of Inorganic Chemicals*. McGraw-Hill: New York, **2003**.
4. Stepanov, A.; Mavrogenes, J. A.; Meffre, S.; Davidson, P., The key role of mica during igneous concentration of tantalum. *Contributions to Mineralogy and Petrology*, **2014**, 167 (6), 1009.
5. Tejedor, N., Recuperación de metales de equipos eléctricos y electrónicos, caso especial de Indio y Tántalo. Universidad de Zaragoza, **2016**.
6. Agulyansky, A., *Chemistry of tantalum and niobium fluoride compounds*. Elsevier: **2004**.
7. Sadoway, D.; Flengas, S., A new process for the separation of tantalum from niobium. *Metallurgical Transactions, B* **1980**, 11 (1), 57-62.
8. Ayanda, O. S.; Adekola, F. A., A review of niobium-tantalum separation in hydrometallurgy, **2011**.
9. Soisson, D. J.; McLafferty, J. J.; Pierret, J. A., Staff-industry collaborative report Tantalum and Niobium. *Industrial & Engineering Chemistry*, **1961**, 53 (11), 861-868.
10. Kabangu, M. J.; Crouse, P. L., Separation of niobium and tantalum from Mozambican tantalite by ammonium bifluoride digestion and octanol solvent extraction. *Hydrometallurgy*, **2012**, 129-130, 151-155.
11. Nete, M.; Purcell, W.; Nel, J. T., Separation and isolation of tantalum and niobium from tantalite using solvent extraction and ion exchange. *Hydrometallurgy*, **2014**, 149, 31-40.
12. Padilla, A. J. Tantalum. Mineral Commodity Spotlight. <https://www.americangeosciences.org/geoscience-currents/tantalum> (recuperado el 11 de enero de 2019).
13. Prego, C. La primera y única mina de coltán de Europa está en un pueblo de Ourense. <https://www.xataka.com/empresas-y-economia/primera-unica-mina-coltan-europa-esta-pueblo-ourense> (recuperado el 29 agosto 2019).
14. Wakenge, C. I.; Dijkzeul, D.; Vlassenroot, K., Regulating the old game of smuggling? Coltan mining, trade and reforms in the Democratic Republic of the Congo. *The Journal of Modern African Studies*, **2018**, 56 (3), 497-522.

15. A. Pampliega, V. A., Coltán, la maldición del Congo. www.elindependiente.com (recuperado el 22 de enero de 2019).
16. Moran, D.; McBain, D.; Kanemoto, K.; Lenzen, M.; Geschke, A., Global supply chains of coltan: a hybrid life cycle assessment study using a social indicator. *Journal of Industrial Ecology*, **2015**, *19* (3), 357-365.
17. Comisión Europea, *Lista de 2017 de materias primas fundamentales para la UE*; Bruselas, **2017**.
18. Stahel, W. R., The circular economy. *Nature News*, **2016**, *531* (7595), 435.
19. Nete, M. Separation and purification of niobium and tantalum from synthetic and natural compounds. University of Free State, Bloemfontein, **2013**.
20. Tantalum Price. <http://www.metalary.com/tantalum-price/> (recuperado el 18 de marzo de 2019).
21. Simandl, G. J., Tantalum market and resources: an overview. *Geological Fieldwork*, **2001**, 2002-1.
22. López, S. C.; Rúa, L. G.; Velásquez, A. P.; Torres, C. S.; Arenas, V. T. In *Coltán: proyecciones en tiempos de paz*, Congreso Internacional en Administración de Negocios Internacionales, Universidad Pontificia Bolivariana, **2017**, 113-128.
23. Hayes, K.; Burge, R., *Coltan Mining in the Democratic Republic of Congo: How Tantalum-using Industries Can Commit to the Reconstruction of the DRC*. Fauna & Flora International, **2003**.
24. Buckman, R. W., New applications for tantalum and tantalum alloys. *JOM*, **2000**, *52* (3), 40-41.
25. Dehbi, A.; Wondrak, W.; Ousten, Y.; Danto, Y., High temperature reliability testing of aluminum and tantalum electrolytic capacitors. *Microelectronics Reliability*, **2002**, *42* (6), 835-840.
26. Bustamante, G.; Cuba Pardo, G., Electrolitos. *Revista de Actualización Clínica Investiga*, **2013**, *39*, 2017.
27. Warner, D., Application of Tantalum Electrolytic Capacitors. *IRE Transactions on Component Parts*, **1955**, *4* (1), 7-43.
28. Jimenez, J. Electronica analogica. El condensador. <https://sites.google.com/site/jjimenezdelapena/el-condensador> (recuperado el 5 de junio de 2019).
29. McLean, D.; Power, F. S., Tantalum solid electrolytic capacitors. *Proceedings of the IRE*, **1956**, *44* (7), 872-878.
30. Upadhyaya, G. S., Powder metallurgical processing and metal purity: A case for capacitor grade sintered tantalum. *Bulletin of Materials Science*, **2005**, *28* (4), 305-307.

31. Berry, R. W.; Sloan, D. J., Tantalum Printed Capacitors. *Proceedings of the IRE*, **1959**, 47 (6), 1070-1075.
32. Freeman, Y. P.; Gladkikh, A.; Rosenberg, Y., Sintered Tantalum and Niobium Sub-micron Powders of Solid Electrolyte Capacitors. *MRS Proceedings*, **2003**, 788, 32.
33. Climent, F.; Castella, G., Caracterización de la reacción de oxidación del tantalio a Ta₂O₅ mediante difracción de rayos X a alta temperatura, análisis térmico y microscopia electrónica de barrido. *Boletín de la Sociedad Española de Cerámica y Vidrio*, **1997**, 36 (4), 413-417.
34. Evans, D. A., Capacitor. Google Patents: **1998**.
35. Ishii, T.; Moteki, R.; Nagai, A.; Eguchi, S.; Ogata, M., Design of Epoxy Encapsulating Compounds for Highly Reliable Surface Mounting Semiconductor Devices. *MRS Proceedings*, **1995**, 390, 71.
36. Aruga, Y.; Hirasawa, K.; Aoki, H.; Hatakeyama, T.; Nakagawa, S.; Ishizuka, M. In *A study on mounting pad shape and thermal resistance for small surface mount devices*, IEEE CPMT Symposium Japan (ICSJ), **2016**, 51-54.
37. Katano, S.; Wajima, T.; Nakagome, H., Recovery of Tantalum Sintered Compact from Used Tantalum Condenser Using Steam Gasification with Sodium Hydroxide. *APCBEE Procedia*, **2014**, 10, 182-186.
38. Iji, M., Recycling of IC Molding Resin Wastes from IC Package Production Processes. *International Symposium on Semiconductor Manufacturing*, **1995**, 197-200.
39. Matsuoka, R.; Mineta, K.; H. Okabe, T., Recycling process for tantalum and some other metal scraps. *TMS Annual Meeting*, **2004**.
40. Niu, B.; Chen, Z.; Xu, Z., An integrated and environmental-friendly technology for recovering valuable materials from waste tantalum capacitors. *Journal of cleaner production*, **2017**, 166, 512-518.
41. Jung, M.; Yoo, K.; Alorro, R. D., Dismantling of electric and electronic components from waste printed circuit boards by hydrochloric acid leaching with stannic ions. *Materials Transactions*, **2017**, 58 (7), 1076-1080.
42. Li, J.; Lu, H.; Guo, J.; Xu, Z.; Zhou, Y., Recycle technology for recovering resources and products from waste printed circuit boards. *Environmental science & technology*, **2007**, 41 (6), 1995-2000.
43. M. Laguna; N. Tejedor; Diez, J. J. Procedimiento para la recuperación de tántalo metal de condensadores electrolíticos, **2018**.
44. Mineta, K.; H. Okabe, T., Recycling Process for Tantalum from Capacitor Scraps and Chlorination by Utilizing Chloride Wastes. *Shigen-to-sozai*, **2005**, 121, 284-290.

45. Mineta, K.; Okabe, T. H., Development of a recycling process for tantalum from capacitor scraps. *Journal of Physics and Chemistry of Solids*, **2005**, 66 (2), 318-321.
46. Chen, W.-S.; Ho, H.-J.; Lin, K.-Y., Hydrometallurgical Process for Tantalum Recovery from Epoxy-Coated Solid Electrolyte Tantalum Capacitors. *Materials (Basel)*, **2019**, 12 (8), 1220.
47. Sasaki, M.; Ishikawa, S.; Nasu, K.; Quitain, A.; Goto, M., Recovery of tantalum from capacitor with solvothermal treatment. *ISFR Spain*, **2011**, 147-148.
48. Spitzcok von Brisinski, L.; Goldmann, D.; Endres, F., Recovery of Metals from Tantalum Capacitors with Ionic Liquids. *Chemie Ingenieur Technik*, **2014**, 86 (1-2), 196-199.
49. Chen, Z.; Niu, B.; Zhang, L.; Xu, Z., Vacuum pyrolysis characteristics and parameter optimization of recycling organic materials from waste tantalum capacitors. *Journal of Hazardous Materials*, **2018**, 342, 192-200.
50. Barabi, N.; Barabi, I., Button contact for surface mounting an IC device to a circuit board. Google Patents: **1997**.
51. Abou-Ras, D.; Kostorz, G.; Bremaud, D.; Kälin, M.; Kurdesau, F.; Tiwari, A.; Döbeli, M., Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In, Ga)Se₂ based solar cells. *Thin Solid Films*, **2005**, 480, 433-438.
52. Priya, A.; Hait, S., Comparative assessment of metallurgical recovery of metals from electronic waste with special emphasis on bioleaching. *Environmental Science and Pollution Research*, **2017**, 24 (8), 6989-7008.
53. Tekin, T.; Bayramoğlu, M., Kinetics of the reduction of MnO₂ with Fe²⁺ ions in acidic solutions. *Hydrometallurgy*, **1993**, 32 (1), 9-20.
54. Orlov, V.; Kiselev, E., Leaching of manganese dioxide from porous bodies. *Russian Journal of Applied Chemistry*, **2012**, 85 (11), 1699-1702.

CAPÍTULO 3:

RECICLAJE DE PLACAS SOLARES DE KESTERITA

INTRODUCCIÓN

ENERGÍA SOLAR

La sociedad actual, así como la industria que la sostiene, está en continuo crecimiento y por ello, la demanda energética es cada vez más elevada. Actualmente, las principales fuentes de energía que se utilizan son combustibles fósiles como el petróleo, el gas y el carbón; sin embargo, estos combustibles de naturaleza fósil tienen una problemática medioambiental inherente, y es que contribuyen a la generación de gases de efecto invernadero (CO_2 , CH_4 , NO_x).¹ Si a la demanda creciente de energía anteriormente mencionada, se le suma el futuro agotamiento de estos combustibles, se hace más evidente el hecho de que las energías renovables sean recursos de gran importancia. Entre las más conocidas y explotadas destacan la energía solar, eólica, hidráulica, etc.

El sol constituye una fuente sostenible de energía, ya que produce luz solar que puede convertirse directamente en electricidad mediante dispositivos fotovoltaicos (FV).² La radiación solar abarca desde el infrarrojo hasta el ultravioleta, sin embargo, no toda la radiación llega a la Tierra, ya que los gases de la atmósfera absorben las ondas ultravioletas.³ Asimismo, la incidencia de esta radiación solar varía en función de las áreas geográficas, por lo que no todas son igual de interesantes para la implantación de dispositivos fotovoltaicos. En la **Figura 3.1** se muestran las zonas geográficas óptimas respecto a la luz solar, como es el caso de España, donde la radiación solar recibida es de las más elevadas dentro de la Unión Europea.⁴

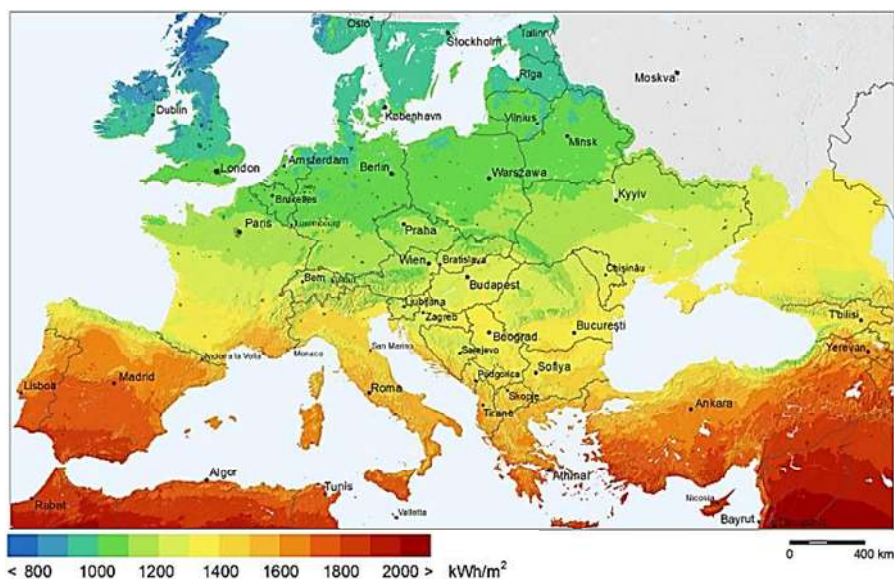


Figura 3.1. Radiación solar global recibida en kWh/m² en Europa.

Debido a la creciente preocupación por el medio ambiente y también, potenciado por una legislación más eco-responsable, se espera un fuerte crecimiento del mercado de energía fotovoltaica. Este crecimiento lleva consigo el consiguiente aumento de sus residuos, que se estima que llegue a alcanzar la cifra de 5.5-6 millones de toneladas de paneles de deshecho en el año 2050.⁵ Por lo tanto, es fundamental desarrollar un proceso de reciclaje para los paneles fotovoltaicos, minimizando el impacto medioambiental y consiguiendo una energía aún más renovable.

PANELES SOLARES

Existe una gran variedad de paneles solares que se diferencian en estructura (silicio monocristalino o silicio amorfo) y composición (telururo de cadmio (CdTe), CuInSe₂ (CIS), CuInGaSe₂ (CIGS)).⁶ La eficacia de los paneles solares va a venir limitada por el fotoabsorbente utilizado. Esto es así porque cada fotoabsorbente presenta una distancia diferente entre la banda de conducción y la banda de valencia, distancia que se conoce como band GAP. De esta forma, los fotones con energía inferior al band GAP no serán absorbidos, minimizando así la eficiencia de conversión.⁷ Este es el principal reto que afronta el diseño de los paneles solares, ya que aunque la luz solar posea fotones con longitudes de onda desde el ultravioleta hasta el infrarrojo (280-2500 nm), las celdas solares actuales sólo pueden aprovechar una fracción pequeña de estos fotones.⁸ En la **Figura 3.2** se muestra el rango de luz que se aprovecha según el tipo de celda solar.

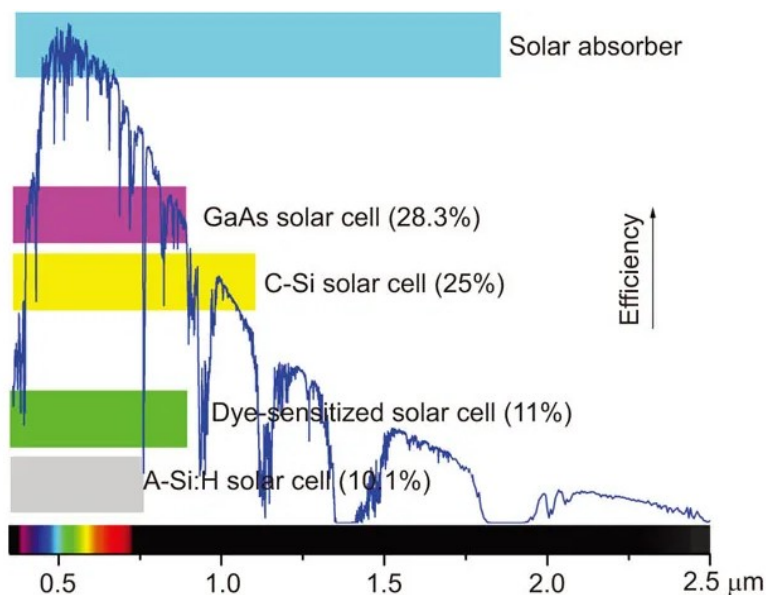


Figura 3.2. Espectro solar, longitud de onda de trabajo y eficiencia para varios tipos de celdas solares.

Como se observa en la **Figura 3.2**, las celdas solares de GaAs (arseniuro de galio), DSC y silicio amorfo funcionan de manera más eficiente en la región del visible y su absorción máxima alcanza los 900 nm aproximadamente. La estructura del silicio va a determinar fuertemente su eficiencia, puesto que en el caso del silicio cristalino proporciona mayor eficiencia en la región de 950-1100 nm,⁹ con una energía de 1.12 eV; mientras que el silicio amorfo alcanza una eficiencia máxima a $\lambda = 700$ nm siendo la energía de la band gap 1.77 eV.⁷

La tecnología de silicio es la más utilizada ya que presenta la ventaja de la abundancia de su elemento principal, el silicio; aunque por contra, el proceso de fabricación requiere elevados tiempos y costes de producción.¹⁰ Otras tecnologías como las de CdTe, CIS y CIGS también presentan importantes desventajas como la toxicidad del cadmio o el suministro de indio,¹¹ ya que están compuestas por materias primas críticas, CRM (*Critical Raw Materials*). Los CRM son materiales importantes desde el punto de vista económico y estratégico para la economía europea, pero existe un riesgo en su suministro. Entre ellos se encuentran los metales mencionados; indio, galio y telurio,¹² los cuales son muy importantes por su uso en la electrónica de una gran variedad de dispositivos.

El desarrollo de una tecnología fotovoltaica libre de CRM garantiza una economía sostenible y por ello, la nueva generación de placas formadas por fotoabsorbentes de kesterita, $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ (CZTS) y $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$ (CZTSSe), están recibiendo una especial atención.¹³ El compuesto CZTS(S)Se es un semiconductor tipo P con una banda GAP entre 1.0 y 1.5 eV, y alto coeficiente de absorción (10^4 cm^{-1}),¹⁴ por lo que posee unas características óptimas para actuar como fotoabsorbente en las placas solares.¹⁵ La kesterita se desarrolla como solución a la presencia de elementos escasos y costosos presentes en los CIGS, sustituyendo indio y galio por cobre y zinc (**Figura 3.3**).¹⁶ Mientras que la abundancia de indio y galio es de 0.3 y 10 ppm respectivamente, el cobre posee una abundancia de 60 ppm y el zinc de 300 ppm en la corteza terrestre.¹⁷

Los CIGS y CZTS son compuestos que cristalizan en la estructura de la calcopirita, CuFeS_2 . Estos tienen una naturaleza semiconductor y son capaces de absorber la mayor parte de los fotones procedentes de la luz solar.¹⁸⁻¹⁹ Las celdas de kesterita fueron fabricadas por primera vez en 1997, y aunque entonces poseían una conversión de energía del 0.66%;²⁰ su eficiencia actualmente ha alcanzado el valor de 13.8% en celdas a nivel de laboratorio.²¹

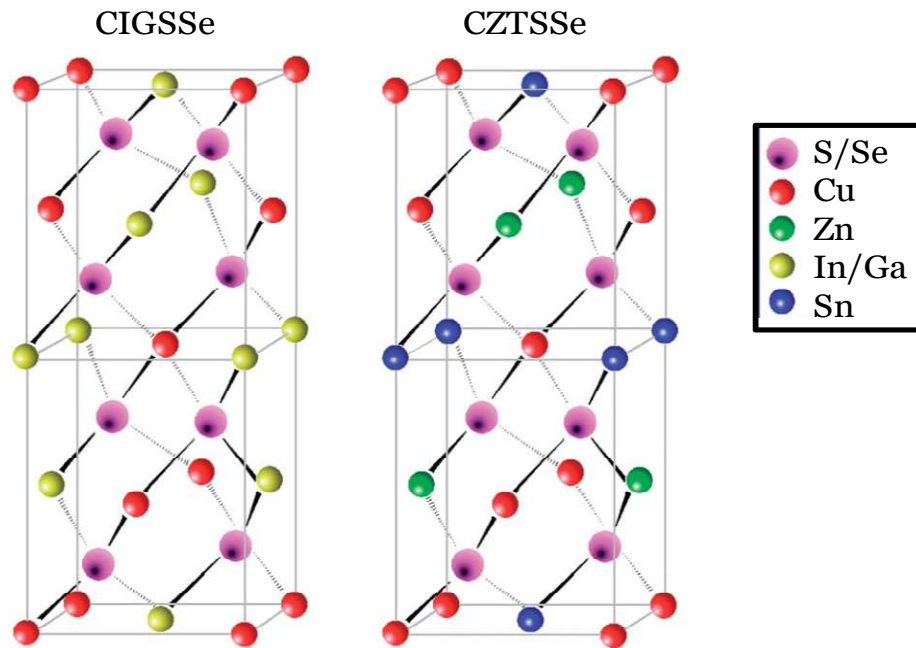


Figura 3.3. Estructura de CIGSSe (izq.) y CZTSSe (dcha.).²²

La gran ventaja de los dispositivos fotovoltaicos de película delgada de CZT(S)Se, es que requieren un menor consumo de energía así como menores costes de producción, en comparación a los dispositivos fotovoltaicos convencionales.²³ Además, los fotoabsorbentes de kesterita están compuestos por elementos abundantes y accesibles en la corteza terrestre (cobre, zinc, estaño y selenio, y en ocasiones azufre). Sin embargo, sigue siendo necesario el reciclaje tanto del selenio, como del resto de metales, para que no acaben en vertederos y se pueda desarrollar una economía sostenible y circular.¹³

ESTRUCTURA DE LAS PLACAS FOTOVOLTAICA DE KESTERITA

Las placas solares se fabrican con materiales semiconductores en los que la energía de los electrones de valencia de sus átomos es similar a los fotones provenientes del sol. Generalmente, los semiconductores en electrónica poseen una unión PN, es decir, un semiconductor tipo P (poseedor de huecos) y un semiconductor tipo N (con exceso de electrones), cuyo contacto es fundamental para el funcionamiento de los dispositivos. La radiación solar incide sobre la unión PN, produciendo el movimiento de electrones de un semiconductor a otro, y de esta forma, se genera electricidad (**Figura 3.4**).²⁴

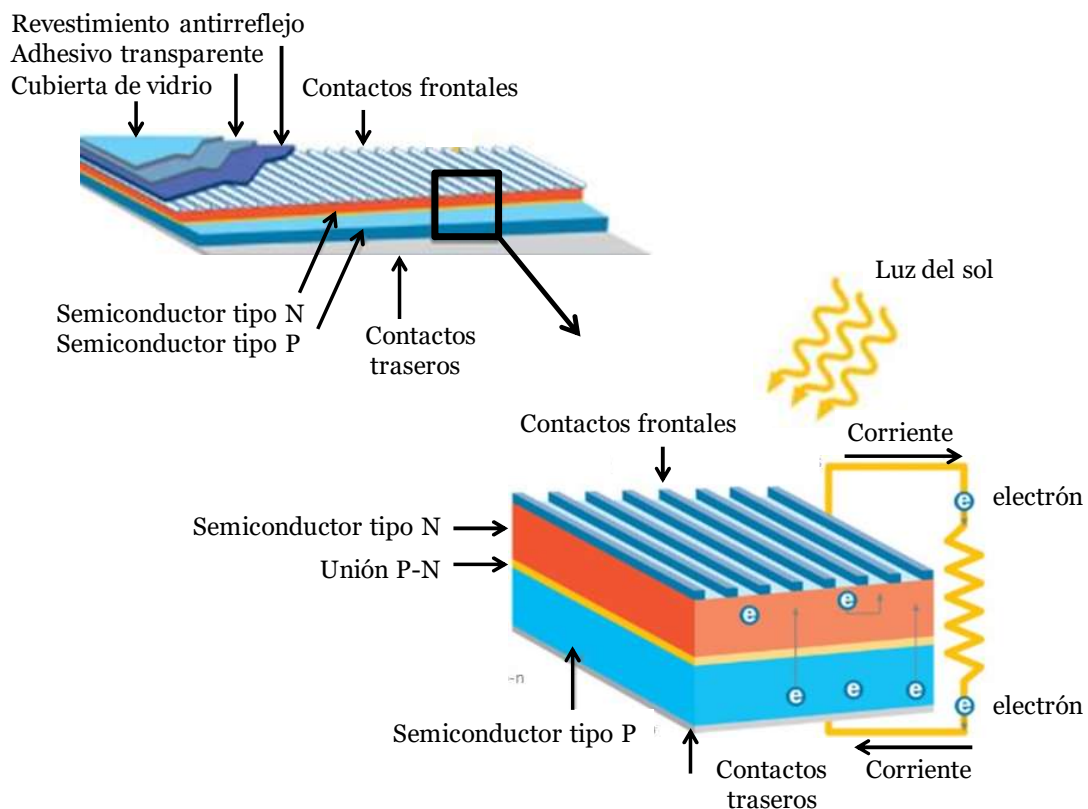


Figura 3.4. Uniones PN y su funcionamiento en una placa fotovoltaica.²⁵

Los paneles fotovoltaicos de kesterita se denominan de capa fina porque poseen el mismo coeficiente de absorción que los dispositivos de silicio pero con menor espesor, 4-5 μm frente a los 200 μm de las células de silicio.¹⁰ Además, permiten depositar una gran variedad de materiales entre los diferentes sustratos que conforman la celda.²⁶ La composición estándar de los paneles fotovoltaicos de capa fina de kesterita se muestra en la **Figura 3.5**, sobre sustrato de vidrio denominado SLG (*Soda Lime Glass*).

Vidrio (SLG)
Molibdeno (Mo)
Sulfuro de molibdeno (MoS₂)
CZT(S)Se
Sulfuro de cadmio (CdS)
Óxido de zinc (ZnO)
Óxido de indio y estaño (ITO)
Indio (In)

Figura 3.5. Estructura y composición de las placas de kesterita.

El sustrato de vidrio está en contacto con el contacto trasero de molibdeno. Éste se deposita mediante ablación catódica y es parcialmente selenizado a alta temperatura.²⁷ A continuación, se sintetizan las películas de kesterita mediante un proceso de co-electrodeposición de un precursor de CuZnSn. Sobre él se realiza un paso de selenización/sulfuración y final un recocido térmico, obteniendo de esta forma un semiconductor de tipo P.²⁸⁻²⁹ Para eliminar las posibles fases secundarias formadas y para pasivar la superficie,³⁰⁻³¹ se realizan una serie de tratamientos químicos con permanganato de potasio (KMnO₄) y sulfuro amónico ((NH₄)₂S).

La unión PN se completa con el CdS, que actúa como semiconductor tipo N y también como corrector de resistencia (buffer).³²⁻³³ Finalmente se encuentra una capa de semiconductor intrínseco, ZnO que disminuye las recombinaciones hueco-electrón,³⁴ un transportador de carga, ITO e In que actúa como contacto frontal.³⁵

Los fotoabsorbentes de kesterita son bastante versátiles y aunque generalmente se depositan sobre un sustrato de vidrio, también se pueden utilizar sustratos de acero inoxidable. Estos sustratos de acero ofrecen ventajas respecto a los de vidrio en términos de propiedades mecánicas, conductividad y compatibilidad en procesos a alta temperatura, además de facilidades en el transporte e instalación debido a su mayor flexibilidad y en ocasiones, menor peso.³⁶⁻³⁷

RECICLAJE DE LAS PLACAS SOLARES

Los módulos solares que se reciclan corresponden sólo a un 10% de los puestos en el mercado en todo el mundo. Este valor tan bajo parece ser debido principalmente a una falta de regulación. Otro motivo es el económico, ya que como sucede en el caso de las placas de silicio, no poseen suficientes materiales valiosos para que sea rentable su recuperación, siendo el coste de reciclaje superior a su disposición en vertederos.³⁸

El reciclaje de las placas solares se ha estudiado mediante diferentes procesos, como son disolución química, irradiación ultrasónica, calentamiento electrotérmico, pirolisis, separación mecánica y desintegración física, entre otros. La mayoría de ellos están aún en proceso de desarrollo, y los procesos que sí han sido comercializados, recuperan sólo una porción pequeña de los materiales que lo componen.³⁹

El objetivo de los procesos de reciclaje es la recuperación de los materiales intactos para su reutilización o reciclaje directo. En el caso de las placas solares, se obtienen los marcos de aluminio, chapas, el vidrio y las células solares sin roturas y en buen estado. Se puede recuperar hasta el 95% de los materiales que componen las celdas solares, no

obstante, mediante procesos complejos que actualmente se encuentran a escala de laboratorio.⁴⁰

Actualmente no hay ningún proceso de reciclaje desarrollado para las placas de kesterita, sin embargo, recientemente sí que se han estudiado métodos para las placas de CIGS. En ellas, el selenio se recupera mediante oxidación térmica, y los metales (cobre, indio y galio) mediante extracción con disolventes o electrodeposición.⁴¹

COMPOSICIÓN DE LAS PLACAS SOLARES DE KESTERITA

Los principales elementos que se encuentran en las celdas solares son los que se destacan en la **Figura 3.6**, a saber por un lado cobre, zinc, estaño y selenio, que componen el fotoabsorbente de kesterita; y por otro lado molibdeno e indio que se encuentran en las capas frontales.

¹ H 1.008																	² He 4.003
³ Li 6.94	⁴ Be 9.01											⁵ B 10.81	⁶ C 12.01	⁷ N 14.01	⁸ O 16.00	⁹ F 19.00	¹⁰ Ne 20.18
¹¹ Na 22.99	¹² Mg 24.31											¹³ Al 26.98	¹⁴ Si 28.09	¹⁵ P 30.97	¹⁶ S 32.07	¹⁷ Cl 35.45	¹⁸ Ar 39.95
¹⁹ K 39.10	²⁰ Ca 40.08	²¹ Sr 44.96	²² Ti 47.87	²³ V 50.94	²⁴ Cr 52.00	²⁵ Mn 54.94	²⁶ Fe 55.85	²⁷ Co 58.93	²⁸ Ni 58.69	²⁹ Cu 63.55	³⁰ Zn 65.39	³¹ Ga 69.72	³² Ge 72.61	³³ As 74.92	³⁴ Se 78.96	³⁵ Br 79.90	³⁶ Kr 83.80
³⁷ Rb 85.47	³⁸ Sr 87.62	³⁹ Y 88.91	⁴⁰ Zr 91.22	⁴¹ Nb 92.91	⁴² Mo 95.94	⁴³ Tc 98.91	⁴⁴ Ru 101.1	⁴⁵ Rh 102.9	⁴⁶ Pd 106.4	⁴⁷ Ag 107.9	⁴⁸ Cd 112.4	⁴⁹ In 114.8	⁵⁰ Sn 118.7	⁵¹ Sb 121.8	⁵² Te 127.6	⁵³ I 126.9	⁵⁴ Xe 131.3
⁵⁵ Cs 132.9	⁵⁶ Ba 137.3	⁵⁷ La 138.9	⁷² Hf 178.5	⁷³ Ta 180.9	⁷⁴ W 183.8	⁷⁵ Re 186.2	⁷⁶ Os 190.2	⁷⁷ Ir 192.2	⁷⁸ Pt 195.1	⁷⁹ Au 197.0	⁸⁰ Hg 200.6	⁸¹ Tl 204.4	⁸² Pb 207.2	⁸³ Bi 209.0	⁸⁴ Po 209.0	⁸⁵ At 210.0	⁸⁶ Rn 222.0
⁸⁷ Fr 223.0	⁸⁸ Ra 226.0																

Figura 3.6. Principales elementos de la tabla periódica presentes en las celdas.

- Cobre

El cobre es un metal de transición de color rojo con número atómico 29, y se caracteriza por su elevada conductividad térmica y eléctrica, además de por ser dúctil y maleable. En la naturaleza se encuentra en estado metálico o formando sulfuros, arseniuros, cloruros y carbonatos.⁴² Sin embargo, en algunos de esos sulfuros (CuFeS₂, Cu₂S), óxidos y carbonatos (Cu₂O, Cu₂CO₃(OH)₂), el cobre a menudo se encuentra en proporciones inferiores al 1%.⁴³ Por ello, el reciclaje de chatarras y aleaciones de cobre se está convirtiendo en una fuente de cobre cada vez más importante, siendo en 2010 el 10-15% de la producción total de cobre metal.⁴⁴

- Zinc

En lo que respecta al zinc, es un metal diamagnético de color blanco azulado y número atómico 30, el cual arde en el aire con llama verde azulada. Es un buen conductor de la electricidad, duro y quebradizo pero al calentar se vuelve maleable.⁴⁵ El 95% del zinc se extrae de la blenda de zinc, ZnS, que se encuentra combinado con sulfuros de cobre, plomo y hierro. Para su extracción, se realiza la molienda del mineral y por flotación se obtiene un concentrado de sulfuro de zinc. Posteriormente, mediante transformaciones de oxidación, reducción con carbón o electrodeposición, entre otros tratamientos, se obtiene finalmente el zinc.⁴⁶

- Estaño

El estaño es un metal blanco y maleable de número atómico 50. Posee dos alótropos, el estaño blanco que es conductor eléctrico y el estaño gris que es un semiconductor.⁴⁷ La principal mena del estaño es la casiterita, mineral del óxido de estaño (IV). La extracción se realiza mediante tostación, flotación y fusión reductora del SnO₂ con coque o carbón a 1200-1300 °C de temperatura.⁴⁸

- Selenio

El selenio es un elemento perteneciente al grupo de los no metales con número atómico 34. Al igual que ocurría con el estaño, se puede encontrar en varias formas alotrópicas que se caracterizan por su diferente coloración: negra, roja y gris. El selenio rojo y negro corresponden a la forma amorfa, transformándose de rojo a negro al calentar; la forma cristalina es de color gris brillante.^{47, 49} El selenio es un elemento relativamente raro en la corteza terrestre, y se obtiene principalmente de la refinación de cobre electrolítico mediante varios procesos como la tostación con ácido sulfúrico o la volatilización directa de dióxido de selenio.⁵⁰

- Indio

El indio es un metal de color plateado, blando y maleable de número atómico 49. Se encuentra en la corteza terrestre en una proporción de 0.05 ppm.⁴⁷ El indio se recupera principalmente como subproducto de la extracción de la mena de zinc.⁵¹ En las celdas solares, el indio está presente de dos formas distintas: en forma de metal y de ITO (*Indium Tin Oxide*). Este compuesto está formado por cantidades variables de óxidos de indio y estaño, siendo la composición más extendida 74% de indio, 18% de oxígeno y 8% de estaño.⁵² Su utilización se debe a sus propiedades como óxido conductor transparente y a que presenta elevada estabilidad a largo plazo.

- Molibdeno

El molibdeno es un metal de transición de color blanco plateado, número atómico 42 y es uno de los metales con punto de fusión más elevado, 2623 °C.⁴⁷ Se utiliza como contacto en las celdas debido a su dureza y baja reactividad, que permite el trazado de las posteriores capas sin dañarlo y sin alterar su estructura.⁵³ El molibdeno se encuentra en los minerales wulfenita (PbMoO_4) y powellita (CaMoO_4), pero se obtiene principalmente de la molibdenita (MoS_2) y también como subproducto en la extracción del cobre y del wolframio.⁴⁵

OBJETIVOS

Como se ha mencionado anteriormente, un proceso de reciclaje ideal sería aquel que permitiera recuperar todos los componentes, en este caso de una celda solar, de forma sencilla y con las mínimas alteraciones posibles. Así, entre los objetivos que se han marcado en este capítulo se encuentran:

- Desarrollar un proceso de reciclaje para la kesterita sintética.
- Verificar el proceso en una muestra de kesterita extraída de celdas.
- Recuperar los sustratos de las celdas solares.
- Obtener los metales que componen las celdas, además de los propios de la kesterita.
- Estudiar el escalado del proceso desarrollado.
- Analizar los costes y beneficios económicos de su industrialización.

La consecución de estos objetivos específicos llevará a alcanzar el objetivo principal de reciclar las placas solares de kesterita.

DISCUSIÓN DE RESULTADOS

El reciclaje de la kesterita se desarrolló en primer lugar sobre una muestra sintética, para su posterior verificación en una muestra real. Para ello, se sintetizó la kesterita en el laboratorio y se caracterizó por las técnicas de Fluorescencia de Rayos X (XRF), espectroscopia Raman y Difracción de Rayos X (XRD), para así comprobar la correcta síntesis del fotoabsorbente.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE KESTERITA

La síntesis de kesterita se realizó a partir de sus elementos constitutivos en relación estequiométrica, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S,Se})_4$, siendo 50:50 la proporción molar de azufre y selenio, proceso realizado a 550 °C en atmósfera inerte.²³ De esta forma, se obtuvo la kesterita en forma de material de color negro, fácilmente pulverizable. La composición de la kesterita se analizó por XRF y se calculó la proporción de los elementos (Cu, Zn, Sn y Se) en relación a 1 mol de Zn (**Tabla 3.1**).

Tabla 3.1. Análisis XRF de kesterita sintética, su proporción molar y la proporción teórica.

	Cu	Zn	Sn	Se
XRF (%)	25.7	13.8	25.9	34.6
Proporción	1.9	1.0	1.0	2.1
Teórica	2.0	1.0	1.0	2.0

Con base a los resultados de la **Tabla 3.1**, se concluyó que se había obtenido kesterita de composición $\text{Cu}_{1.9}\text{ZnSnS}_x\text{Se}_{2.1}$. Dado que por la técnica XRF no se pudo identificar el azufre, se realizó un análisis por espectroscopia Raman para confirmar tanto su presencia, como su incorporación a la kesterita. En la **Figura 3.7** se recoge el espectro de Raman obtenido para la kesterita sintetizada (arriba) y para una muestra CZTSe que no contiene azufre (abajo). Así se puede observar la alteración del espectro de la kesterita respecto del de CZTSe debido a la incorporación del azufre a la estructura. Se dan picos adicionales como consecuencia de las vibraciones S-Se (picos a 190, 219 y 329 cm^{-1}), y de la misma forma desaparecen las vibraciones Se-Se presentes en la muestra CZTSe. Se realizó también una evaluación de la cantidad de azufre mediante un método de calibración,⁵⁴ siendo para esta muestra: $[\text{S}] / [\text{S}] + [\text{Se}] = 0.49$.

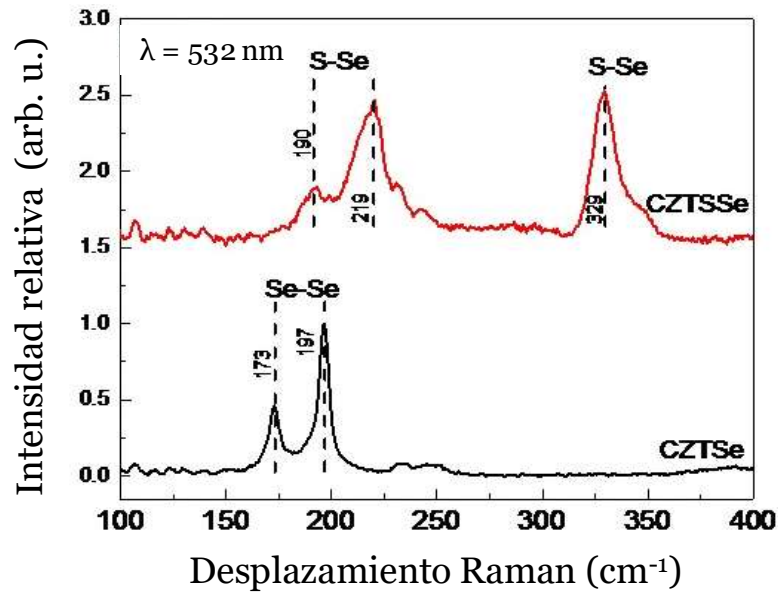


Figura 3.7. Espectro de Raman de la kesterita sintética (arriba) y CZTSe (abajo).

La estructura de la kesterita sintetizada se estudió más profundamente mediante el análisis de Difracción de Rayos X (XRD). Cuyos resultados identificaron kesterita,³¹ CZTS_{Se}, como la fase principal y Zn(S,Se) y Sn(S,Se) como fases secundarias, aunque en un porcentaje ínfimo (**Figura 3.8**).

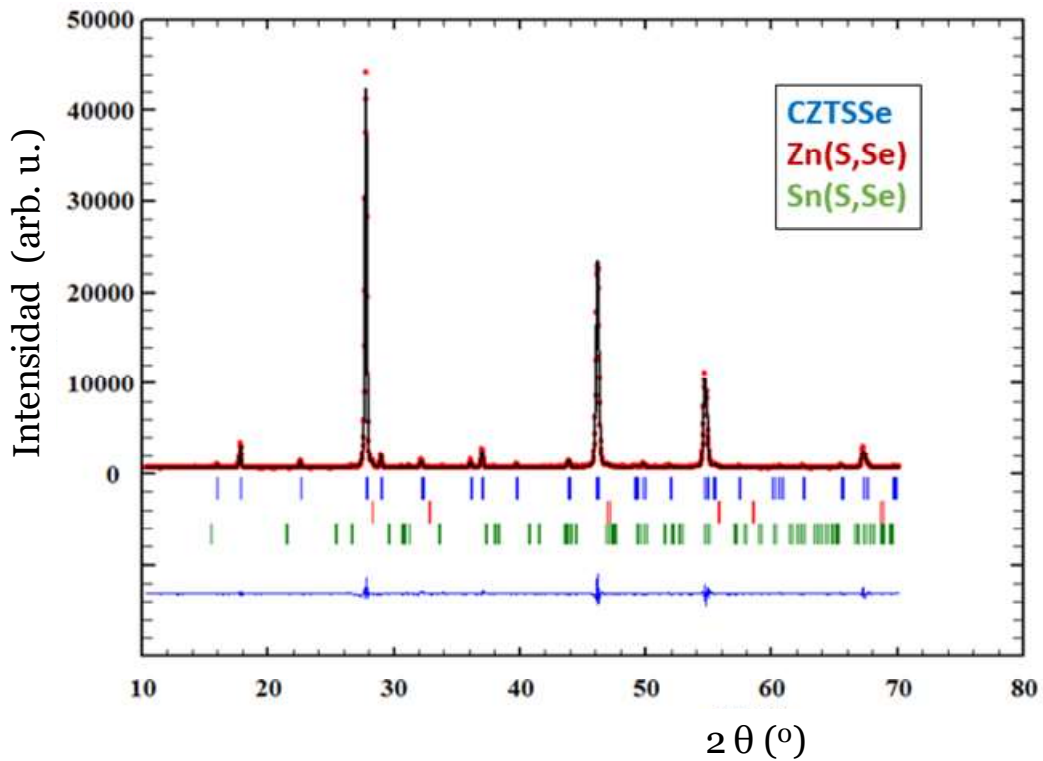


Figura 3.8. Difracción de rayos X de la kesterita sintética.

Los parámetros de la estructura se determinaron mediante el refinamiento de Le Bail y la relación S/(S+Se) se calculó de acuerdo a la ley de Vegards.⁵⁵⁻⁵⁶ Dando como resultado para CZTSSe: $a = 5.564$ (1) Å, $c = 11.089$ (2) Å, $S / (S + Se) \approx 0.5$; y para las fases secundarias, Zn (S, Se): $a = 5.465$ (1) Å, $S / (S + Se) \approx 0.77$, y Sn (S, Se): $S / (S + Se) \approx 0.1$.

RECICLAJE DE KESTERITA SINTÉTICA

❖ RECUPERACIÓN DE SELENIO

Una vez caracterizada la kesterita sintetizada, se abordó el reciclaje de selenio en primer lugar, ya que presenta propiedades químicas más diferentes respecto a los metales presentes: cobre, zinc y estaño.⁴⁹ Así, se planteó un procedimiento de oxidación térmica de la kesterita para la obtención del óxido de selenio, y a continuación, una reducción.

🚧 Oxidación térmica de kesterita

La oxidación térmica se estudió en varios equipos: mufla, horno de fundición de laboratorio y horno tubular; a diferentes tiempos y temperaturas para obtener las condiciones óptimas y aplicarlas a la muestra de kesterita extraída de las celdas.

◆ Mufla

La kesterita sintética se sometió a tratamiento térmico en una mufla a diferentes temperaturas, desde 400 hasta 800 °C. La cantidad de SeO₂ extraído se muestra en la **Tabla 3.2**, y fue calculado mediante análisis XRF de la muestra residual.

Tabla 3.2. Resultados del tratamiento térmico de kesterita sintética en mufla.

Temperatura (°C)	400	500	600	700	800
Tiempo (minutos)	900	900	240	30	20
Extracción de selenio (%)	61.5	88.2	98.4	99.2	99.4

Los resultados de la **Tabla 3.2** mostraron que la extracción de selenio se producía de forma más cuantitativa a temperaturas superiores a 400 °C, asimismo también se pudo observar como conforme se aumentaba la temperatura, disminuía el tiempo de calentamiento.

Para una completa extracción fue necesario un tratamiento térmico a temperaturas en un rango de 700-800 °C, alcanzándose sólo entonces conversiones superiores al 99%.

Para comprobar que este proceso provocaba únicamente la separación de selenio, una muestra de kesterita oxidada se sometió a 750 °C durante 2 h en la mufla. Transcurrido ese tiempo, se analizó la muestra residual por XRF proporcionando la relación de Cu:Zn:Sn, 2.0:1.0:1.1. El residuo sólido también se analizó por ICP-OES, dando como resultado que la composición del residuo eran los óxidos de cobre, zinc y estaño, en una proporción similar a la obtenida por XRF: Cu:Zn:Sn 2.0:0.94:1.02. Por lo tanto, se concluyó que durante el calentamiento se extrajo únicamente el azufre y el selenio, y que más tiempo de calentamiento no produjo pérdida del resto de metales. Además, de la selectividad observada, este resultado también puso de manifiesto la separación total de selenio, ya que no se detecta en la muestra residual.

Sin embargo, a pesar de los buenos resultados en lo que respecta a la conversión y separación de SeO₂, este equipo no es adecuado para una recuperación total del dióxido de selenio ya que aunque se observaron cristales blancos (correspondientes al dióxido de selenio condensado) a la salida de la mufla, no se pudo recolectar la totalidad del dióxido de selenio por pérdidas asociadas al diseño del equipo.

Con estos datos podemos concluir que el calentamiento en la mufla, en presencia de aire, tiene lugar la oxidación de todos los componentes de la kesterita y la eliminación del azufre (previsiblemente como dióxido) y del selenio; también como dióxido de selenio, que se detecta como cristales blancos. Sin embargo, el diseño experimental de este equipo no permite su recolección para futuros tratamientos. Se concluye que se trata de un proceso de oxidación que se realiza a alta temperatura y por la presencia de oxígeno del aire en el interior de la mufla.

◆ **Horno de fundición de laboratorio**

Debido a las dificultades observadas en la mufla para una completa recuperación de selenio, se estudió el mismo proceso en un horno de fundición de laboratorio de menor tamaño y que poseía un diseño apto para la recuperación de los vapores condensados.

En esta ocasión, utilizando la misma cantidad de muestra, se requirió mayor tiempo de reacción, 4 h, en comparación a los ensayos en la mufla. Además se observó que un aumento de temperatura producía la extracción de estaño a la vez que de selenio (**Figura 3.9**).

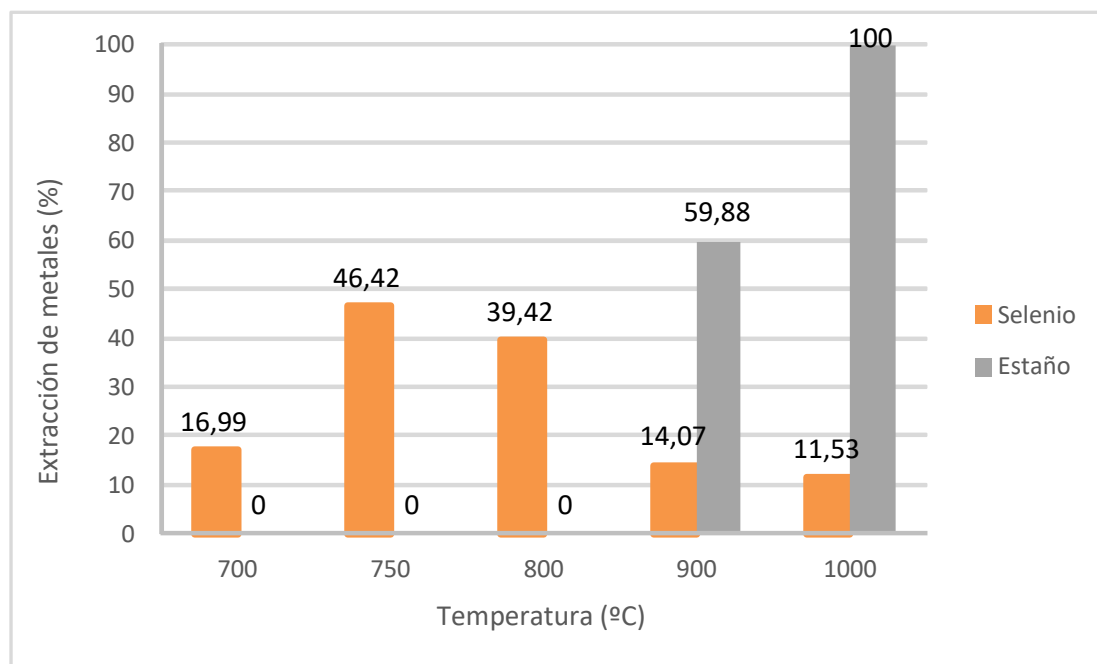


Figura 3.9. Extracción de selenio y estaño tras tratamiento térmico en horno de laboratorio.

Como se observa en la **Figura 3.9**, al aumentar la temperatura de 700 a 750 °C, se observa un aumento de la extracción de selenio que sin embargo, disminuye al seguir incrementando la temperatura a 800 °C. Al seguir incrementando la temperatura a 900 y 1000 °C se observa como se produce una rápida extracción de estaño a la vez que sigue disminuyendo la del selenio.

La pérdida de estaño se atribuyó a la formación de sulfuro de estaño (SnS) y a su descomposición y evaporación en atmósfera inerte; mecanismo que consta de dos etapas. En primer lugar se produce la disociación de la kesterita en compuestos binarios y/o ternarios; y a continuación, se produce la evaporación del SnS.⁵⁷ Se podría haber abordado el reciclaje de la kesterita comenzando por la extracción de estaño, pero éste se encontraba impurificado con selenio, por lo que se requeriría un paso adicional de purificación y una pérdida en la posterior recuperación de selenio.

Otra diferencia significativa observada fue la forma en la que se recuperó la muestra residual, ya que en el caso de la mufla era polvo y en el horno una aleación metálica, como se muestra en la **Figura 3.10**. El posterior tratamiento de la muestra residual en forma de una pieza metálica dificultaría la separación de los componentes, en comparación al tratamiento de la muestra en polvo.

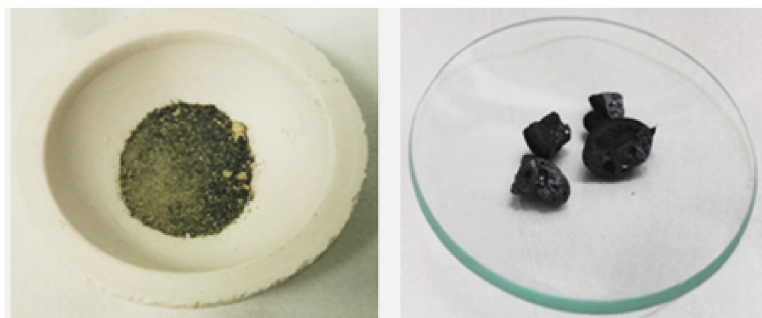


Figura 3.10. Muestra residual tras tratamiento en mufla (izq.) y tras el horno de laboratorio (dcha.)

Las diferencias observadas, respecto a la extracción del selenio y la recuperación de la muestra residual, en el tratamiento térmico se atribuyeron al tamaño de cada equipo, dado que el volumen interior de la mufla era diez veces mayor al tamaño del crisol del horno de laboratorio. Esta diferencia de capacidad se relacionó con la cantidad de aire y por lo tanto, de oxígeno disponible para la oxidación de los elementos. Para comprobar dicha hipótesis se introdujo selenio comercial en el horno y se calentó, observándose un condensado color rosa, correspondiente a una forma alótropa del selenio.⁴⁷ Esta prueba confirmó que el selenio se evaporaba sin oxidarse, por lo tanto este equipo no disponía de cantidad suficiente de oxígeno.

◆ **Horno tubular**

Con base en los resultados obtenidos en los ensayos anteriores, se buscó un equipo que aunara los dos requisitos necesarios para la oxidación del selenio, es decir, una cantidad suficiente de oxígeno así como una fácil recuperación del SeO_2 . Por ello, se utilizó un horno tubular, el cual dispone de una entrada de aire para la oxidación térmica de kesterita, y una zona para la recuperación del dióxido selenio condensado.

El horno se utilizó en disposición vertical para favorecer el contacto entre el oxígeno del aire y la muestra de kesterita. Así, la muestra se colocó en el centro del reactor de cuarzo y se sometió a oxidación térmica, tal y como se muestra en la **Figura 3.11**. La reacción con el flujo de oxígeno produjo la oxidación y evaporación del selenio, que finalmente condensó en la zona superior del reactor de cuarzo que se encontraba a temperatura ambiente. El resto de metales (cobre, zinc y estaño) también se oxidaron pero mientras éstos permanecieron en la muestra residual, el azufre oxidado fue neutralizado a la salida del reactor en un frasco lavador equipado con una disolución de NaOH 2 M.

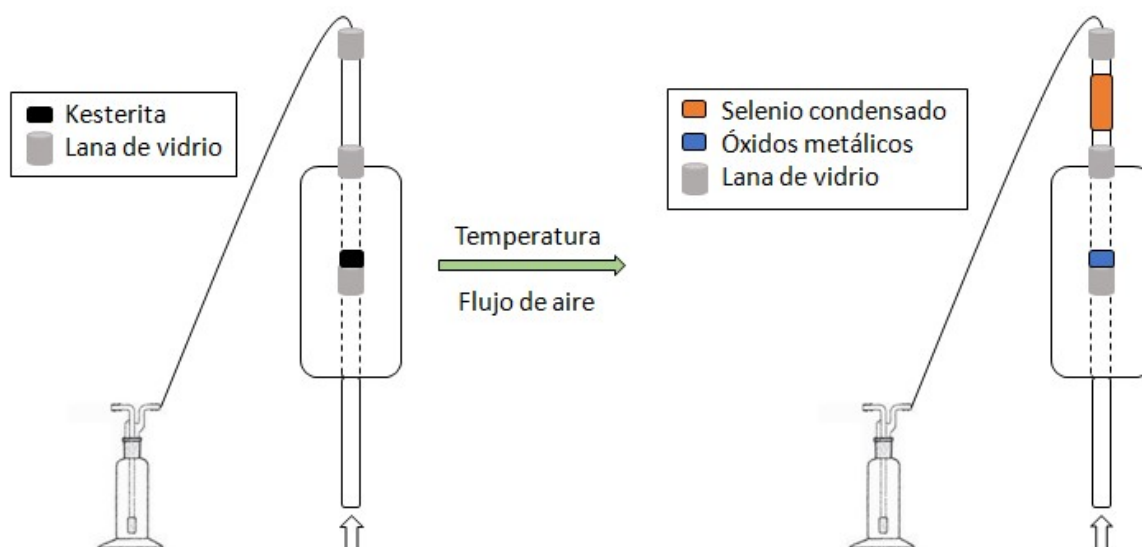


Figura 3.11. Extracción de selenio en horno tubular.

La oxidación térmica se realizó a varias temperaturas: 700, 730 y 750 °C, así como a distintos flujos de aire; 20, 40 y 60 mL/min. El tiempo establecido fue de 2 h de reacción, pues en ese momento cesaron los vapores de selenio. Aparentemente la extracción de selenio de la muestra de kesterita mejoraba conforme se aumentaba el flujo de aire, sin embargo, la recuperación de selenio condensado era menor. Este hecho se atribuyó a una pérdida del selenio a través del sistema arrastrado por el flujo de aire, puesto que la lana de vidrio colocada a la salida del reactor de cuarzo presentaba una coloración rosácea; y en el frasco lavador, también se encontró un polvo de esta misma tonalidad. Por tanto, las diferencias observadas respecto a la extracción de selenio de la muestra de kesterita y la recuperación de selenio condensado se asociaron a pérdidas asociadas al diseño del equipo y a la manipulación experimental.

Los resultados se recogen en la **Tabla 3.3**, en los que se puede observar cómo se logró una mayor extracción de selenio a temperaturas a partir de 730 °C. En lo que respecta al flujo, parece que aunque se trata de un parámetro necesario, no es tan crítico como la temperatura; puesto que trabajando con el mismo flujo, el porcentaje de selenio extraído es fuertemente dependiente de la temperatura. Sin embargo, se debe tener en cuenta los resultados más satisfactorios obtenidos a bajos flujos, dado que sino parte del selenio se perdía arrastrado por el flujo de aire a través del sistema del reactor.

Tabla 3.3. Resultados del tratamiento térmico de kesterita sintética en horno tubular.

Temperatura (°C)	Flujo aire (mL/min)	Se (%) extraído	Se (%) recuperado
700	20	75.8	74.1
	40	77.3	72.4
	60	86.7	69.6
730	20	97.2	85.8
	40	98.7	80.0
	60	99.0	72.1
750	20	99.3	94.4
	40	99.5	87.3
	60	99.8	82.3

Con base a estos valores de extracción y recuperación, se establecieron como condiciones óptimas a un flujo de aire de 20 mL/min, y una temperatura de calentamiento de 750 °C.

Asimismo, cabe mencionar que el polvo condensado poseía una coloración rojiza característica de una forma alotrópica del selenio,⁴⁷ lo que sugirió que el selenio recuperado no se había oxidado por completo. Este polvo se analizó por espectroscopia de emisión atómica mediante plasma acoplado inductivamente (ICP-OES, por sus siglas en inglés), confirmando que la composición del polvo condensado era aproximadamente 49% SeO₂ y 51% Se.

Las dos especies presentes, dióxido de selenio y selenio elemental, se separaron fácilmente aprovechando su diferente solubilidad en agua, pues mientras que el selenio es insoluble, no lo es el dióxido de selenio. De esta forma, el polvo se lavó con agua destilada y posteriormente se filtró, obteniendo el selenio y dejando el dióxido de selenio en las aguas madres, que se evaporaron a sequedad como se muestra en la **Figura 3.12**. El selenio inicialmente de coloración rosácea, se transformó en selenio negro tras el secado en la estufa a 110 °C.

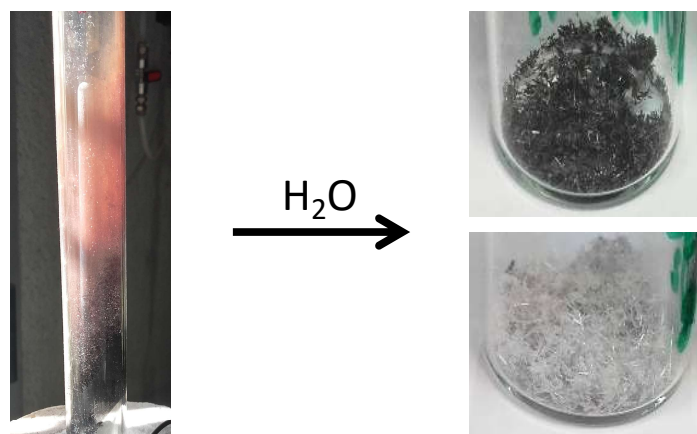


Figura 3.12. Separación del Se y SeO_2 del polvo condensado.

La presencia de selenio sin oxidar se atribuyó inicialmente al azufre presente en la kesterita, ya que al igual que el resto de metales, éste se oxidó a dióxido de azufre durante la oxidación térmica. El dióxido de azufre es un conocido agente reductor, y es capaz de reducir el dióxido de selenio a selenio elemental.⁵⁸ Esta hipótesis se comprobó realizando la oxidación térmica de kesterita sin azufre, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, que fue proporcionada por IREC. La muestra se sometió a oxidación térmica con las condiciones de reacción establecidas según el estudio anterior, $750\text{ }^\circ\text{C}$ y 20 mL/min ; sin embargo, la muestra condensada poseía un aspecto similar a la recuperada de la kesterita con azufre. El análisis de ICP-OES terminó por confirmar que esta muestra también estaba compuesta por selenio y dióxido de selenio. De esta forma, se concluyó, que el mecanismo de extracción de selenio no es únicamente la oxidación a dióxido de selenio y su evaporación, sino también la directa evaporación de selenio elemental sin oxidación previa.

Reducción de dióxido de selenio

El objetivo del reciclaje de las placas solares es la recuperación de sus constituyentes en estado elemental para su reincorporación en las celdas fotovoltaicas o, en otras aplicaciones dependiendo de la pureza obtenida. Por lo tanto se realizó la transformación del dióxido de selenio a selenio elemental mediante varios agentes reductores. No obstante, y dado que en el proceso de oxidación se encontró tanto dióxido de selenio como selenio elemental, se trataron separadamente. El selenio elemental se recuperó mediante lavado con agua destilada del interior del reactor y filtración. El dióxido de selenio se disolvió en el agua destilada del lavado y se mantuvo en disolución para su posterior reducción. Las reacciones se realizaron con dióxido de selenio comercial para obtener las condiciones óptimas y aplicarlas al obtenido por oxidación de la kesterita sintética.

Inicialmente se estudió el método Riley, que consiste en la oxidación a carbonilo de un grupo metileno adyacente a un grupo carbonilo, mediante la reducción de dióxido de selenio a selenio elemental.⁵⁹ En esta investigación se usaron como agentes reductores la 2-fenilacetona y el 4-acetilbifenilo en disolución acuosa con ácido acético glacial,⁶⁰ sin embargo los resultados no fueron todo lo satisfactorios como se esperaba. Tal y como se recoge en la **Tabla 3.4**, la 2-fenilacetona proporcionó un bajo rendimiento; y con 4-acetilbifenilo, el selenio recuperado estaba impurificado por la precipitación del agente reductor oxidado. Además de estos resultados, y puesto que se le pretende una aplicación industrial a este proceso, también se consideraron los aspectos económicos. Así, además de no ser todo lo eficaces que se esperaba, sendos agentes reductores no eran los más asequibles para su posible implementación en la industria. Por ello, se estudiaron otros agentes reductores, zinc, cloruro de estaño y ácido ascórbico que poseen un coste más favorable, reacciones realizadas en disolución acuosa acidificada con ácido clorhídrico.

Tabla 3.4. Resultados de la reducción de dióxido de selenio comercial.

Agente reductor (98% pureza)	Precio* (€/100 g)	Precio* (€/1 mol Se)	Rendimiento (%)	Pureza (%)
2-Fenilacetofenona	132	259	68.9	99.2
4-Acetilbifenilo	64	125	95.1	50.5
Zinc	36	47	17.0	99.8
Cloruro de estaño	33	125	51.2	95.0
Ácido ascórbico	21	74	95.6	99.5

* <https://cymitquimica.com/>

Según los datos recogidos en la **Tabla 3.4**, el agente reductor más económico era el zinc, por lo que se testó su capacidad para reducir el dióxido de selenio. El estudio realizado tampoco arrojó buenos resultados ya que se requiere de un gran exceso de zinc sin conseguir un buen rendimiento. Esto se achaca al hecho de que el ácido clorhídrico también reacciona con el zinc, neutralizando el ácido, de ahí el exceso necesario haciendo que deje de ser un reductor económico.

El cloruro de estaño por otro lado, proporcionó un rendimiento ligeramente mejor que el zinc, pero seguía siendo bajo y el selenio obtenido estaba impurificado con estaño, a pesar de realizar un lavado con ácido clorhídrico.

Finalmente se realizó un nuevo intento de reducción con ácido ascórbico, que resultó ser el agente reductor que proporcionó mejores resultados tanto en rendimiento y pureza. Asimismo, supone una alternativa muy económica por lo que sería perfectamente aplicable a gran escala.

Una vez seleccionado el ácido ascórbico como agente reductor óptimo, se realizó la reducción del dióxido de selenio obtenido tras la oxidación térmica de kesterita. La reacción fue instantánea, al adicionar el ácido ascórbico a la disolución de dióxido de selenio, apareció selenio rojo que al calentar se transformó en selenio negro (**Figura 3.13**). El selenio se recuperó por filtración y se juntó con el selenio elemental obtenido en la oxidación térmica, cuyo secado en la estufa proporcionó selenio negro.



Figura 3.13. Reducción de dióxido de selenio con ácido ascórbico.

El selenio resultante poseía una pureza superior al 99% (ICP-OES) y un rendimiento de reacción mayor del 95%. Teniendo en cuenta que el rendimiento de la oxidación térmica es del 94%, el rendimiento global de la recuperación de selenio elemental a partir de kesterita sintética, según el procedimiento descrito, fue del 90%.

❖ **RECUPERACIÓN DE LOS METALES**

Tal y como se ha mencionado anteriormente, la oxidación térmica de kesterita produjo la separación del selenio, así como la oxidación de los metales cobre, zinc y estaño que residieron como muestra residual, en forma de CuO , ZnO y SnO_2 . A continuación se recogen los diferentes procedimientos llevados a cabo para la separación de los tres metales. Cabe mencionar que este estudio se ha realizado en una muestra de los óxidos comerciales en proporción 2CuO-ZnO-SnO_2 , para su posterior aplicación a la muestra residual obtenida de la oxidación de kesterita sintética.

✚ **Reducción y separación electroquímica**

En primer lugar se abordó la separación de los tres óxidos metálicos mediante su reducción con carbón para obtener una aleación metálica, y a continuación, proceder a

su separación electroquímica para obtener los tres metales por separado: cobre, zinc y estaño.

◆ Reducción con carbón

Los óxidos metálicos comerciales CuO, ZnO y SnO₂ en proporción molar 2:1:1, se redujeron con carbón a 1000 °C en un horno de fundición. El fundido se volcó sobre una lingotera obteniendo una pieza metálica que se analizó por XRF (**Tabla 3.5**), para comprobar que los metales mantenían su proporción inicial.

Tabla 3.5. Resultados de la reducción de los óxidos metálicos.

	% Cobre	% Zinc	% Estaño
Inicial	40.7	20.8	38.5
Final	49.3	3.1	47.6

El análisis de la pieza resultante mostró que la mayoría del zinc se había perdido durante la reducción. Esto es debido a la evaporación del zinc una vez se ha reducido, ya que su temperatura de evaporación es 907 °C, sin embargo no se podía disminuir la temperatura ya que, para la reducción del dióxido de estaño es necesaria una temperatura de 1000 °C.⁶¹

Para solventar este hecho, y dado que para la posterior electrolisis era necesario que la cantidad de metal a depositar fuese mayor al 90% de la composición de la muestra; se añadió exceso de uno de los metales, cobre o estaño; para intentar impedir dicha pérdida. Para ello, se realizó la reducción de los óxidos metálicos con carbón y añadiendo cobre en exceso para que la composición final fuese mayor al 90% en Cu. De la misma forma, se repitió el ensayo, pero reduciendo los óxidos metálicos con carbón y exceso de estaño para obtener una pieza final de composición mayor al 90% en Sn. Como resultado se obtuvieron dos lingotes que se muestran en la **Figura 3.14**.



Figura 3.14. Aleaciones metálicas con más del 90% de cobre (izq.) y estaño (dcha.)

Estas piezas resultantes se analizaron por XRF (**Tabla 3.6**), para comprobar si se había evitado la pérdida de zinc mencionada durante la fusión reductiva.

Tabla 3.6. Análisis XRF de las aleaciones metálicas de cobre y estaño.

	XRF	% Cu	% Zn	% Sn
Exceso de <u>cobre</u>	Muestra inicial	92.7	2.6	4.7
	Aleación final	93.5	1.9	4.6
Exceso de <u>estaño</u>	Muestra inicial	5.1	3.0	91.9
	Aleación final	5.8	1.2	93.0

Se concluyó que añadiendo el exceso de cobre o estaño metal, se producía una ligera pérdida de zinc, pero sin embargo, ésta había sido menor en comparación a la reducción con los óxidos metálicos en relación estequiométrica (**Tabla 3.5**).

◆ **Separación por electrolisis**

Para obtener separadamente los tres metales en un único proceso, se optó por realizar la electrólisis de estaño, ya que de acuerdo a los potenciales de reducción (**Tabla 3.7**), se obtendría el estaño depositado en el cátodo, el metal con potencial menos negativo permanecería en estado de oxidación cero (el cobre), y el metal con potencial más negativo se oxidaría y quedaría disuelto en el electrolito (el zinc); separando así los tres metales presentes en la muestra.

Tabla 3.7. Potenciales de reducción de los metales.⁶²

Sistema redox	Potencial (V)
Zn ²⁺ /Zn	- 0.76
Sn ²⁺ /Sn	- 0.14
Cu ²⁺ /Cu	+ 0.34

Así, se realizó la electrólisis de estaño a 10 A y 3 V,⁶³ utilizando como ánodo la pieza metálica de los óxidos comerciales con más del 90% de estaño (**Figura 3.14, dcha.**). Se observó que el estaño se depositaba en el cátodo pero con textura esponjosa y finalmente caía a la disolución. El cobre en polvo también se mantuvo suspendido insoluble en el electrolito, por lo tanto se producía mezcla del cobre y estaño.

Para impedir esta contaminación del estaño con cobre, se repitió el proceso pero colocando una bolsa de tela en la que se introdujo el ánodo (aleación metálica) (**Figura 3.15**). De esta forma, el estaño quedaba suspendido en la disolución, el cobre en polvo en el interior de la bolsa de tela y el zinc disuelto en el electrolito.

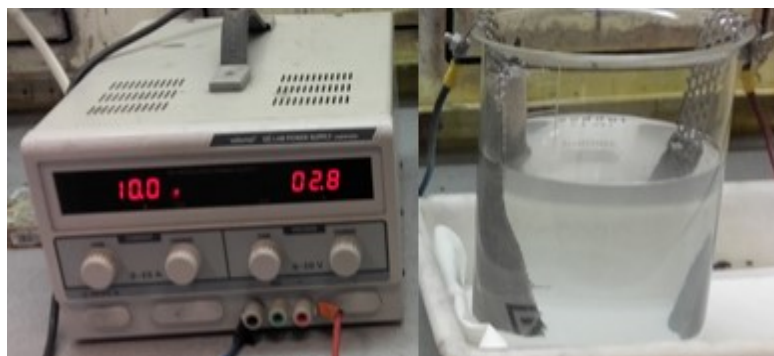


Figura 3.15. Electrolisis de estaño.

El estaño depositado en el cátodo se obtuvo por filtración con una pureza del 98% y el cobre en polvo recuperado en la bolsa del ánodo poseía una pureza del 85%. Ambos metales se podrían purificar con otro proceso electrolítico u optimizando los parámetros de esta electrolisis. Sin embargo, la cantidad de zinc presente en la disolución era mínima debido a las pérdidas originadas durante la reducción con carbón y durante la propia electrolisis.

Separaciones físicas y químicas

Debido a las dificultades observadas para la recuperación de zinc mediante el proceso anterior, se abordó la obtención de los tres metales mediante procesos físicos y químicos aprovechando las diferentes propiedades de cada óxido y de cada metal.

Al igual que en el caso anterior, se partió de la mezcla sintetizada de los óxidos metálicos (2CuO-ZnO-SnO_2) y se aplicaron separaciones físicas y químicas, utilizando reactivos comunes y técnicas económicas para su futura industrialización.

Obtención de estaño

La separación del dióxido de estaño de los óxidos de cobre y zinc, se realizó aprovechando sus diferencias en solubilidad. Se trató la muestra de los óxidos metálicos comerciales con ácido clorhídrico con el objetivo de disolver los óxidos de cobre y zinc, quedando el óxido de estaño insoluble en el ácido. La disolución resultante presentaba un color verde intenso con un sólido blanco depositado en el fondo, éste se identificó como dióxido de estaño. Al permanecer como sólido, se aisló mediante filtración, quedando el cobre y zinc en forma de iones en la disolución para su posterior separación. En el ensayo previo de reducción de los óxidos metálicos, se comprobó que el dióxido de estaño se reducía a estaño metal mediante adición de carbón a $1000\text{ }^\circ\text{C}$, por lo tanto se realizó la fusión reductiva con el dióxido de estaño, obteniendo una pieza metálica de estaño (**Figura 3.16**).



Figura 3.16. Óxidos metálicos en HCl (izq.), SnO₂ filtrado (centro) y Sn (dcha.).

La pieza metálica obtenida se analizó por XRF proporcionando una pureza del 99.7%, conteniendo impurezas de cobre (0.2%) y zinc (0.1%). El rendimiento final para la recuperación de estaño metal fue del 95%.

◆ **Obtención de cobre**

Una vez separado el dióxido de estaño de la disolución, se abordó la extracción del cobre y del zinc disueltos. La estrategia que se abordó fue la reducción de cobre para su precipitación y separación mediante filtración.

Un agente reductor ampliamente utilizado es el hierro,⁶⁴ sin embargo, no nos interesaban reductores que pudiesen añadir impurezas metálicas a la reacción y, con ello dificultar la posterior recuperación de zinc metal. Por lo tanto, de acuerdo a los potenciales de reducción de la **Tabla 3.7** se utilizó como agente reductor de cobre el propio zinc en polvo. El zinc se adicionó en cantidad estequiométrica para la reducción del cobre (**Figura 3.17**), así como para la neutralización del exceso de ácido clorhídrico añadido en el paso anterior para la separación del dióxido de estaño. Se produjo una reacción exotérmica que se dejó en agitación hasta que alcanzó la temperatura ambiente y se dejó de observar la efervescencia de la reacción.

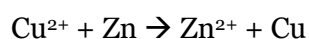


Figura 3.17. Reducción de cobre (II) con zinc.

El cobre reducido precipitó en forma de polvo, se recuperó por filtración y se analizó por XRF: 98.6% Cu, 1.3% Zn, 0.1% Sn. Se realizó una purificación adicional fundiendo el cobre (**Figura 3.18**), ya que de acuerdo a lo observado en la reducción de los óxidos metálicos, la mayor parte del zinc residual se evaporaría.



Figura 3.18. Disolución de los iones de cobre y zinc (izq.), precipitación de cobre (centro) y cobre metálico (dcha.).

La pieza de cobre resultante poseía una pureza del 99.2%, y de acuerdo al análisis por XRF, sólo contenía un 0.7% de Zn y 0.1% de Sn.

◆ Obtención de zinc

La disolución resultante tras la recuperación de cobre era una disolución acuosa que contenía iones de zinc (II). Para la recuperación del zinc se realizó un proceso electroquímico (**Figura 3.19**).

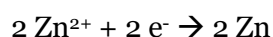


Figura 3.19. Reducción del ión de zinc (II).

Como ánodo se utilizó grafito, por tratarse de un material inerte y económico; mientras que como cátodo se utilizó una barra de zinc puro y la disolución de zinc actuó como electrolito sin necesidad de adicionar ningún aditivo. Se aplicó corriente eléctrica mediante un rectificador con las condiciones 15 A y 18 V y el zinc se depositó ramificado en el cátodo (**Figura 3.20**).



Figura 3.20. Ánodo y cátodo (izq.), celda electrolítica (centro) y deposición de zinc (dcha.)

El proceso electrolítico produjo la recuperación del zinc de la muestra así como el zinc añadido para la reducción del cobre, por lo que podría ser reincorporado en el proceso de reciclaje o en otras aplicaciones. El zinc resultante se obtuvo tras 3.5 h de electrolisis, con una pureza del 99.9%, de acuerdo al XRF y con un rendimiento del 97%.

◆ **Obtención de metales de kesterita sintética**

Tal y como se ha indicado, hasta ahora el proceso desarrollado para la obtención de cobre, zinc y estaño metal se había realizado con una muestra sintética de óxidos metálicos comerciales. Pero, una vez se han optimizado los diferentes procesos de separación, se validó el proceso sobre la muestra residual obtenida tras la oxidación térmica de kesterita sintética, de composición: 38.38% Cu, 24.45% Zn, 36.79% Sn y 0.37% Se (XRF).

El dióxido de estaño se separó por su insolubilidad en ácido clorhídrico y se redujo a estaño metal con carbón a 1000 °C. El cobre se redujo por adición de zinc y mediante electrolisis se recuperó el zinc.

El proceso resultó satisfactorio en la muestra procedente de kesterita, con una única variante, en este caso se hizo necesario trabajar a 80 °C durante el tratamiento con ácido clorhídrico para la separación del dióxido de estaño. Esto fue asociado a una muestra residual en la que la oxidación no había sido completa. Debido a esto, el estaño sin oxidar se disolvía en ácido clorhídrico disminuyendo su rendimiento y por tanto, la pureza del cobre precipitado. De la misma forma, el cobre sin oxidar permanecía insoluble, impurificando el estaño y disminuyendo el rendimiento del cobre. Una forma de solventarlo sería prolongar el tiempo de oxidación térmica una vez extraído el selenio; sin embargo, el tratamiento con HCl en caliente logró mejorar la separación (**Tabla 3.8**).

Tabla 3.8. Recuperación de metales de kesterita sintética.

	Sn	Cu	Zn
Rendimiento	95%	99%	97%
Pureza	99.3%	98.0%	99.0%

Finalmente se recuperaron separadamente los metales cobre, zinc y estaño a partir de la muestra de kesterita sintética con un rendimiento global, teniendo en cuenta la oxidación térmica, del 91% para el estaño, 98% para el cobre y 95% para el zinc.

RECICLAJE DE CELDAS DE KESTERITA

Con base en los buenos resultados obtenidos con la kesterita sintética, se aplicó este mismo proceso a kesterita procedente de celdas reales en dos sustratos distintos: vidrio y acero inoxidable. Se realizó la separación de los distintos componentes de la celda para la obtención del fotoabsorbente de kesterita.

❖ RECICLAJE DE CELDAS DE VIDRIO

Las celdas de kesterita en sustrato de vidrio presentaban la siguiente composición:



Además, estas celdas se encontraban encapsuladas para su protección frente a los agentes externos mediante un plástico y un pegamento de composición desconocida.

✚ Separación del encapsulante

Como se ha comentado, las celdas de vidrio habían sido sometidas a un proceso de encapsulación con un pegamento y un plástico a 150 °C. Por lo tanto, se realizó un tratamiento térmico a una temperatura inferior, 90 °C. De esta forma, el pegamento adquiriría una viscosidad suficiente para separar manualmente el encapsulante. Al retirar el plástico protector, el pegamento quedó adherido a él, obteniéndose la celda sin contaminación superficial y los contactos metálicos de apariencia plateada quedaron adheridos al plástico encapsulante, como se muestra en la **Figura 3.21**.

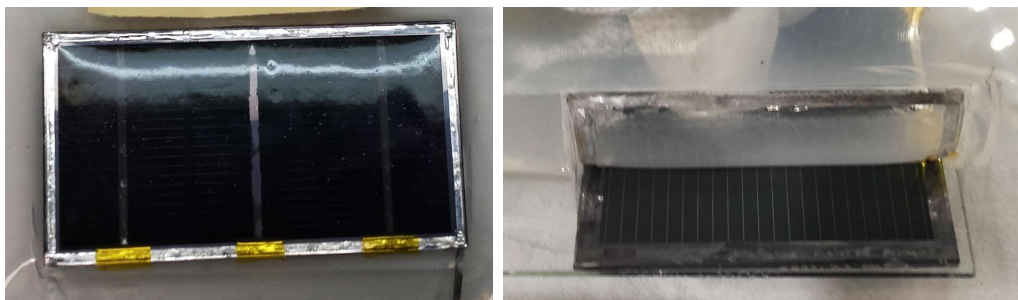


Figura 3.21. Celda inicial (izq.) y separación manual del encapsulante (dcha.)

Aunque los contactos metálicos quedasen inicialmente adheridos al plástico encapsulante, éstos se pudieron separar manualmente, obteniendo separadamente la celda de kesterita, el plástico y los contactos metálicos (**Figura 3.22**).

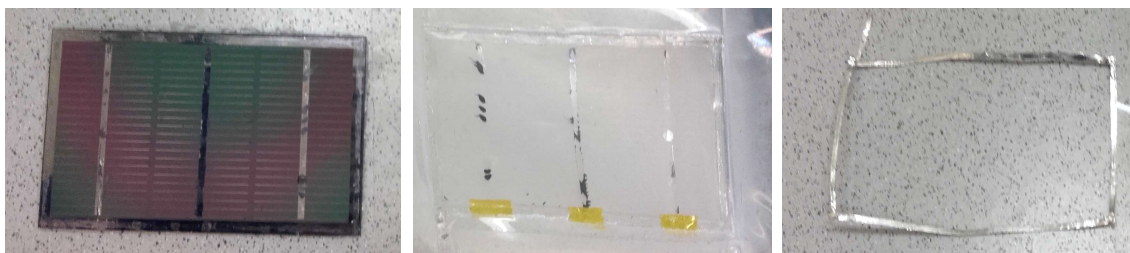


Figura 3.22. Celda de kesterita (izq.), plástico encapsulante (centro) y contactos metálicos (dcha.)

✚ Obtención de kesterita

El fotoabsorbente de kesterita se encontraba depositado en el vidrio de la celda recuperada junto con otros compuestos químicos. Se realizó un ensayo de solubilidad de la muestra de kesterita sintética en H_2SO_4 , HCl , HNO_3 , H_2O_2 y agua regia; permaneciendo ésta inerte en los disolventes H_2SO_4 y HCl . Por lo tanto, se introdujeron las celdas en ácido clorhídrico para la separación de los distintos componentes (**Figura 3.23**), por su facilidad de manejo en comparación al ácido sulfúrico. Además este disolvente es susceptible de disolver las capas frontales, mientras la kesterita permanece sin alteraciones.

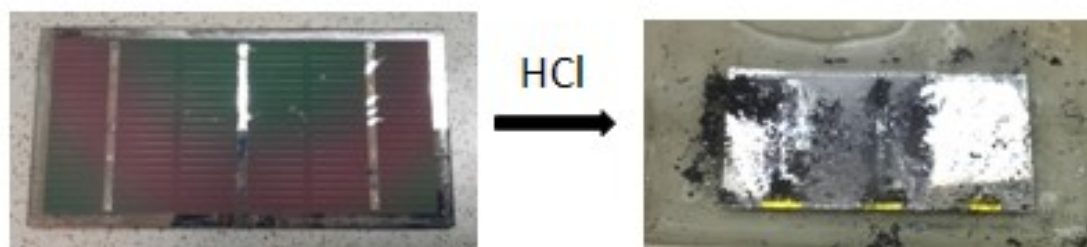


Figura 3.23. Celda inicial (izq.) y celda tras el tratamiento con HCl (dcha.).

El tratamiento con HCl produjo la disolución de las capas frontales (CdS , ZnO , ITO , In) y la liberación de kesterita, que quedó suspendida en la disolución. El sustrato de vidrio se recuperó con una capa plateada correspondiente al molibdeno metal, tal y como indicó el análisis por XRF. De esta forma, en un único paso se logró la separación de kesterita, molibdeno y capas frontales, compuestas principalmente por indio.

Como se ha comentado, la kesterita es insoluble en HCl por lo que permanecía en suspensión. Mediante un proceso de filtración se obtuvo con la siguiente composición (XRF): 16.62% Cu , 11.21% Zn , 16.43% Sn , 51.40% Se , 3.42% Mo , 0.92% In ; es decir, con una pureza del 95.66%.

Obtención de Cu, Zn, Sn y Se

Una vez obtenida la muestra de kesterita real extraída de celdas en sustrato de vidrio, se aplicó el proceso de reciclaje de kesterita desarrollado en una muestra sintética para la recuperación de sus elementos constitutivos: cobre, zinc, estaño y selenio.

Se sometió a oxidación térmica la kesterita en el horno tubular vertical a 750 °C, 20 mL/min y 2h, para la obtención de dióxido de selenio y de los óxidos metálicos. El dióxido de selenio se redujo con ácido ascórbico tal y como se había procedido con la kesterita sintética, y los óxidos metálicos restantes se trataron con ácido clorhídrico caliente. Así se separó el dióxido de estaño que permanecía insoluble, y posteriormente se redujo con carbón a 1000°C obteniéndose estaño metal. La disolución ácida con los iones de cobre y zinc, fue tratada con zinc en polvo para la reducción y precipitación de cobre. Finalmente, se realizó la electrolisis de la disolución de los iones de zinc (II) para la obtención de zinc. Los elementos obtenidos se analizaron por XRF y los resultados de pureza y rendimiento se muestran en la **Tabla 3.9**.

Tabla 3.9. Resultados del reciclaje de kesterita de celdas en sustrato de vidrio.

%	Cobre	Zinc	Estaño	Selenio
Rendimiento	94	98	99	86
Pureza	79.7	97.9	98.1	99.4

La muestra de kesterita contenía impurezas de molibdeno e indio procedentes de los componentes de las celdas de vidrio. Este hecho no supuso un problema para la recuperación de selenio de alta pureza por oxidación térmica, debido a que el indio y el molibdeno quedaron en la muestra residual de los óxidos. No obstante, éstos sí se disolvieron junto con el resto de los metales con ácido clorhídrico y precipitaron con la adición de zinc, disminuyendo principalmente la pureza del cobre recuperado.

Obtención de indio

Además del fotoabsorbente de kesterita, y tal y como se ha mostrado anteriormente, hay otros metales y materiales presentes en las celdas solares interesantes para su reciclado; este es el caso del indio o del molibdeno. En el caso del primero, se pudo observar como durante el tratamiento con HCl se producía la disolución de CdS, ZnO, ITO e indio, siendo éste último el componente principal. Dado el potencial de reducción del indio (In^{3+}/In), -0.34 V, su recuperación se realizó mediante reducción por adición de zinc (**Tabla 3.7**), manteniendo la disolución a $\text{pH}=2-3$.⁶⁵

Este paso produjo la precipitación tanto del indio, como del resto de metales presentes, obteniendo un polvo con una pureza de indio inferior al 80%. Debido a los diferentes elementos encontrados (Zn, Cu, Mo, Cd, Se), se purificó el precipitado mediante tratamiento con peróxido de hidrógeno, que disolvió el resto de metales obteniendo indio metal de pureza del 98.5% (XRF) (**Figura 3.24**).



Figura 3.24. Precipitación con zinc (izq.), tratamiento con H₂O₂ (centro) e indio metal (dcha.)

🚦 **Obtención de molibdeno**

En lo que respecta al molibdeno, éste quedó adherido al sustrato de vidrio durante el tratamiento con ácido clorhídrico para la recuperación de kesterita. Su separación se realizó mediante un tratamiento con ácido nítrico, que produjo la disolución y oxidación a trióxido de molibdeno, MoO₃, insoluble en medio ácido (**Figura 3.25**).⁴⁷ El precipitado se analizó por XRF, identificándose una pureza del 99.8% en molibdeno, conteniendo impurezas de selenio (0.2%) procedente de la selenización de la capa de molibdeno durante la síntesis de las celdas solares.²⁷

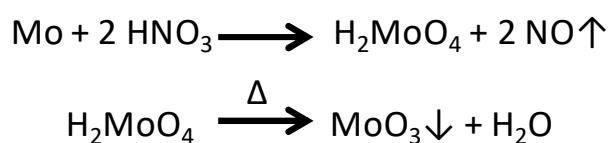


Figura 3.25. Oxidación y precipitación de molibdeno en ácido nítrico.

El MoO₃ tiene aplicación en dispositivos electroquímicos y pantallas, así como también puede actuar como agente microbiano en polímeros.⁶⁶⁻⁶⁷ Por lo que es un compuesto interesante por sí mismo, y no es necesario reducirlo para obtener el Mo metal.

Además, durante la separación del molibdeno de la superficie de vidrio, se logró la recuperación del sustrato de vidrio completamente transparente e intacto para su reutilización o reciclaje (**Figura 3.26**).

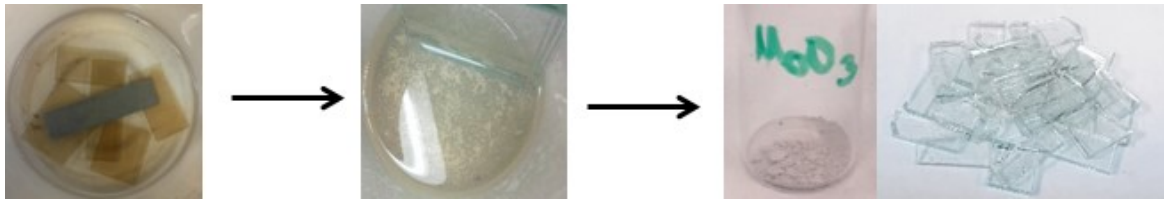


Figura 3.26. Disolución y precipitación de molibdeno en ácido nítrico.

❖ **RECICLAJE DE CELDAS DE ACERO INOXIDABLE**

Durante esta investigación, las celdas de kesterita de acero inoxidable todavía estaban en desarrollo y por lo tanto estaban compuestas únicamente por kesterita, molibdeno, el sustrato de acero inoxidable y el encapsulante. El fotoabsorbente de kesterita estaba formado por cobre, zinc, estaño y selenio, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$; es decir, a diferencia de las anteriores celdas de vidrio, éstas no contienen azufre, por lo que poseían mayor cantidad de selenio.

✚ **Separación del encapsulante**

Las celdas de acero inoxidable se sometieron a un tratamiento térmico para la separación manual del encapsulante, tal y como se había procedido con las celdas de vidrio. En esta ocasión, además del plástico transparente frontal, el pegamento y los contactos metálicos, también había un plástico negro posterior adherido con el mismo pegamento (**Figura 3.27**).

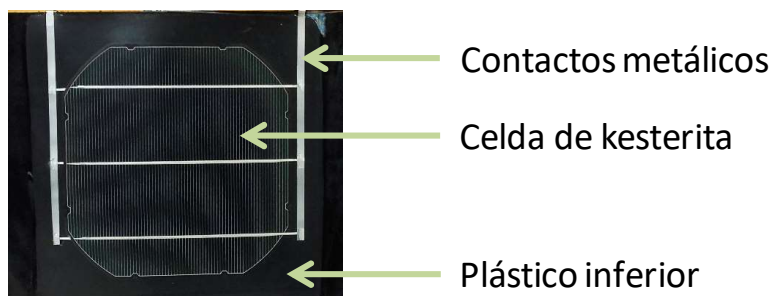


Figura 3.27. Celda de kesterita en sustrato de acero inoxidable encapsulada.

El tratamiento térmico en esta ocasión se realizó a 95 °C durante 15 minutos, y permitió la separación manual de los plásticos frontal y posterior, los contactos metálicos y la celda de kesterita (**Figura 3.28**). Este paso debía realizarse instantáneamente para evitar un enfriamiento, y con ello la re-encapsulación de la celda al comenzar a enfriarse.

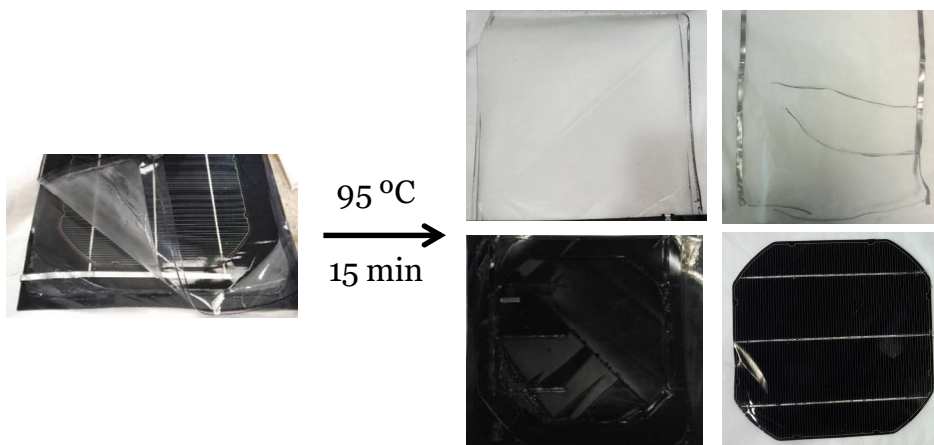


Figura 3.28. Desencapsulación manual (izq.) y plásticos, contactos metálicos y la celda (dcha.).

✚ **Obtención de kesterita y molibdeno**

Con el tipo anterior de celda, la kesterita podía ser fácilmente recuperada mediante un tratamiento con ácido clorhídrico, sin embargo este proceso no pudo ser aplicado al caso que nos ocupa, ya que el acero inoxidable también se disuelve en el ácido clorhídrico. Así, se estudiaron diferentes disolventes químicos y procesos físicos; como los ácidos nítrico, sulfúrico y acético, peróxido de hidrógeno, hidróxido de sodio y amoníaco, así como procesos de pulido y ultrasonidos. De entre estos tratamientos, sólo resultaron satisfactorios el tratamiento químico con peróxido de hidrógeno y el proceso físico de pulido (**Figura 3.29**).

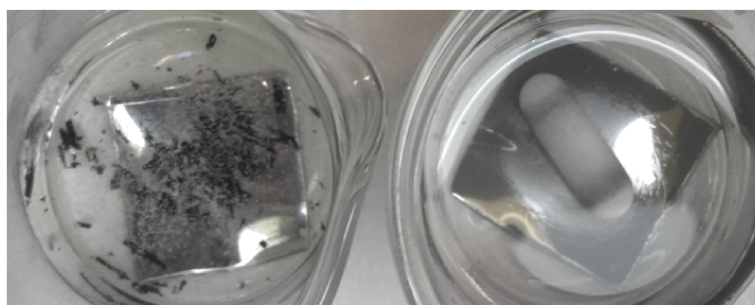


Figura 3.29. Celda en peróxido de hidrógeno (izq.) y celda sometida a pulido (dcha.).

◆ **Tratamiento con peróxido de hidrógeno**

Las celdas de acero inoxidable se sumergieron en peróxido de hidrógeno de concentraciones variables (véase más adelante) y se observó como la kesterita se desprendía de la celda quedando en suspensión, tal y como puede observarse en la **Figura 3.30**.

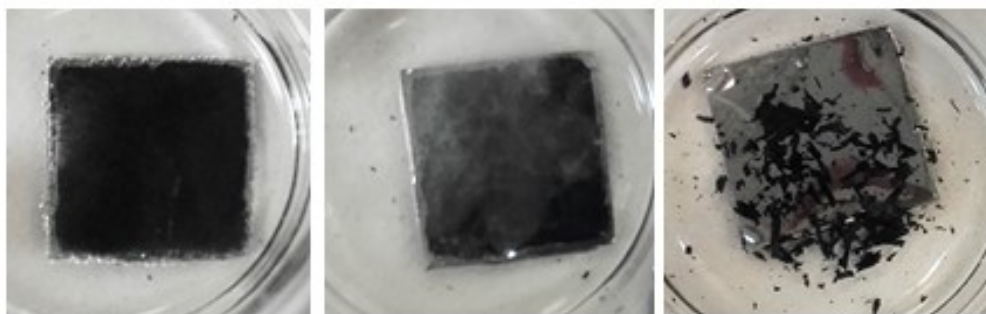


Figura 3.30. Celda en peróxido de hidrógeno a tiempo 0 (izq.), 10 min (centro) y 20 min (dcha.)

La kesterita en suspensión se recuperó por filtración y, a continuación se analizó la superficie del sustrato por XRF para confirmar la eficacia del tratamiento. De esta forma, sólo se identificaron los elementos hierro, cromo y manganeso, correspondientes al acero inoxidable, por lo que este sustrato era perfectamente viable para su reutilización o reciclado. En lo que respecta a la kesterita, se confirmó su total liberación del soporte de acero inoxidable, así como la disolución de molibdeno. Asimismo, y dado que mientras la kesterita permanecía en suspensión, el molibdeno se disolvía, la separación de ambas fases era muy sencilla.

En un intento por optimizar este proceso ya que la kesterita era susceptible de disolverse en el disolvente, se estudiaron distintas concentraciones de peróxido de hidrógeno y se analizó la pureza de la kesterita obtenida mediante XRF, así como el compuesto de molibdeno obtenido por evaporación (**Tabla 3.10**).

Tabla 3.10. Resultados del tratamiento con distintas concentraciones de H_2O_2 .

Ensayo	1	2	3	4	5
[H_2O_2] (mol/L)	1.5	3.7	7.5	11.2	15
Pureza kesterita (%)	54.0	99.8	99.9	99.9	99.9
Pureza molibdeno (%)	28.6	56.4	60.5	56.4	51.9

Se observó que aunque la pureza obtenida para la kesterita en los ensayos **2, 3, 4 y 5** fue óptima (99.8% y 99.9%), la pureza del molibdeno no era tan elevada como se esperaba. Este hecho se atribuyó a la parcial disolución de kesterita, con la consiguiente impurificación del molibdeno evaporado. No obstante, el tratamiento con peróxido de hidrógeno diluido (ensayo **1**) para evitar la disolución parcial de kesterita, requería de más tiempo de disolución lo que permitía que parte del molibdeno precipitara. Este

hecho es coherente con que la pureza de la kesterita también sea menor que la observada en el resto de ensayos.

◆ **Proceso manual de pulido y ácido nítrico**

Dado que el reciclaje de las celdas de acero inoxidable mediante un tratamiento químico no resultaba tan exitoso como se esperaba, se optó por un proceso físico de pulido. El pulido de las celdas produjo la liberación de kesterita que se recuperó lavando la celda con agua destilada y filtrando la kesterita. El molibdeno quedó adherido al sustrato de acero inoxidable y por lo tanto se recuperó mediante el mismo proceso que en las celdas de vidrio, tratamiento con ácido nítrico para su oxidación y precipitación (**Figura 3.31**).

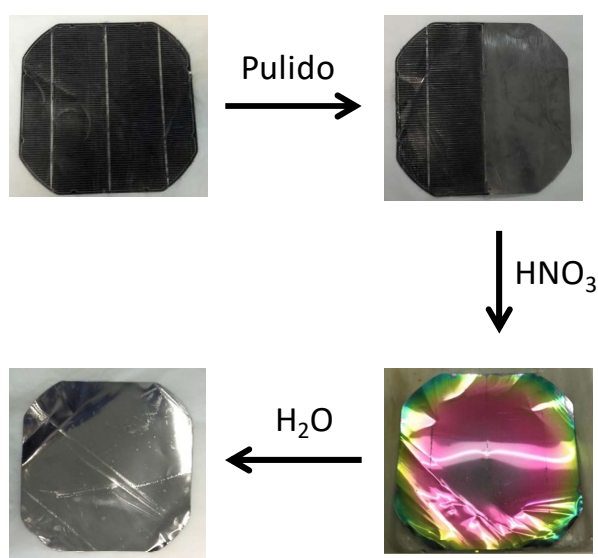


Figura 3.31. Proceso de reciclaje de las celdas de kesterita en acero inoxidable.

Se analizó por XRF la pureza de la kesterita, 92.7%, y del molibdeno, 96.6%. De la misma forma, se analizó la superficie del sustrato de acero inoxidable siendo su composición: 83.1% Fe, 16.6% Cr y 0.3% Mn. Por lo tanto se pudo confirmar la completa recuperación de la kesterita y del molibdeno con alta pureza, además del sustrato de acero inoxidable para su reutilización.

🏗️ **Obtención de Cu, Zn, Sn y Se**

La kesterita presente en las celdas de acero inoxidable no contenía azufre, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, por lo tanto presentaba mayor cantidad de selenio que en la kesterita procedente de las celdas de vidrio, $\text{Cu}_2\text{ZnSn}(\text{S},\text{Se})_4$. Sin embargo, esta diferencia no se consideró significativa como para desarrollar un proceso alternativo y se aplicó el mismo proceso de reciclaje para la obtención de selenio, estaño, cobre y zinc (**Figura 3.32**), que en la kesterita procedente de las celdas de vidrio.

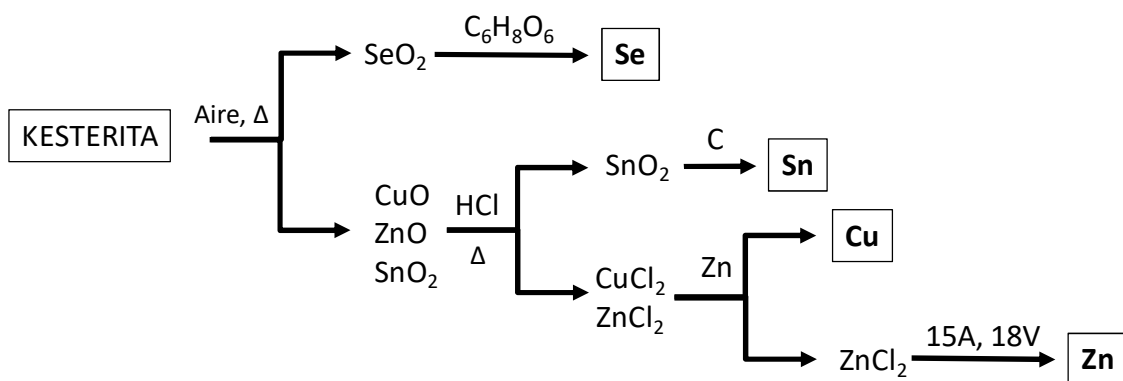


Figura 3.32. Proceso de reciclaje de Cu, Zn, Sn y Se de kesterita

La kesterita obtenida de las celdas de acero inoxidable poseía la siguiente composición: 19.00% Cu, 11.91% Zn, 13.19% Sn, 48.59% Se, 4.85% Fe, 1.39% Mo y 1.06% Cr, según el análisis de XRF (pureza del 92.7% de kesterita). En esta ocasión las impurezas correspondían al molibdeno del contacto trasero, y al hierro y cromo procedente del sustrato de acero inoxidable. Los rendimientos y purezas obtenidas se muestran en la **Tabla 3.11**.

Tabla 3.11. Resultado del reciclaje de kesterita de celdas de sustrato de acero.

%	Cobre	Zinc	Estaño	Selenio
Rendimiento	96	93	89	89
Pureza	79.8	97.4	93.4	99.2

Las impurezas en esta ocasión también permanecían en la muestra residual de los óxidos metálicos, obteniéndose selenio de alta pureza. En la separación de dióxido de estaño del resto de óxidos, también fue necesario calentar la disolución para optimizar la obtención de cobre y estaño, pues de nuevo parecía darse una oxidación incompleta durante el tratamiento térmico de la kesterita. Las impurezas se disolvieron durante el tratamiento con HCl y precipitaron con la adición de Zn impurificando el Cu obtenido.

ESCALADO DEL PROCESO DE RECICLAJE

Una vez desarrollado y validado el proceso de reciclaje para la obtención de kesterita, óxido de molibdeno, indio, los sustratos de vidrio y acero inoxidable, así como el cobre, zinc, estaño y selenio procedentes de la kesterita, se consideró oportuno el diseño de su escalado a nivel industrial.

Tal y como se ha comentado, el proceso desarrollado es bastante robusto y permite obtener de la misma forma los componentes de la kesterita (cobre, zinc, estaño y selenio) independientemente del sustrato del que proceda. Este parámetro sólo afecta a la obtención de los distintos componentes (kesterita, molibdeno, sustrato).

❖ DESENCAPSULACIÓN

En el caso de las celdas de sustrato de vidrio, la separación del encapsulante formado por plástico y pegamento se planteó de forma manual por un operario tras el tratamiento térmico en estufa. En las celdas de acero inoxidable el desencapsulado manual se propuso de la misma forma que en las celdas de sustrato de vidrio pero siendo el tratamiento térmico a 95 °C durante 15 minutos, en lugar de 90 °C y 1 hora.

❖ RECICLAJE DE LOS COMPONENTES DE LAS CELDAS

Dado que la composición de las celdas es diferente en cada sustrato, vidrio o acero inoxidable, se propusieron procesos diferentes según el tipo de sustrato.

✚ Celdas de vidrio

Las celdas de vidrio se tratarían inicialmente en cinco cubas de 800 L en serie con una grúa transportadora (polipasto) colocada encima de las cubas, en la que estarían las celdas en serie para su inmersión en los distintos disolventes. Al final, se dispondría de un carro de filtración conectado por tuberías a las diferentes cubas, para obtener los sólidos en suspensión y un GRG (Gran Recipiente para mercancías a Granel) de 1000 L para almacenar las disoluciones para su posterior tratamiento siguiendo el esquema de la **Figura 3.33**.

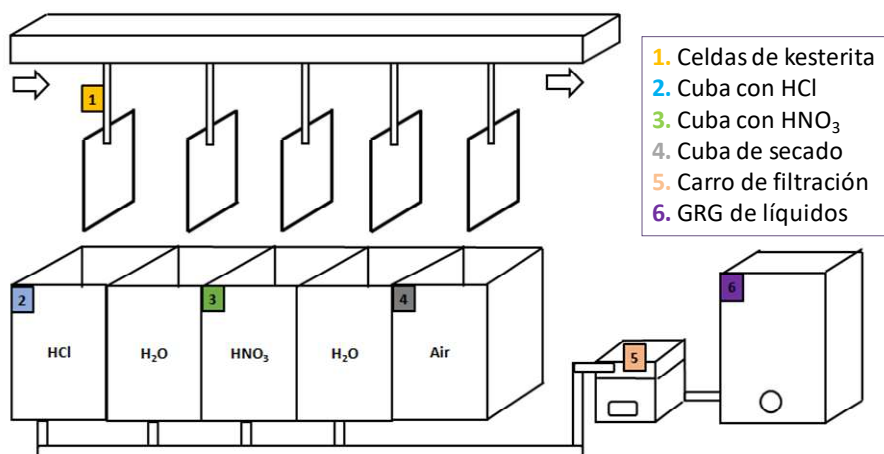


Figura 3.33. Cubas para el reciclaje de las celdas de vidrio desencapsuladas.

En primer lugar las celdas se sumergirían en ácido clorhídrico para la disolución de las capas frontales, quedando la kesterita insoluble y el molibdeno adherido al sustrato de vidrio. A continuación las celdas se sumergirían en una cuba con agua destilada para su lavado y ambas disoluciones se filtrarían con una bomba de vacío para obtener la kesterita en polvo y la disolución que contiene principalmente indio. Las celdas de vidrio y molibdeno pasarían a la cuba de ácido nítrico para la oxidación y precipitación de óxido de molibdeno (**Figura 3.34**), y otra cuba de lavado con agua destilada para los sustratos. Las disoluciones del tratamiento con ácido nítrico se filtrarían para la obtención del trióxido de molibdeno sólido.

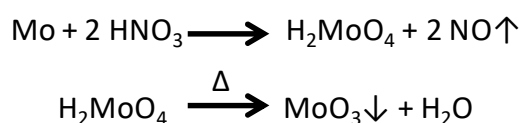


Figura 3.34. Precipitación del óxido de molibdeno.

Finalmente, los sustratos resultantes de vidrio se introducirían en otra cuba vacía con un sistema que proporciona aire caliente para obtener el sustrato de vidrio seco. De esta forma, se obtendría el óxido de molibdeno y el vidrio como productos finales, así como la disolución de indio y la kesterita para su tratamiento posterior.

La recuperación de indio se planteó en un reactor vertical con un carro de filtración situado en la parte inferior, que dispone de agitación y una resistencia para aportar calor a las reacciones (**Figura 3.35**).

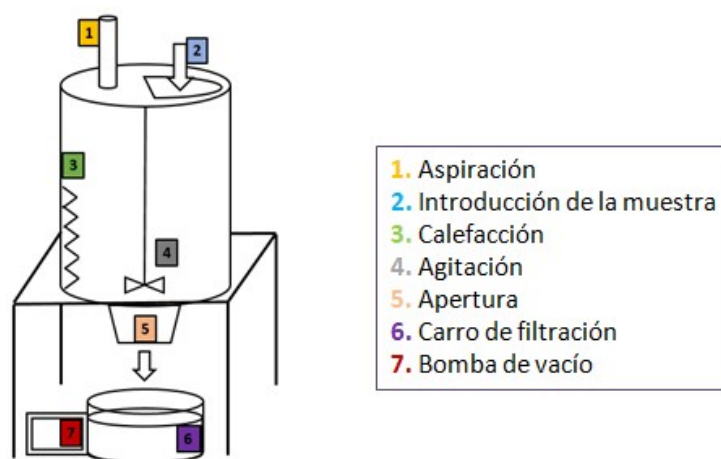


Figura 3.35. Reactor para la obtención de indio metal.

La disolución de indio obtenida se introduciría en el reactor por la parte superior junto con el zinc para la precipitación de indio metal (**Figura 3.36**), en agitación y con temperatura. Una vez terminada la reacción, se abriría la apertura inferior del reactor

para la filtración del precipitado. Este proceso se realizaría varias veces ya que su capacidad es de 400 L. El precipitado se reintroduciría en el reactor para su purificación con H₂O₂ y filtración para finalmente obtener indio metal.

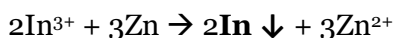


Figura 3.36. Reducción del ion de indio (III).

Celdas de acero inoxidable

Las celdas de acero inoxidable tras el desencapsulado de plásticos y eliminación de los pegamentos, estarían compuestas únicamente por la kesterita, el molibdeno y el sustrato de acero inoxidable. La obtención de kesterita se realizaría mediante una pulidora industrial y su lavado con agua destilada para obtener mediante filtración el polvo de kesterita. Dado que el proceso para la recuperación de molibdeno es el mismo que en las celdas de vidrio, los sustratos con el molibdeno se incorporarían a las cubas en serie de las celdas de vidrio para su tratamiento en ácido nítrico, agua destilada y secado para la obtención de los sustratos de acero inoxidables; y la filtración de la cuba para la obtención del óxido de molibdeno precipitado.

❖ **RECICLAJE DE KESTERITA**

La única diferencia en el fotoabsorbente era que las celdas de vidrio contenían kesterita con azufre y las celdas de acero inoxidable kesterita sin azufre, por lo que la proporción de selenio era diferente en ambas, siendo Cu₂ZnSn(S,Se)₄ y Cu₂ZnSnSe₄ para los sustratos de vidrio y acero inoxidable, respectivamente. Sin embargo, el proceso desarrollado es el mismo para ambas muestras, por lo que en el escalado del proceso de reciclado de kesterita no se hace distinción en el sustrato del que procede el fotoabsorbente de kesterita.

Obtención de selenio

La obtención de selenio se realizaba por oxidación térmica de la kesterita en un horno tubular vertical de 150 cm de largo; sin embargo, se considera más apropiada para la industrialización la disposición horizontal del horno (**Figura 3.37**). Esto se debe a su longitud, ya que en horizontal se facilita la sujeción del equipo, así como a su diámetro por la dificultad de sostener la muestra en configuración vertical. Además este reactor posee un sistema de rotación para favorecer el contacto de la muestra con el flujo de aire.

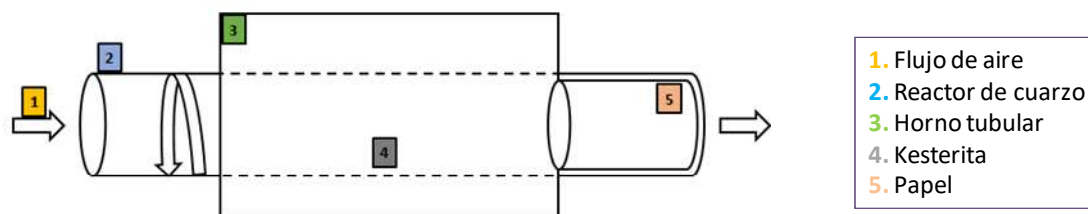


Figura 3.37. Horno tubular para la oxidación térmica de kesterita.

A escala de laboratorio se recuperaba el selenio condensado mediante lavado del interior del reactor con agua destilada. Sin embargo a escala industrial, el reactor de cuarzo no permitiría dicha manipulación, por lo que se introduciría un papel al final del reactor (5 de la **Figura 3.37**), que estaría a temperatura ambiente para una fácil recuperación del condensado. En el interior del reactor quedaría la muestra residual formada por los óxidos metálicos de cobre zinc y estaño (**Figura 3.38**).

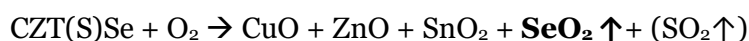


Figura 3.38. Oxidación de kesterita.

A escala industrial no sería necesario añadir un paso adicional para la separación del selenio elemental del dióxido de selenio y se trataría todo el condensado junto; estando el dióxido de selenio disuelto y el selenio elemental suspendido en la disolución.

El selenio oxidado se reduciría con ácido ascórbico en un reactor vertical con un carro de filtración en la parte inferior del reactor (**Figura 3.39**) de menores dimensiones, 150 L, que el reactor de indio de acuerdo a las proporciones de las muestras.



Figura 3.39. Reactor para la reducción del dióxido de selenio.

Se introduciría el condensado por la parte superior y el ácido ascórbico (**Figura 3.40**), junto con una pequeña cantidad de ácido clorhídrico, para la reducción de selenio en

agitación y calentando. Una vez finalizada la reacción, se abriría la apertura inferior para filtrar la disolución y obtener el selenio elemental en polvo.

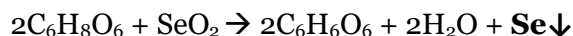


Figura 3.40. Reducción de dióxido de selenio.

🔧 Obtención de estaño

La separación del óxido de estaño se realizaba mediante tratamiento con ácido clorhídrico de la muestra residual de la oxidación térmica de kesterita. Para facilitar la manipulación del disolvente se seleccionó un reactor rotatorio con un sistema que adiciona el disolvente al reactor mediante una bomba (**Figura 3.41**).

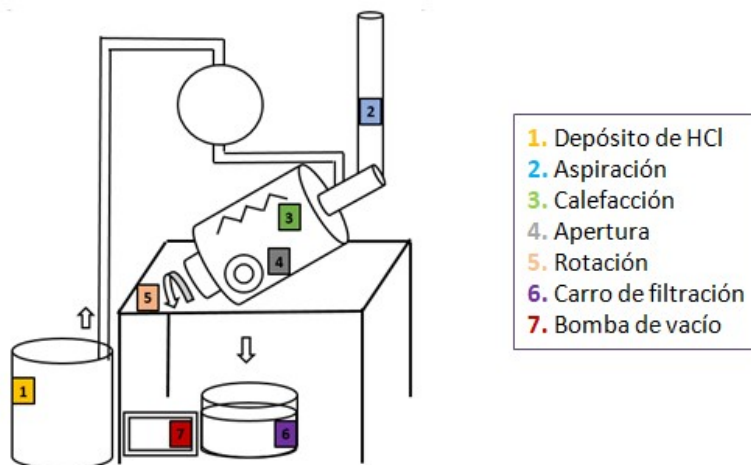


Figura 3.41. Reactor para la separación del dióxido de estaño.

Se introduciría la muestra de los óxidos metálicos por la apertura y se adicionaría mecánicamente el ácido clorhídrico del depósito con la bomba. La suspensión se dejaría en agitación y calentando ligeramente para favorecer la reacción. Finalmente, se utilizaría la misma apertura para vaciar el contenido del reactor en el carro de filtración y obtener el polvo de dióxido de estaño y una disolución que contendría los iones de cobre y zinc para su posterior tratamiento.

El dióxido de estaño se reduciría en un horno de fundición en un crisol de grafito de 2 L de capacidad, con carbón para la fusión reductiva del estaño a 1000 °C (**Figura 3.42**), en la que se produce tanto monóxido como dióxido de carbono.



Figura 3.42. Reducción del dióxido de estaño.

Una vez se observase el estaño fundido se podría volcar sobre una lingotera para la obtención de una única pieza metálica en forma de lingote. Sin embargo, el fundido también se podría volcar sobre una granalladora que contiene agua fría en agitación y de esta forma se obtendrían pequeñas piezas metálicas de estaño. Estas piezas se podrían introducir en un molino de bolas para la obtención de estaño en polvo, en vez de en una pieza metálica (**Figura 4.43**).

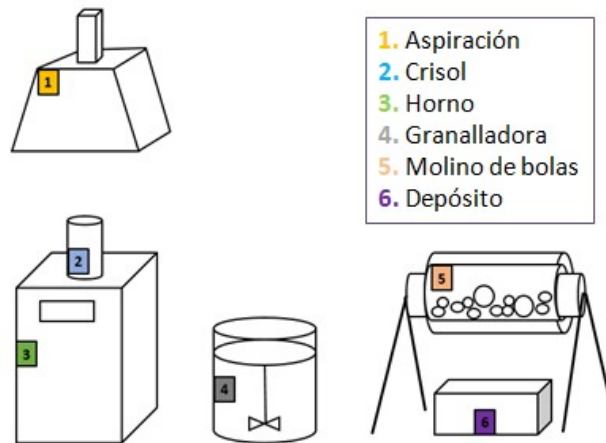


Figura 3.43. Horno de fundición, granalladora y molino de bolas para la obtención de estaño.

🔧 Obtención de cobre

El cobre se encontraría en estado de oxidación II junto con el zinc en disolución acuosa de ácido clorhídrico. El reactor seleccionado para su obtención fue el mismo que en la separación del dióxido de estaño (**Figura 3.44**), para facilitar la manipulación de la disolución de clorhídrico.

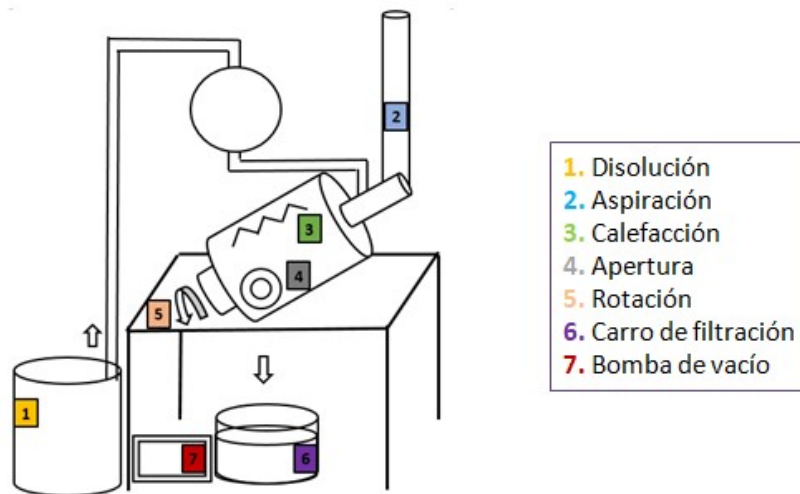


Figura 3.44. Reactor para la reducción de cobre.

La disolución que contenía los iones de cobre y zinc se adicionaría de forma automática al reactor mediante el depósito lateral y la bomba. Por la apertura lateral se introduciría el zinc en polvo para la reducción del cobre (**Figura 3.45**). La reacción se dejaría en agitación, calentando ligeramente y se filtraría en el carro para obtener el cobre precipitado en polvo y la disolución de iones de zinc (II).

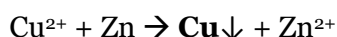


Figura 3.45. Reducción de cobre II con zinc.

🚧 Obtención de zinc

Finalmente quedaría la disolución de zinc en estado de oxidación II, sobre la que se realizaría la electrolisis en una cuba electrolítica de 150 L de capacidad, con una serie de ánodos de grafito y cátodos de zinc conectados a un rectificador. Dado que el zinc se depositaba en forma de polvo fácilmente desprendible del cátodo, se requeriría de una apertura inferior (**Figura 3.46**), para la filtración del electrolito y obtención del zinc en polvo.

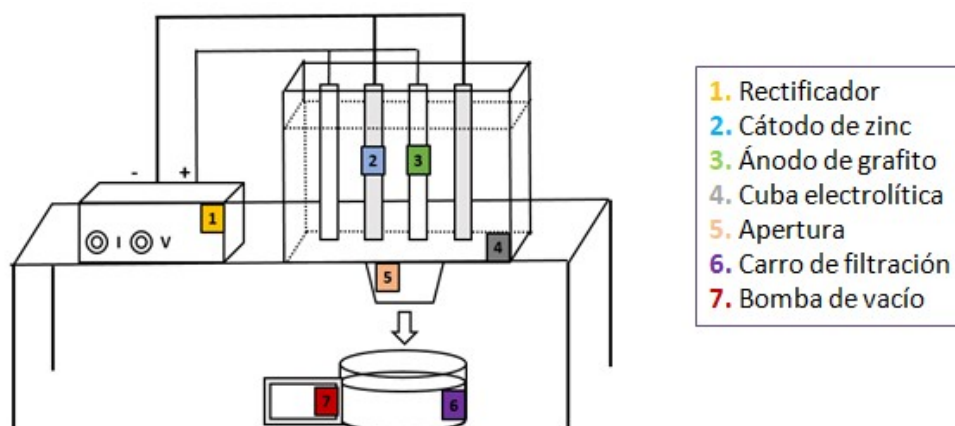


Figura 3.46. Electrolisis de los iones de zinc (II).

El cátodo se conectaría al polo negativo y el ánodo al polo positivo. La electrolisis produciría la reducción y precipitación de polvo de zinc (**Figura 3.47**).



Figura 3.47. Reducción de zinc.

ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROCESO DE RECICLAJE

Para valorar la viabilidad de la industrialización del proceso de reciclaje desarrollado, se realizó el análisis económico del proceso de reciclaje de las celdas de kesterita. Para ello, se calcularon los beneficios económicos de los componentes recuperados y los gastos del proceso para el tratamiento de 1000 paneles de 1 m² de vidrio y 1000 paneles de 1 m² de acero inoxidable.

❖ BENEFICIOS ECONÓMICOS

Se realizó un estudio acerca de los beneficios que proporcionarían los materiales y elementos recuperados de las celdas de kesterita. Para ello, se extrapolaron las cantidades que se obtendrían en relación a los resultados obtenidos a escala de laboratorio y con base en los precios del mercado de metales de Londres (LME).⁶⁸

Teniendo en cuenta las dimensiones y peso de las celdas de muestra tratadas en el laboratorio, los 1000 paneles solares de 1 m² cada uno alcanzarían un peso aproximado de 7.0 T en el caso de las celdas de vidrio, y 1.3 T en las celdas de acero inoxidable.

Durante el reciclaje de las distintas celdas de kesterita se cuantificó el porcentaje en peso de cada componente recuperado, por lo tanto se aplicaron esos valores al peso estimado de 1000 m² de paneles de cada sustrato. Las celdas de vidrio y de acero inoxidable poseían una composición distinta, por lo que se realizó el cálculo para cada tipo de sustrato por separado, así como para la kesterita obtenida, ya que posee distintas cantidades de selenio según el sustrato del que proceda.

En las celdas de sustrato de vidrio se obtuvo la siguiente composición: 99.45% vidrio, 0.12% molibdeno, 0.31% capas frontales y 0.12% kesterita. La cantidad de molibdeno recuperado se estimó en función del MoO₃ obtenido; y en lo que respecta a las capas frontales, el 90% correspondía a indio en forma de indio metal y de óxido de indio presente en el ITO. Cabe mencionar que la proporción de kesterita es Cu₂ZnSnS₂Se₂, relación que se ha tenido en cuenta para el cálculo de los metales presentes, cobre, zinc, estaño y selenio.

De esta forma, y con base en los resultados anteriormente detallados, se estimaron unos beneficios totales de 6769.25 €, para 1000 m² de paneles que correspondían a 7.0 T y en base a los precios del LME (**Tabla 3.12**).

Tabla 3.12. Beneficios del reciclaje de 1000 m² de celdas de vidrio.

	Beneficios (€)
Cobre	10.27
Zinc	2.32
Estaño	31.01
Selenio	45.30
Indio	2868.85
Óxido de molibdeno	2419.2*
Vidrio	1392.3

**<https://cymitquimica.com/>*

Como se puede observar en la **Tabla 3.12**, los principales beneficios del proceso de reciclaje provienen del sustrato de vidrio, del óxido de molibdeno y del indio metal. No obstante, el reciclaje del resto de elementos de la kesterita promovería una economía circular y disminuiría el impacto medioambiental de la explotación de las minas.

En el caso de las celdas de acero inoxidable la composición era 0.64% kesterita, 0.28% molibdeno y 99.08% acero inoxidable. Ahora la proporción de kesterita es diferente respecto de la presente en las celdas de vidrio, dándose una relación de Cu₂ZnSnSe₄; de nuevo, la cantidad de molibdeno se calcula para el óxido de molibdeno obtenido. Se estimaron los beneficios con el porcentaje en peso para las 1.3 T correspondientes a 1000 m² de celdas y en base a los precios del LME, siendo un total de 1754.2 € (**Tabla 3.13**).

Tabla 3.13. Beneficios del reciclaje de 1000 m² de celdas de acero inoxidable.

	Beneficios (€)
Cobre	8.85
Zinc	2.01
Estaño	25.60
Selenio	76.92
Óxido de molibdeno	1048.32*
Acero	592.50

**<https://cymitquimica.com/>*

En esta ocasión el beneficio es menor debido a que la composición de estas celdas es más simple y no contienen indio, además de que el peso de los sustratos de acero inoxidable es inferior al de los sustratos de vidrio para la misma cantidad de placas.

❖ GASTOS ECONÓMICOS

Se calcularon los gastos económicos que conllevaría el reciclaje de 1000 paneles solares de 1 m² de ambos sustratos, vidrio y acero inoxidable. Para ello, se tuvieron en cuenta tres aspectos principales:

1. Personal: horas laborales y su coste.
2. Equipos: coste de la electricidad, mantenimiento y amortización.
3. Reactivos: cantidad y precio.

El coste de personal se estableció en 8.15 €/h, de acuerdo al convenio colectivo de la industria química para la categoría de operario en 2019.⁶⁹ Respecto a la electricidad se tomó el valor de 0.11163 €/kW (año 2019) aunque oscila cada mes.⁷⁰ El coste anual de mantenimiento es proporcional al coste de cada equipo y se estableció el 2.5% del precio de cada uno, teniendo en cuenta un uso anual de 1800 h (**Figura 3.48**).⁷¹

$$\text{Mantenimiento} = 2.5\% \cdot \frac{\text{precio del equipo}}{1 \text{ año}} \cdot \frac{1 \text{ año}}{1800 \text{ h}} \cdot h$$

Figura 3.48. Ecuación para el cálculo del coste de mantenimiento de los equipos.

Para la amortización, es decir, la depreciación de la maquinaria se estableció un valor común a toda la maquinaria de 18 años, con el mismo funcionamiento anual del equipo, de 1800 horas (**Figura 3.49**).⁷²

$$\text{Amortización} = \frac{\text{precio del equipo}}{18 \text{ años}} \cdot \frac{1 \text{ año}}{1800 \text{ h}} \cdot h$$

Figura 3.49. Ecuación para el cálculo de la amortización de los equipos.

Celdas de vidrio

El análisis de los costes de reciclaje se dividió en dos etapas, que se resumen a continuación:

- I. Reciclaje de las celdas para la obtención de los componentes.
- II. Reciclaje de kesterita para la obtención de sus elementos constitutivos.

Por tanto, para la primera etapa se tuvo en cuenta los costes de la desencapsulación y la obtención de óxido de molibdeno, indio y el sustrato de vidrio, así como el

fotoabsorbente de kesterita para su posterior tratamiento. Para ello, se tuvieron en cuenta los siguientes equipos:

- Estufa: tratamiento térmico de las celdas para la separación del encapsulante
- Cubas en serie: obtención de kesterita, la disolución de indio, el óxido de molibdeno y el sustrato de vidrio.
- Reactor de 400L: recuperación de indio mediante reducción.

En la **Tabla 3.14** se recoge el coste de los equipos mencionados, así como el consumo energético y las horas de utilización necesarias para el tratamiento de 1000 placas de 1 m² de superficie.

Tabla 3.14. Coste, consumo y tiempo de los equipos.

Equipo	Coste (€)	Consumo (kW/h)	Tiempo (h)
Estufa	10700	1	100
Cubas en serie	36000	8	12.5
Reactor vertical de 400 L	9200	4	3

Además se tuvieron en cuenta el gasto de reactivos químicos, cuyo precio y consumo se muestran en la **Tabla 3.15** y que en este caso eran los siguientes:

- Ácido clorhídrico: disolución de indio y la liberación de kesterita.
- Ácido nítrico: oxidación y precipitación del óxido de molibdeno.
- Agua destilada: lavado de las celdas y de los sólidos precipitados.
- Zinc: reducción de indio (III).
- Peróxido de hidrógeno: purificación de indio.

Tabla 3.15. Coste y consumo de los reactivos.

Reactivo	Precio	Consumo
Ácido clorhídrico	0.3 €/L	750 L
Ácido nítrico	0.28 €/L	750 L
Agua destilada	0.08 €/L	1500 L
Zinc	2.21 €/kg	20 kg
Peróxido de hidrógeno	1.32 €/L	10 L

Se tuvo en cuenta también las horas de trabajo que se establecieron en 171.67 h, sumado a los costes de electricidad, mantenimiento y amortización de los equipos, así

como al gasto de los reactivos, se alcanzó un total de 2106.02 €, frente a los 6680.35 € de beneficios de acuerdo a la **Tabla 3.12**.

Asimismo, se realizó una comparativa de los productos separados en este proceso respecto a los beneficios que proporcionarían y el coste que conllevaría (**Figura 3.50**).

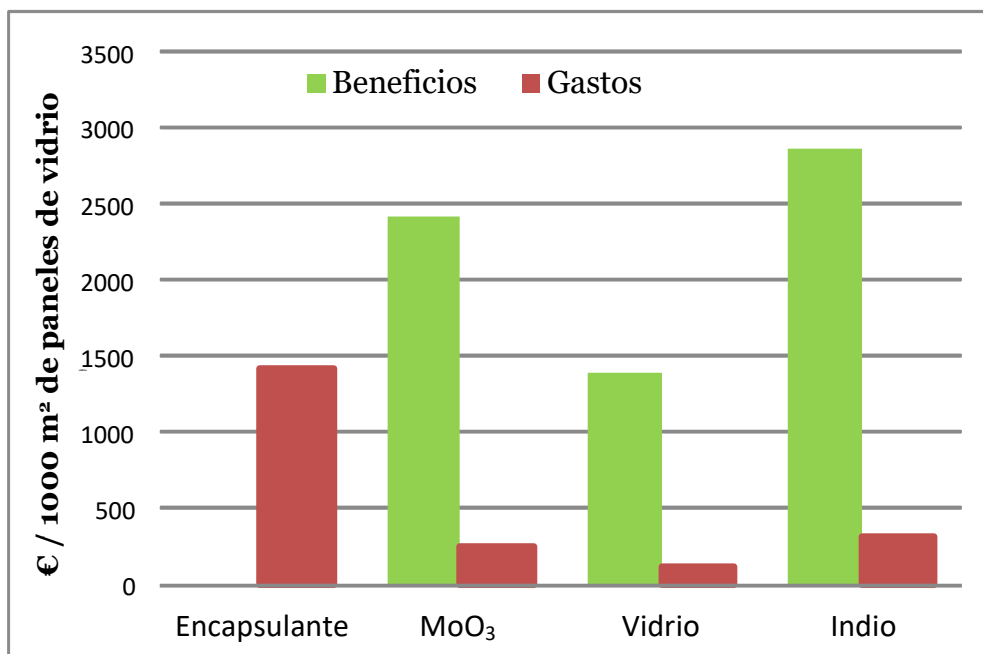


Figura 3.50. Comparativa de beneficios y gastos en la primera etapa del reciclaje de las placas de kesterita en sustrato de vidrio.

Así, se puede comprobar que, a pesar de los gastos que conlleva la desencapsulación, el balance global del proceso es claramente favorable, generando un balance positivo de 4574.33 €. Además de los beneficios que supone esta primera etapa, se consigue también la liberación del fotoabsorbente de kesterita para su reciclaje.

El coste, consumo energético y tiempo de utilización de los equipos necesarios para la obtención de cobre, zinc, estaño y selenio a partir de kesterita se recogen en la **Tabla 3.16** y se resumen a continuación:

- Horno tubular horizontal: oxidación térmica de kesterita para obtener el dióxido de selenio y los metales oxidados.
- Reactor de 150 L: reducción para la obtención de selenio.
- Reactor rotatorio: separación de dióxido de estaño y reducción para la obtención de cobre.
- Horno de fundición: reducción para la obtención de estaño.
- Electrolisis: reducción para la recuperación de zinc.

Tabla 3.16. Coste, consumo y tiempo de los equipos.

Equipo	Coste (€)	Consumo (kW/h)	Tiempo (h)
Horno tubular horizontal	15000	2	16.8
Reactor vertical de 150 L	5800	1	1.5
Reactor rotatorio	22500	2	2
Horno de fundición	9800	2	0.25
Electrolisis	10000	2.7	27.7

De la misma forma que en el caso anterior; se tuvieron en cuenta los reactivos utilizados, coste y consumo (**Tabla 3.17**) que se describen a continuación:

- Ácido ascórbico: reducción del dióxido de selenio.
- Ácido clorhídrico: disolvente empleado en la reducción de selenio y separación del dióxido de estaño del resto de los metales oxidados.
- Carbón: reducción de estaño.
- Zinc: reducción de cobre.
- Agua destilada: lavado de los sólidos obtenidos.

Tabla 3.17. Coste y consumo de los reactivos.

Reactivo	Precio	Consumo
Ácido ascórbico	2.64 €/kg	3.81 kg
Ácido clorhídrico	0.3 €/L	47.52 L
Carbón	0.92 €/kg	0.29 kg
Zinc	2.21 €/kg	5.04 kg
Agua destilada	0.08 €/L	55 L

Las horas de personal necesarias para esta segunda etapa se establecieron en 2.75 h, que sumado a los costes de equipos y de reactivos, supusieron un total de 101.53 €, frente a los 88.90 € de beneficios (**Tabla 3.12**). La comparativa para cada elemento por separado se muestra en la **Figura 3.51**.

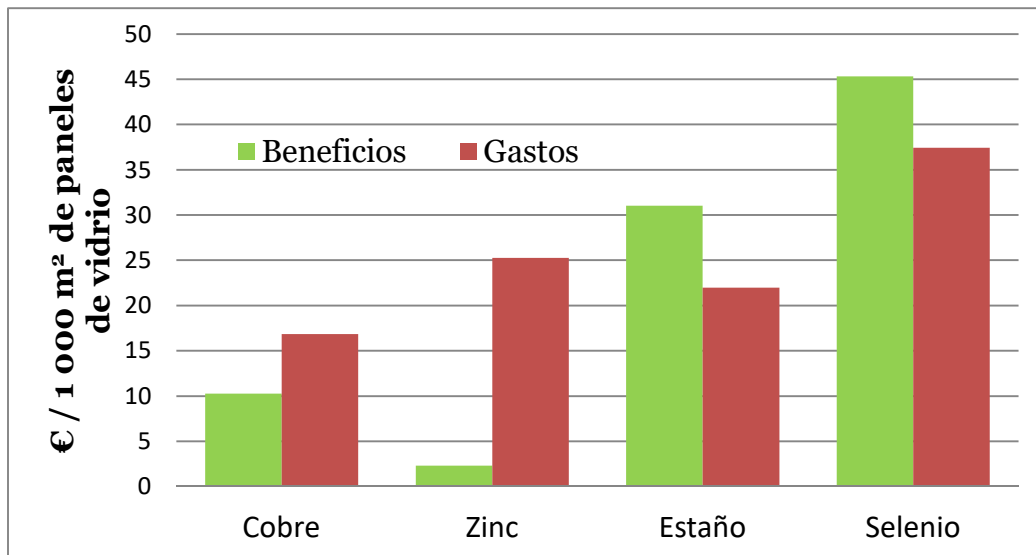


Figura 3.51. Comparativa de beneficios y gastos en la segunda etapa del reciclaje de las placas de kesterita en sustrato de vidrio.

El reciclaje de kesterita genera un balance positivo en el caso de la recuperación del estaño y del selenio, sin embargo no es así en el caso del cobre o zinc. Además, hay que tener en cuenta una serie de equipos auxiliares que se emplean durante todo el proceso como es la estufa para el secado de los productos finales, el sistema de filtración y la torre de humos para el tratamiento de los vapores generados. En la **Tabla 3.18** se muestra el coste y consumo de estos equipos así como el tiempo de utilización.

Tabla 3.18. Coste, consumo y tiempos de los equipos auxiliares.

Equipo	Coste (€)	Consumo (kW/h)	Tiempo (h)
Estufa	10700	1	7
Sistema de filtración	3900	2	14
Torre de humos	20000	4	72.81

Por lo tanto, a lo todo lo mencionado anteriormente, habría que sumar los gastos de estos equipos que suponen un coste de 107.39 €, además de 50.94 € del coste del personal para su manipulación.

A pesar de que esta segunda etapa del reciclado no resulta rentable, teniendo en cuenta todos los procesos y los factores (etapa I y etapa II), se generaría un beneficio de 4403.39 €, gracias a la primera etapa.

Celdas de acero inoxidable

Los costes del reciclaje de las celdas de acero inoxidable también se dividieron en las mismas dos etapas, obtención de los componentes y reciclaje de kesterita.

Así, en la primera etapa se estudió la desencapsulación en la estufa, junto con el proceso de pulido para la liberación del fotoabsorbente de kesterita, así como el tratamiento con ácido nítrico para la obtención del óxido de molibdeno y el sustrato de acero inoxidable en las cubas. Los costes y consumos de los equipos empleados y los tiempos se recogen en la **Tabla 3.19**.

Tabla 3.19. Coste, consumo y tiempo de los equipos.

Equipo	Coste (€)	Consumo (kW/h)	Tiempo (h)
Estufa	10700	1	25
Pulidora	2557.5	1.1	370
Cubas en serie	36000	8	7.5

Los reactivos necesarios son ácido nítrico para la obtención de óxido de molibdeno, y agua destilada para el lavado de las celdas y de los sólidos obtenidos de kesterita y óxido de molibdeno. Su coste y consumo estipulado se muestran en la **Tabla 3.20**.

Tabla 3.20. Coste y consumo de los reactivos.

Reactivo	Precio (€/L)	Consumo (L)
Ácido nítrico	0.28	750
Agua destilada	0.08	6500

Se realizó la comparativa entre los gastos y beneficios de la primera etapa del reciclaje, que se muestra en la **Figura 3.52**, teniendo en cuenta las horas de personal que se estimaron en 169.07 h, para la desencapsulación y el manejo de las cubas.

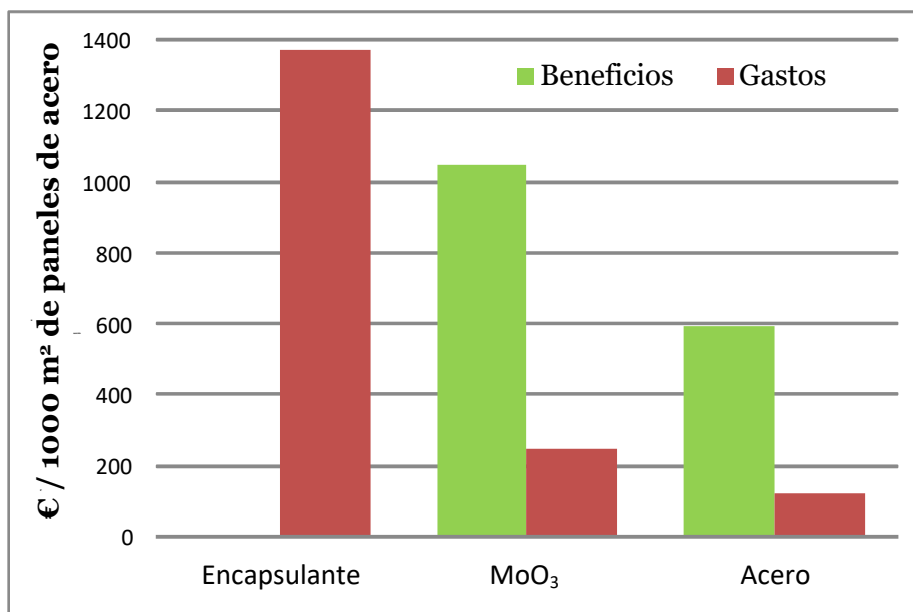


Figura 3.52. Comparativa de beneficios y gastos de la etapa I en las celdas de acero.

Aparentemente la obtención del MoO₃ y del acero parecía favorable, sin embargo teniendo en cuenta el paso inicial para la eliminación del encapsulante el balance se vuelve ligeramente negativo. Englobando los procesos se generarían 1640.82 € de beneficios, con un coste de 1741.47 €, cantidad a la que hay que sumar el coste de la recuperación previa del fotoabsorbente de kesterita mediante pulido, que asciende a 3579.21 €. De esta forma, se puede observar como esta primera etapa no presenta la viabilidad alcanzada con las celdas de vidrio.

En la segunda etapa, el reciclaje de la kesterita para la obtención de cobre, zinc, estaño y selenio, se realizaba mediante el mismo proceso en el caso de la kesterita procedente de las celdas en sustrato de vidrio y por lo tanto, equipos y reactivos son los mismos que en el estudio anterior. No obstante, se da una variación en los tiempos que se ajusta para las cantidades actuales (**Tabla 3.21**).

Tabla 3.21. Tiempos de los equipos y consumos de los reactivos.

Equipo	Tiempo (h)	Reactivo	Consumo
Horno tubular horizontal	16.64	Ácido ascórbico	6.47 kg
Reactor vertical de 150 L	2.55	Ácido clorhídrico	39.22 L
Reactor rotatorio	2	Carbón	0.24 kg
Horno de fundición	0.25	Zinc	4.34 kg
Electrolisis	23.92	Agua destilada	54.48 L

Se realizó una comparativa respecto al coste del reciclaje del cobre, zinc, estaño y selenio presentes en la kesterita y los beneficios que generarían, teniendo en cuenta también las horas de personal, 2.72 h (**Figura 3.53**).

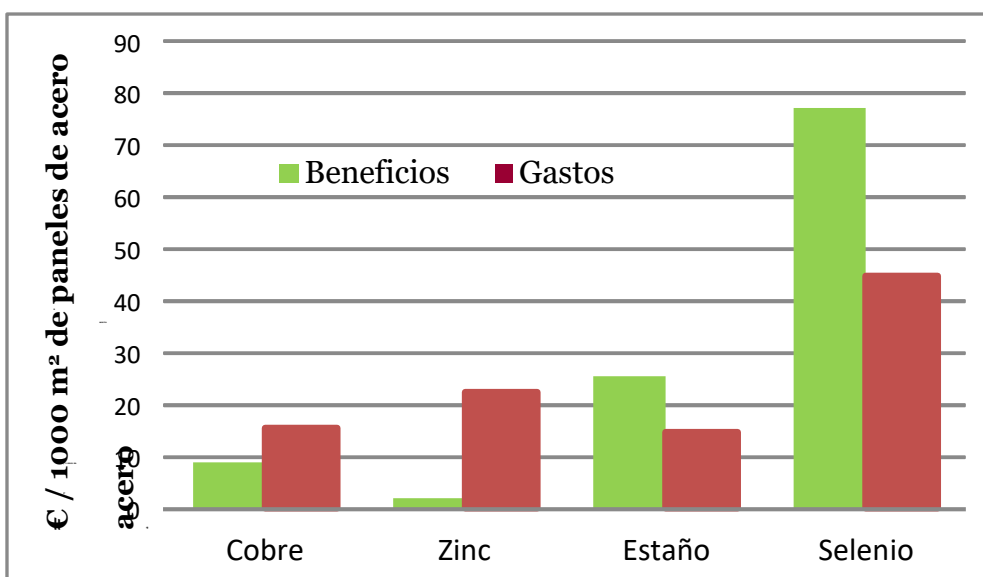


Figura 3.53. Comparativa de beneficios y gastos para el reciclaje de kesterita.

Igual que sucedía en el caso de las celdas de vidrio, el balance resultó ser positivo para la recuperación de estaño y selenio, y desfavorable para el cobre y el zinc. No obstante, en esta ocasión se compensan entre los elementos generando unos beneficios de 113.38 €, con un coste de 97.31 €.

De igual forma que en el caso de las celdas de vidrio, se tuvo en cuenta el gasto de los equipos auxiliares: estufa (6 h), sistema de filtración (10 h) y torre de humos (64 h). Todo ello, sumaba a los gastos 132.09 €, teniendo en cuenta también el coste de personal.

❖ BALANCE ECONÓMICO

Con todo lo expuesto anteriormente se realizó el correspondiente balance económico comparando gastos y beneficios del reciclaje de 1000 placas de 1 m² de kesterita en sustrato de vidrio y de acero inoxidable. Así, en la **Figura 3.54** se muestra la comparativa para las celdas de ambos sustratos respecto al coste económico que conlleva su reciclaje y los beneficios que proporcionarían los materiales recuperados.

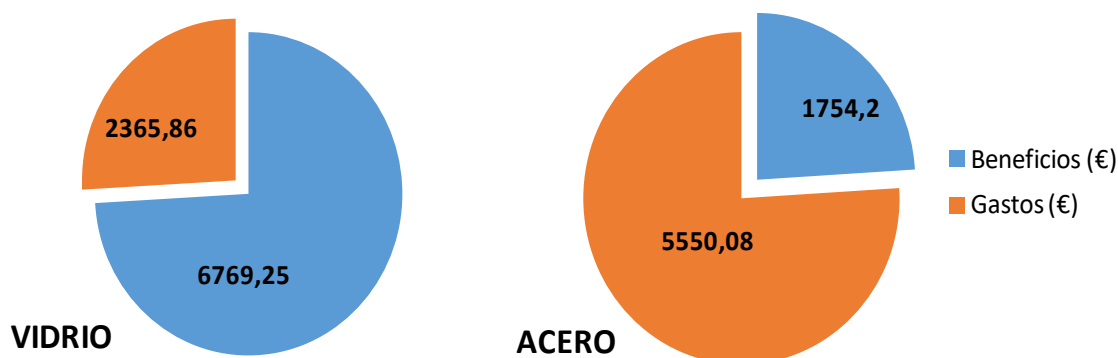


Figura 3.54. Comparativa del análisis económico para ambos sustratos.

El balance es claramente positivo en el caso de las celdas de vidrio generando unos beneficios de 4403.39 €; mientras que es negativo en las celdas de acero, requiriendo 3795.88 €. Por tanto, el reciclaje de las celdas de vidrio proporcionaría un beneficio de un poco más de 4 € por panel de 1 m², mientras que conlleva un gasto de 3.8 € por cada uno de acero.

Por todo ello, se concluyó que el reciclaje de las celdas de vidrio sí es interesante desde un punto de vista económico, no así el de celdas de acero inoxidable. Este resultado, aunque no fuese del todo satisfactorio, dejó patente la necesidad de realizar el balance económico de los procesos antes de su industrialización. Además, también mostró que procesos manuales que son factibles a escala de laboratorio no serían en absoluto viables en la industria debido al coste de personal, y en nuestro caso, sería necesario desarrollar una alternativa que automatizase los procesos manuales de desencapsulado y recuperación de kesterita. Otra opción es instaurar una tasa de reciclaje que hiciese el reciclaje de estas celdas rentable, como sucede desde 2012 cuando, de acuerdo a la directiva 2012/19/UE (Unión Europea),⁷³ el reciclaje de los paneles fotovoltaicos es obligatorio y es responsabilidad de los productores.

MATERIALES Y MÉTODOS

Los reactivos químicos utilizados se adquirieron de Sigma-Aldrich (Madrid, España) y se utilizaron tal como se recibieron. Las celdas fotovoltaicas en sustrato de vidrio fueron proporcionadas por IREC (Institut de Recerca en Energía de Catalunya) e IMRA Europe; y las celdas en sustrato de acero inoxidable fueron proporcionadas por MIDSUMMER.

EQUIPOS EXPERIMENTALES

Mufla: Ashes Furnace FFC / Italimpianti Orafi.

Horno de laboratorio: Schmelzofen Goldbrunn Therm modelo 3000.

Horno tubular: horno cerámico Watlow con un controlador Iberfluid.

Horno de fundición: Italimpianti Orafi modelo FIM/5NT.

Fluorescencia de Rayos X: Fischerscope XRAY XAN con software WinFTM.

Espectroscopía de plasma ICP-OES: Thermo Elemental IRIS con inyector automático.

Espectroscopía Raman: LabRam HR800-UV y T654000 Horiba-Jobin Yvon.

Difracción de Rayos X: RIGAKU D-Max/2500 con ánodo rotatorio.

SÍNTESIS Y CARACTERIZACIÓN DE KESTERITA

La síntesis de kesterita se realizó en ampollas de cuarzo de 20 cm de longitud y 1.5 cm de diámetro. En cada ampolla se introdujeron 10.0 g de los elementos constitutivos de la kesterita en proporción 2Cu-Zn-Sn-2S-2Se, correspondiendo a 2.38 g de Cu, 1.23 g de Zn, 2.23 g de Sn, 1.20 g de S y 2.96 g de Se. La muestra se homogeneizó y se introdujo en las ampollas. Se realizaron tres ciclos alternando argón y vacío para sellar la ampolla finalmente conteniendo argón en su interior. Se introdujeron las ampollas en una mufla para su reacción a 550  C durante 72 h en una mufla.²³ Finalmente, la ampolla se fracturó con la ayuda de un martillo para la recuperación de la kesterita formada.

La muestra se caracterizó mediante análisis de Fluorescencia de Rayos X (XRF), para la identificación y proporción de los elementos con las condiciones de medida HV:50kV, PrimFe, Al 1000.

XRF: 25.7% Cu, 13.8% Zn, 25.9% Sn, 34.6% Se.

La incorporación de azufre se analizó mediante espectroscopia de Raman con la colaboración del Dr Florian Oliva de IREC; y la estructura de la kesterita se analizó por Difracción de Rayos X (XRD), midiendo a 40 kV y 80 mA con un ánodo de cobre y un monocromador de grafito, con la colaboración de la Dra. Susan Schorr de HZB (Helmholtz-Zentrum Berlin)

❖ RECUPERACIÓN DE SELENIO

El selenio se extrajo de la kesterita sintética mediante oxidación térmica y posterior reducción del condensado.

🚧 Oxidación térmica de kesterita

La oxidación térmica de la kesterita se realizó en tres equipos: mufla, horno de fundición de laboratorio y horno tubular.

◆ Mufla

Se realizó la oxidación térmica en una mufla de 15 L de capacidad. Para ello, se introdujo la kesterita en un crisol cerámico en la mufla y se estudiaron varias temperaturas: 400, 500, 600, 700 y 800 °C para diferentes muestras partiendo de 1 g de kesterita. La muestra residual obtenida se analizó mediante XRF tras cada hora de reacción hasta que más del 95% de selenio había sido extraído. En la **Tabla 3.22** se recogen los resultados del análisis XRF de las muestras finales.

Tabla 3.22. Análisis XRF de la muestra residual tras el tratamiento en la mufla.

Temperatura (°C)	% Cu	% Zn	% Sn	% Se
400	34.11	18.31	34.26	13.32
500	37.69	20.24	37.99	4.08
600	39.08	20.98	39.39	0.55
700	39.19	21.04	39.50	0.27
800	39.21	21.05	39.53	0.21

Se introdujo en la mufla a 750 °C durante 2 h, una muestra de 1 gr en la que más del 99% del selenio había sido extraído y se obtuvieron 0.99 g de residuo sólido que se analizó por XRF e ICP-OES, proporcionando una composición de: 39.29% Cu, 21.09% Zn, 39.62% Sn.

◆ Horno de fundición de laboratorio

El tratamiento térmico se estudió en un horno de menor capacidad, 0.5 L, que permitía la recuperación del condensado. Para ello, se colocó una campana de vidrio a la salida del horno conectada a un frasco lavador y una bomba de vacío (**Figura 3.55**).

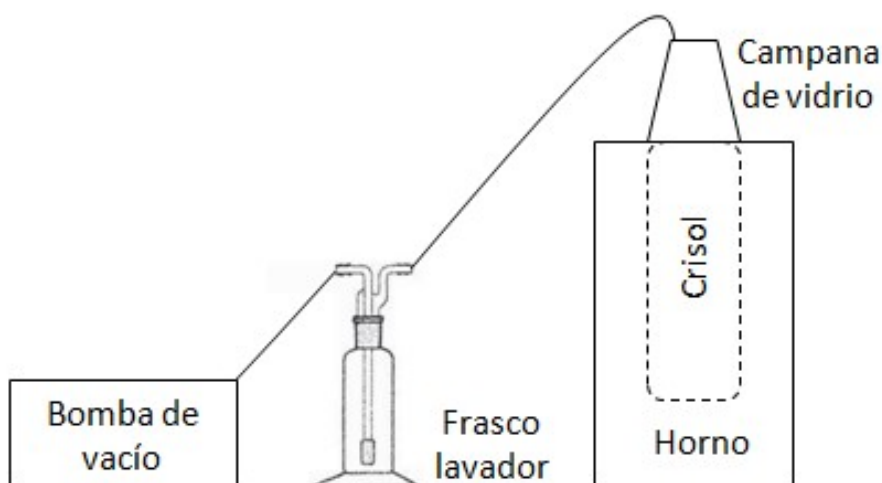


Figura 3.55. Horno de laboratorio, frasco lavador y bomba de vacío.

Se introdujeron varias muestras de 1 g de kesterita sintética en un crisol de grafito y se estudió la reacción a varias temperaturas: 700, 750, 800, 900 y 1000 °C. Se estableció el tiempo de reacción de 4 h, y las muestras residuales resultantes se analizaron por XRF (**Tabla 3.23**).

Tabla 3.23. Análisis XRF de la muestra residual tras el tratamiento en el horno de fundición de laboratorio.

Temperatura (°C)	% Cu	% Zn	% Sn	% Se
700	29.74	14.16	27.38	28.72
750	29.88	19.01	32.62	18.54
800	30.87	22.02	26.14	20.96
900	31.08	28.79	10.39	29.73
1000	48.42	20.96	0	30.61

Se introdujo 1.0 g de selenio comercial en el horno y se calentó a 700 °C, a los 15 minutos se observó un polvo rosáceo en la campana, que se analizó por ICP-OES, confirmando que era selenio que había sido evaporado sin producirse su oxidación.

◆ Horno tubular

Finalmente, la oxidación térmica de kesterita se realizó en un horno tubular en cuyo interior se encontraba un reactor de cuarzo de 759 mm de longitud, 15 mm de diámetro interno y 18 mm de diámetro externo. El reactor de cuarzo poseía el doble de longitud que el horno cerámico y por lo tanto, el reactor poseía zonas que se encontraban a temperatura ambiente. La muestra de kesterita se colocó en el medio del reactor y por la parte inferior se introdujo un flujo de aire. Se trabajó con el horno en configuración vertical para favorecer el contacto entre el flujo de aire y la muestra de kesterita. En el interior del reactor se colocó lana de vidrio a tres alturas:

1. Centro del horno, donde la temperatura es máxima, para la sujeción de la muestra de kesterita.
2. Salida del horno para evitar que el cobre, zinc y/o estaño en polvo fuesen arrastrados por el flujo de aire impurificando el selenio condensado.
3. Salida del reactor de cuarzo para evitar la pérdida de selenio por el flujo de aire a través del sistema.

A la salida del reactor, los gases se direccionaron a un frasco lavador con una disolución de hidróxido de sodio 2M (**Figura 3.56**).

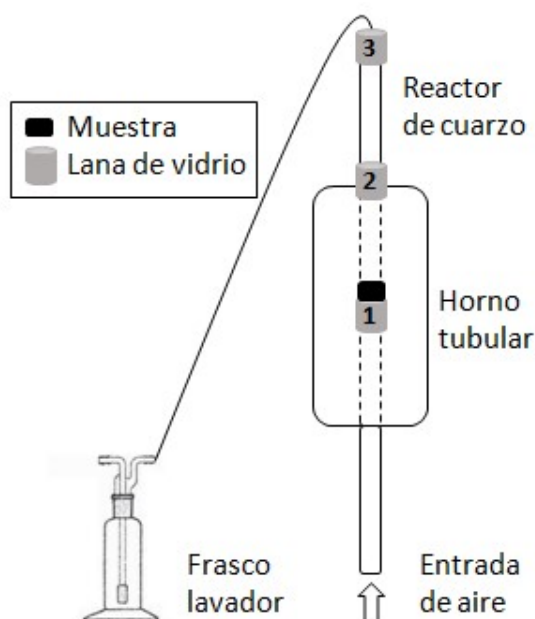


Figura 3.56. Horno tubular vertical con entrada de aire.

Se colocaron muestras de 2 g de kesterita sintética, conteniendo 0.59 g de selenio, sobre la lana **1** y se realizó la oxidación térmica a varias temperaturas: 700, 730 y 750 °C y flujos de aire: 20, 40 y 60 mL/min. El tiempo de reacción fue: 15 min hasta que el horno alcanzó la temperatura, 2 horas de reacción y 1 hora para que las muestras se enfriasen a temperatura ambiente. El selenio condensó en el reactor a la salida del horno, entre las lanas **2** y **3**. El dióxido de azufre formado se neutralizó en el frasco lavador y en la muestra residual quedaron los óxidos metálicos de cobre, zinc y estaño.

La recuperación de las muestras se realizó retirando la lana **1** para la obtención de la muestra residual y, a continuación se retiraron las lanas **2** y **3** para recuperar el selenio condensado lavando con agua destilada el interior del reactor de cuarzo. Las muestras de selenio se analizaron por ICP-OES y las muestras residuales por XRF (**Tabla 3.24**).

Tabla 3.24. Análisis XRF de la muestra residual tras el tratamiento en el horno tubular vertical.

Temperatura (°C)	Flujo aire (mL/min)	Cobre (%)	Zinc (%)	Estaño (%)	Selenio (%)
700	20	37.1	21.3	32.1	9.5
	40	37.5	21.1	33.2	8.2
	60	37.8	21.5	35.8	4.9
730	20	37.9	23.5	38.0	0.6
	40	38.1	23.6	37.8	0.5
	60	37.6	23.8	38.2	0.4
750	20	38.3	23.7	37.7	0.3
	40	38.1	22.9	38.8	0.2
	60	37.9	23.4	38.5	0.2

Las muestras de selenio estaban compuestas por 0.27 g de selenio elemental y 0.26 g de dióxido de selenio. Para separar ambas especies se lavaron con agua destilada ya que el selenio elemental permaneció en estado sólido y el dióxido de selenio se disolvió en agua destilada.

Se sometió a este procedimiento una muestra de kesterita sin azufre, $\text{Cu}_2\text{ZnSnSe}_4$, proporcionada por IREC, a $750\text{ }^\circ\text{C}$ y un flujo de aire de 20 mL/min . El condensado poseía la misma tonalidad rosácea y el análisis por ICP-OES, confirmó la mezcla compuesta por $49\%\text{ SeO}_2$ y $51\%\text{ Se}$.

Reducción de dióxido de selenio

Las reducciones se realizaron en primer lugar con dióxido de selenio comercial y, una vez obtenidas las condiciones óptimas de reacción, se aplicaron al selenio obtenido tras la oxidación térmica de kesterita sintética.

Se realizó la reacción Riley, en la que el dióxido de selenio se reduce a selenio elemental y el grupo metileno adyacente al grupo carbonilo del agente reductor se oxida a carbonilo.⁵⁹ El método Riley se estudió con dos agentes reductores diferentes: 2-fenilacetofenona y 4-acetilbifenilo. Como se aprecia en la **Figura 3.57**, la 2-fenilacetofenona se oxida a 1,2-difeniletano-1,2-diona, mientras que el 4-acetilbifenilo se oxida a 4-bifenilil (oxo) acetaldehído (**Figura 3.58**), produciéndose la reducción a selenio elemental.

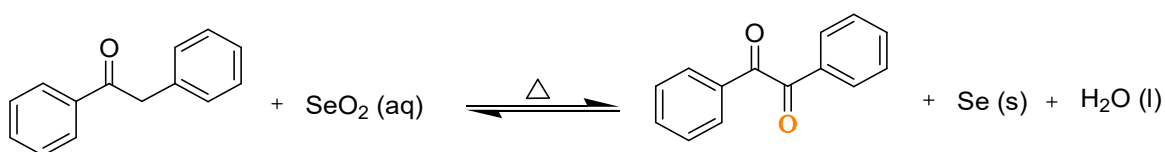


Figura 3.57. Reacción Riley utilizando 2-fenilacetofenona.

En sendos experimentos, se disolvieron 2.0 g de dióxido de selenio en una mezcla de 7 mL de agua destilada y 7 mL ácido acético glacial. A continuación, se añadieron 3.6 g de agente reductor y la disolución resultante se dejó en agitación a $90\text{ }^\circ\text{C}$ durante 3 horas . El selenio negro precipitado se recuperó por filtración, se lavó con dietil éter y con agua destilada, en el caso de la reacción con 2-fenilacetofenona. Se obtuvieron 0.98 g de selenio que se analizaron por ICP-OES, proporcionando una pureza del 99.2% . El lavado se realizó con agua destilada en caliente en la reacción con 4-acetilbifenilo dado que el agente reductor oxidado, precipitaba a temperatura ambiente, impurificando de esta forma el selenio resultante. Se obtuvieron 1.36 g de precipitado con una pureza del 50.5% de selenio con base en el análisis de ICP-OES.

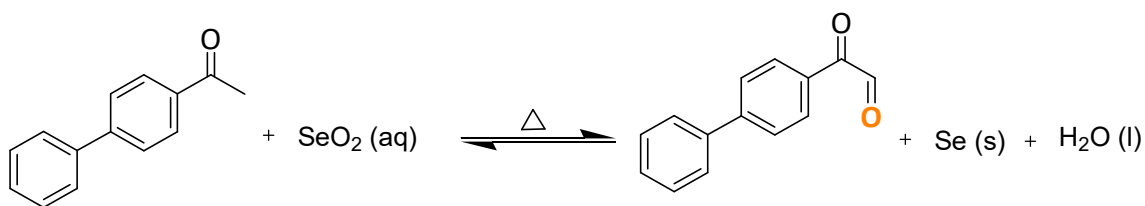


Figura 3.58. Reacción Riley utilizando 4-acetilbifenil.

Además, se investigó el uso de agentes reductores que produjesen mayor rendimiento y eficiencia de la reducción, así como redujesen los costes del proceso y minimizasen el impacto medio ambiental. Por todo ello, se realizó la reducción del dióxido de selenio comercial con zinc, cloruro de estaño y ácido ascórbico. Las reacciones se llevaron a cabo partiendo de 1.0 g de SeO_2 en HCl 0.5 M y la cantidad estequiométrica de los agentes reductores estudiados (Zn y SnCl_2). El selenio resultante se pesó y se analizó por XRF:

- XRF (Zn , 1.2 mg): 99.8% Se, 0.2% Zn.
- XRF (SnCl_2 , 0.37 g): 95.0% Se, 5.0% Sn.

El ácido ascórbico proporcionó los mejores resultados en comparación con el zinc y el cloruro de estaño, reduciendo el SeO_2 a Se elemental y oxidándose a ácido dehidroascórbico (**Figura 3.59**).

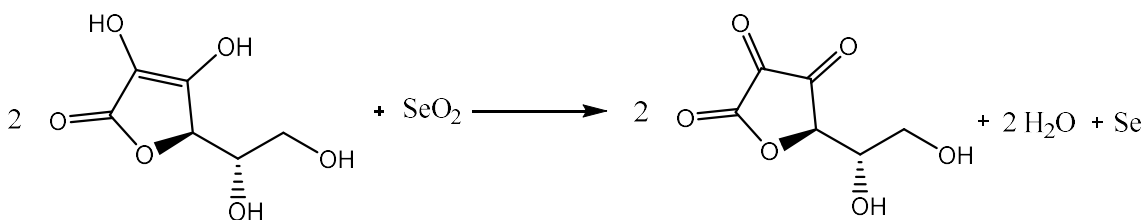


Figura 3.59. Reducción de SeO_2 con ácido ascórbico.

El agente reductor, 3.0 g de ácido ascórbico, se disolvió en una disolución de 200 mL de agua destilada y 10 mL de HCl 37%, a continuación se adicionó 1.0 g de SeO_2 comercial y la reacción se dejó en agitación durante 1.5 h a 70 °C. El selenio precipitado se recuperó por filtración, se lavó a pH neutro, se secó en la estufa a 110 °C durante 1 hora. Se obtuvieron 0.69 g de selenio que se analizaron por ICP-OES, identificando una pureza del 99.5%.

La validación de la reacción se realizó sobre el selenio condensado tras la oxidación térmica de la kesterita sintética. El selenio había sido recuperado lavando el interior del reactor de cuarzo con agua destilada produciendo la separación por filtración del

selenio elemental (0.27 g) y el dióxido de selenio (0.26 g) disueltos. La disolución resultante fueron 300 mL de agua destilada a los que se adicionó 15 mL de ácido clorhídrico 37% y 0.83 g de ácido ascórbico. Finalmente, se obtuvieron 0.18 g de selenio elemental que se juntaron con selenio obtenido directamente en la oxidación térmica y la muestra resultante poseía una pureza del 99.2% (ICP-OES).

❖ **RECUPERACIÓN DE LOS METALES**

La recuperación de los metales cobre, zinc y estaño, se estudió en primer lugar en una mezcla formada por los óxidos metálicos comerciales en las proporciones que se encuentran en la kesterita: $2\text{CuO}\cdot\text{ZnO}\cdot\text{SnO}_2$. Para ello, se mezclaron los óxidos en las siguientes proporciones: 40.8% CuO, 20.9% ZnO y 38.3% SnO_2 y se homogeneizó la muestra para la aplicación de diferentes procesos que produjesen la separación de los tres metales.

🚦 **Reducción y separación electroquímica**

La primera estrategia fue reducir los óxidos comerciales para formar una aleación metálica y un tratamiento posterior mediante electrolisis para obtener separadamente los tres metales: cobre, zinc y estaño.

◆ **Reducción con carbón**

Se prepararon 20 g de la muestra de los óxidos comerciales (8.16 g CuO, 4.18 g ZnO y 7.66 g SnO_2) y se calentaron en un horno de fundición a 1000 °C, instantáneamente se observó desprendimiento de un polvo blanco y a los cinco minutos se observó que la mezcla estaba fundida, por lo que se volcó sobre una lingotera. Se obtuvo una pieza de metálica de 9 g que se analizó por XRF: 49.3% Cu, 3.1% Zn y 47.6% Sn.

Debido a la clara pérdida de zinc durante la fusión reductiva, se realizó el mismo procedimiento pero añadiendo un gran exceso de cobre o de zinc para obtener una aleación final con una composición superior al 90% de cobre o en estaño, respectivamente. Para ello, se realizó la reducción con carbono en una muestra de 15 g de los óxidos comerciales y 85 g de cobre metal; así como con 15 g de óxidos metálicos y 85 g de estaño metal. En esta ocasión se observó un ligero desprendimiento de polvo blanco, y las aleaciones obtenidas, una cobriza y otra plateada, se analizaron por XRF:

- XRF (exceso Cu): 93.5% Cu, 1.9% Zn, 4.6% Sn.
- XRF (exceso Sn): 5.8% Cu, 1.2% Zn, 93.0% Sn.

♦ Separación por electrolisis

La electrolisis se realizó en un recipiente conteniendo un electrolito, un ánodo conectado al polo positivo y un cátodo conectado a un polo negativo de un rectificador (**Figura 3.60, izq.**). Para la separación de los tres elementos en único paso, se optó por realizar la electrolisis del estaño, utilizando como ánodo la aleación metálica de más del 90% de estaño de composición. Se utilizó una pieza de estaño puro como cátodo y para el electrolito se preparó una disolución de 270 mL de agua destilada y 30 mL de ácido clorhídrico al 37%. Se conectó el rectificador a 10 amperios y 3 voltios. Adicionalmente, se colocó una bolsa de tela recogiendo el ánodo (**Figura 3.60, dcha.**) para mejorar la pureza de las distintas fracciones obtenidas.

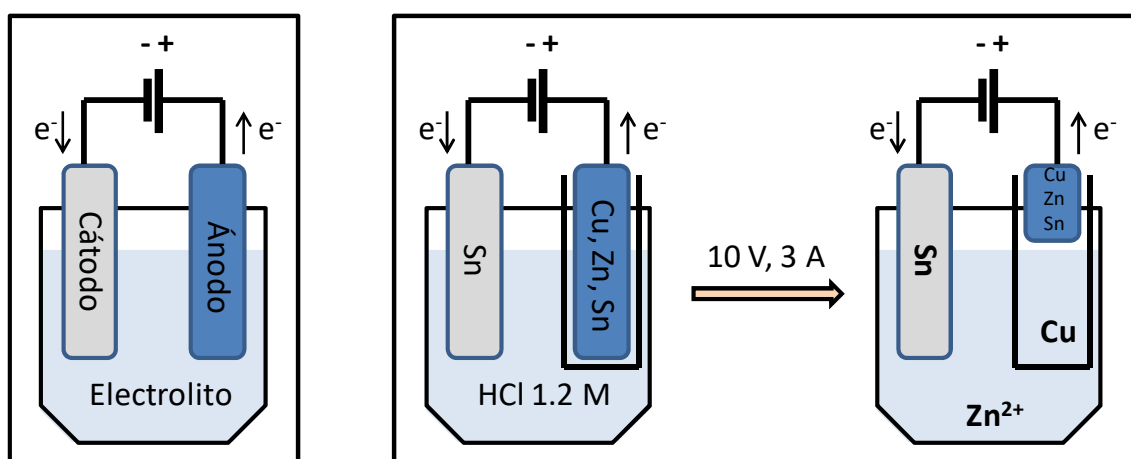


Figura 3.60. Configuración de electrolisis (izq.) y electrolisis de estaño (dcha.).

Al aplicar el voltaje y amperaje indicados, se produjo la electrolisis de estaño que se dio por finalizada cuando el ánodo inmerso en el electrolito se disolvió por completo, proceso que se realizó en 4 h. El estaño se depositó en el cátodo, aunque de forma esponjosa por lo que parte cayó a la disolución y se recuperó por filtración. El cobre se mantuvo en estado elemental, cayendo a la bolsa de tela en forma de polvo, que contenía el ánodo y el zinc se oxidó y quedó disuelto en el electrolito. El cobre y el estaño se analizaron por XRF:

- XRF (Sn): 1.96% Cu, 0.05% Zn, 97.99% Sn.
- XRF (Cu): 85.21% Cu, 0.86% Zn, 13.93% Sn.

El electrolito contenía el zinc disuelto, pero antes de realizar una segunda electrolisis para su recuperación en estado elemental, se evaporó una fracción del electrolito. Se extrapoló el resultado, estimando un rendimiento inferior al 40% debido a las pérdidas ocasionadas durante la fusión reductiva de los óxidos metálicos.

🚧 Separaciones físicas y químicas

Se preparó una muestra de 100 g, mezclando los óxido metálicos comerciales (40.8 g CuO, 20.9 g ZnO y 38.3 g SnO₂), y se aplicaron varios procesos físicos y químicos para la separación y obtención de los tres metales.

◆ Obtención de estaño

La muestra de 100 g de los óxidos metálicos comerciales (30.16 g de Sn) se trató con ácido clorhídrico para la separación del dióxido de estaño, dado que es insoluble. Se adicionaron 150 mL de HCl 37% para la reacción y disolución de los óxidos de cobre y zinc, y 50 mL de exceso de HCl 37% ya que aunque el SnO₂ sea insoluble, sí que producía cierto impedimento en el contacto entre disolvente y reactivos. La disolución adquirió tonalidad azul verdosa y se observó un sólido blanco al fondo correspondiente al dióxido de estaño que se recuperó por filtración, se lavó hasta pH neutro con agua destilada, se secó en la estufa. Se obtuvieron 37.56 g de dióxido de estaño que se redujeron con carbón a 1000 °C, obteniéndose 28.76 g de una pieza de estaño metálico. El SnO₂ y el Sn obtenidos se analizaron por XRF (**Tabla 3.25**)

Tabla 3.25. Análisis XRF del SnO₂ y Sn obtenidos.

	% Cobre	% Zinc	% Estaño
SnO ₂	0.24	0.16	99.60
Sn	0.24	0.05	99.71

◆ Obtención de cobre

Tras la separación del dióxido de estaño, quedó una disolución de los iones de cobre y zinc, de la que se separó el cobre, 32.59 g iniciales, por reducción y precipitación mediante adición de zinc en polvo. Se adicionaron 33.45 g de zinc para la reducción de cobre II y 16.99 g de zinc para neutralizar el HCl en exceso añadido en el paso anterior. Conforme se iba adicionando el zinc, se observó como la disolución se iba aclarando hasta ser completamente incolora, a su vez también iba apareciendo un precipitado cobrizo. Se obtuvo el cobre por filtración, aunque impurificado con zinc, por lo que se introdujeron 3 minutos en el horno de fundición, obteniendo una pieza metálica de 30.63 g de cobre. Ambas muestras de cobre, en polvo y fundido, se analizaron mediante XRF (**Tabla 3.26**).

Tabla 3.26. Análisis XRF del cobre en polvo obtenido y fundido.

	% Cobre	% Zinc	% Estaño
Cu (polvo)	98.63	1.31	0.06
Cu (fundido)	99.17	0.73	0.10

◆ **Obtención de zinc**

Finalmente la disolución de los iones de zinc (II) contenía 16.79 g de Zn de la muestra inicial y 50.44 g de zinc añadidos para la reducción del cobre. Se sometió la disolución a electrolisis para la reducción y recuperación de zinc en estado elemental. Para ello, se utilizó un ánodo inerte de grafito, un cátodo de zinc puro y la propia disolución actuó como electrolito. Se aplicaron 15 A y 18 V mediante un rectificador, con el polo positivo conectado al ánodo (grafito) y el polo negativo conectado al cátodo (zinc). Una vez reducido el zinc de la disolución tras 3.5 h, se observó un decline en el amperaje y se recuperó por filtración el zinc en polvo. El zinc se lavó con agua destilada a pH neutro y se secó, obteniendo finalmente 66.67 g Zn procedentes de la muestra de los óxidos y de la reducción del cobre, de composición 99.91% Zn, 0.06% Cu y 0.03% Sn.

◆ **Obtención de metales de kesterita sintética**

El proceso desarrollado en la muestra de óxidos metálicos se aplicó en una muestra obtenida tras la oxidación de la muestra de kesterita sintética. Se realizaron varios ensayos de oxidación térmica en el horno tubular (750 °C, 20 mL/min) hasta obtener 5.02 g de la muestra residual formada por los óxidos metálicos (1.93 g CuO, 1.23 g ZnO, 1.85 g SnO₂), así como unas trazas de selenio (0.01 g).

Se adicionó HCl 37% en exceso (20 mL), para la separación del dióxido de estaño, sin embargo la separación no fue óptima hasta que no se calentó la disolución a 80 °C. Se obtuvieron 1.38 g de estaño metal por reducción con carbono. El cobre se redujo por adición de 7 g de zinc; de los cuales, 1.56 g para la reducción del cobre (II) y 5.44 g para neutralizar el exceso de HCl, obteniéndose 1.53 g de cobre. Finalmente se realizó el proceso de electrolisis para la obtención de 0.96 g de zinc procedentes de la kesterita y el zinc añadido para la reducción del cobre. Los metales obtenidos se analizaron por XRF (**Tabla 3.27**)

Tabla 3.27. Análisis XRF del estaño, cobre y zinc obtenidos de kesterita sintética.

	% Cu	% Zn	% Sn	% Se
Cobre	98.01	1.22	0.75	0.02
Zinc	0.90	99.02	0.04	0.04
Estaño	0.40	0.20	99.26	0.14

RECICLAJE DE CELDAS DE KESTERITA

Se realizó el reciclaje completo de las celdas fotovoltaicas de kesterita sobre dos sustratos: vidrio y acero inoxidable.

❖ RECICLAJE DE LAS CELDAS DE VIDRIO

Se separaron los distintos componentes de las celdas: el fotoabsorbente de kesterita, el contacto trasero de molibdeno, el indio del contacto frontal y de las capas frontales, el sustrato de vidrio y el encapsulante.

🔧 Separación del encapsulante

La celda completa se sometió a tratamiento térmico en una estufa a temperaturas desde los 50 °C hasta 150 °C. Se observó que a partir de 80 °C comenzaba a desprenderse ligeramente el plástico y a 110 °C se volvía a encapsular la celda. Finalmente, se logró la completa separación del encapsulante con el pegamento tras 1 hora a 90 °C. La separación se realizó de manera manual inmediatamente después del tratamiento térmico, sin dejar que la celda se enfriase a temperatura ambiente ya que se volvía a encapsular.

🔧 Obtención de kesterita

La kesterita se encontraba depositada en el sustrato de vidrio con molibdeno y las capas frontales de ZnO, CdS, ITO e indio.

Previamente al estudio de su reciclaje, se realizó un ensayo para estudiar la solubilidad en distintos disolventes: H₂SO₄ 98%, HCl 33%, HNO₃ 40%, H₂O₂ 35% y agua regia (3HCl:1HNO₃), calentando ligeramente. El polvo resultante se filtró y se analizó por XRF (**Tabla 3.28**).

Tabla 3.28. Análisis XRF de kesterita tras el tratamiento con disolventes.

	%Cu	%Zn	%Sn	%Se
Inicial	23.30	12.59	22.80	29.66
HNO₃	-	-	63.72	36.28
H₂O₂	22.26	11.61	32.59	33.54
HCl	27.38	12.78	27.38	34.19
H₂SO₄	25.02	13.00	26.34	35.04
Agua Regia	6.63	3.93	19.49	69.95

El ácido nítrico se descartó ya que disolvió parcialmente la kesterita. Los ensayos se repitieron calentando ligeramente las disoluciones y se produjo la completa disolución de kesterita en los disolventes peróxido de hidrógeno y agua regia. Sin embargo, en ácido clorhídrico y sulfúrico, la muestra permaneció insoluble.

La estrategia abordada fue disolver las capas frontales para promover el desprendimiento de la kesterita. De entre los dos disolventes que no afectaban a la kesterita, se seleccionó el HCl por ser más manejable que el H₂SO₄, y por ser a su vez capaz de disolver las capas frontales de CdS, ZnO, ITO e indio.

Las celdas se sumergieron en HCl 37% y se observó que el sustrato de vidrio permaneció con una capa brillante correspondiente al molibdeno, la kesterita quedó suspendida en disolución y las capas frontales se disolvieron. Por lo tanto, se recuperó el fotoabsorbente de kesterita por filtración, se lavó con agua destilada hasta pH neutro y se secó a 110 °C en la estufa para su análisis por XRF: 16.62% Cu, 11.21% Zn, 16.43% Sn, 51.40% Se, 3.42% Mo, 0.92% In. Se trataron un total de 1.3 kg de celdas para obtener finalmente 1.5 g de kesterita.

Obtención de Cu, Zn, Sn y Se

Se aplicó el proceso de reciclaje desarrollado en la kesterita sintética a la kesterita obtenida de las celdas de vidrio compuesta por 249 mg de Cu, 168 mg de Zn, 246 mg de Sn y 770 mg de Se, y que contenía impurezas de Mo (3.42%) e In (0.92%).

Se sometieron los 1.5 g de kesterita a oxidación térmica en el horno tubular vertical a 750 °C y flujo de aire de 20 mL/min durante 2 h de reacción. El selenio condensado estaba formado por 339 mg de SeO₂ y 354 mg de Se. El selenio elemental se recuperó por filtración tras el lavado del condensado con agua destilada y el dióxido de selenio se redujo en disolución acuosa acidificada con HCl y 1.07 g de ácido ascórbico. Se obtuvieron 322 mg de selenio que se juntó con los 354 mg de selenio elemental del condensado.

La muestra residual se trató con 20 mL de HCl 37% y se calentó a 80 °C, para obtener por filtración el dióxido de estaño que se redujo a 1000 °C con carbón obteniendo una pieza de 245 mg de estaño metal. El cobre, 165 mg, se recuperó por reducción con zinc en polvo y filtración. Finalmente, se realizó la electrólisis de la disolución resultante, obteniendo el zinc de la kesterita, 185 mg, y el zinc añadido para la reducción de cobre. En la **Tabla 3.29** se recoge el análisis por XRF de los elementos recuperados.

Tabla 3.29. Análisis XRF de los elementos recuperados de kesterita (celdas de vidrio).

	% Cu	% Zn	% Sn	% Se	% Mo	% In
Cobre	79.74	2.69	6.22	0.08	8.88	2.39
Zinc	1.54	97.92	0.52	0.02	-	-
Estaño	0.59	0.47	98.15	0.14	0.65	-
Selenio	0.17	0.33	0.09	99.41	-	-

Obtención de indio

El indio procedente de las celdas se encontraba disuelto en la disolución de ácido clorhídrico resultante de la separación de kesterita. Su recuperación se realizó por reducción y precipitación con zinc en polvo, manteniendo la disolución a pH=2-3.⁶⁵ La reacción produjo cierta efervescencia, tomándose este fenómeno como indicativo de la reacción. De esta forma, se añadió zinc hasta que tras 1 h, se dejó de observar la efervescencia y el precipitado se filtró para su análisis por XRF. Dado que la pureza obtenida del indio era del 80%, se sometió a una posterior purificación mediante tratamiento con peróxido de hidrógeno 35% que produjo la disolución de las impurezas presentes durante 0.5 h, dejando intacto el indio metal. El análisis por XRF del indio precipitado y purificado se recoge en la **Tabla 3.30**.

Tabla 3.30. Análisis XRF del indio precipitado y purificado.

Indio	% In	% Cu	% Zn	% Mo	% Cd	% Se
Precipitado	79.1	4.7	12.1	1.4	1.4	1.3
Purificado	98.5	1.0	0.5	-	-	-

Obtención de molibdeno

El molibdeno metal quedó adherido al sustrato de vidrio durante la separación del fotoabsorbente de kesterita. Su recuperación se realizó por tratamiento con HNO₃ 40%,

proceso que produjo la disolución en unos pocos minutos de la capa brillante, dejando el sustrato de vidrio completamente transparente. Al calentar ligeramente la disolución, se produjo la precipitación de un sólido blanco correspondiente al óxido de molibdeno (VI), que se recuperó por filtración y se analizó por XRF: 99.78% Mo, 0.22% Se.

❖ **RECICLAJE DE LAS CELDAS DE ACERO INOXIDABLE**

Se realizó el reciclaje de las celdas en sustrato de acero inoxidable mediante la separación de sus componentes: molibdeno, kesterita y acero inoxidable, así como la extracción de los elementos de la kesterita: cobre, zinc, estaño y selenio.

Separación del encapsulante

Se realizó la separación del encapsulante mediante tratamiento térmico en la estufa a temperaturas de 90, 95 y 100 °C durante 15, 30, 45 y 60 minutos. En todos los ensayos térmicos se logró la posterior separación manual del encapsulante, por lo que se establecieron las condiciones de calentamiento en 15 minutos y 95 °C en la estufa, para la obtención de la celda de kesterita.

Obtención de kesterita y molibdeno

En las celdas de sustrato de acero inoxidable no se pudo aplicar el proceso de las celdas de vidrio para la obtención de kesterita ya que el acero se disolvía en ácido clorhídrico. Se estudiaron diferentes disolventes químicos como los ácidos nítrico 40%, sulfúrico 98% y acético, peróxido de hidrógeno 33%, hidróxido de sodio 25% y amoníaco, así como procesos físicos de pulido y ultrasonidos. La liberación de kesterita sólo se observó en el tratamiento con peróxido de hidrógeno y mediante el proceso de pulido.

◆ **Tratamiento con peróxido de hidrógeno**

La inmersión de las celdas de acero inoxidable desencapsuladas en peróxido de hidrógeno produjo la liberación de un polvo negro en suspensión correspondiente a la kesterita. Sin embargo, en el estudio de la solubilidad de kesterita, se observó que este disolvente podía llegar a disolver por completo la kesterita, por lo tanto se estudiaron diferentes concentraciones de peróxido de hidrógeno y se cronometró el tiempo necesario para la liberación completa de la kesterita (**Tabla 3.31**).

Tabla 3.31. Tratamiento de las celdas con varias concentraciones de H₂O₂.

Ensayo	1	2	3	4	5
V (mL H ₂ O ₂ 35%)	1	2.5	5	7.5	10
V (mL H ₂ O)	9	7.5	5	2.5	0
Tiempo (min)	1440	35	20	22	20

A continuación se analizó por XRF la kesterita filtrada (**Tabla 3.32**) y el sustrato de acero inoxidable. En la superficie del sustrato sólo se identificó Cr, Fe y Mn, por lo tanto el molibdeno se había disuelto en el peróxido de hidrógeno.

Tabla 3.32. Análisis XRF del molibdeno evaporado.

Ensayo	% Cu	% Zn	% Sn	% Se	% Mo
1	9.11	1.69	20.20	23.01	45.99
2	17.43	8.56	10.35	63.49	0.16
3	17.91	9.13	10.56	62.27	0.12
4	17.92	9.63	11.75	60.64	0.06
5	17.91	9.46	10.95	61.55	0.13

Las disoluciones se evaporaron a sequedad para analizar la pureza del molibdeno y se identificó parte de la kesterita disuelta en todos los ensayos (**Tabla 3.33**).

Tabla 3.33. Análisis XRF del molibdeno evaporado.

Ensayo	% Mo	% Cu	% Zn	% Sn	% Se
1	28.61	16.98	10.59	0.09	43.73
2	56.43	12.80	8.10	0.62	22.05
3	60.49	10.97	6.83	1.04	20.67
4	56.39	12.49	7.84	1.51	21.76
5	51.86	18.35	6.74	1.49	21.57

◆ **Proceso manual de pulido y ácido nítrico**

Se realizó un pulido manual de la celda que resultó en la liberación de la kesterita y el molibdeno quedó adherido a la celda. La kesterita se recuperó lavando las celdas con agua destilada y filtrando:

XRF: 19.01% Cu, 11.87% Zn, 13.20% Sn, 48.62% Se, 4.85% Fe, 1.39% Mo, 1.06% Cr.

En esta ocasión, para obtener 1.5 g de kesterita, se trataron 250 g de celdas. El molibdeno se obtuvo por disolución con ácido nítrico y precipitación, como en el caso de las celdas de vidrio, de la siguiente composición:

XRF: 96.63% Mo, 0.61% Cu, 0.63% Zn, 0.96% Sn, 1.17% Se.

Obtención de Cu, Zn, Sn y Se

La muestra de kesterita, 1.5 g, contenía impurezas de Fe (4.85%), Mo (1.39%) y Cr (1.06%), siendo la composición de la kesterita: 285 mg Cu, 178 mg Zn, 198 mg Sn y 729 mg Se.

La muestra se sometió al mismo procedimiento que la kesterita obtenida de las celdas de vidrio. La kesterita se oxidó en el horno tubular vertical a 750 °C, 20 mL/min y 2 h para la obtención del condensado de selenio. El selenio oxidado se redujo con ácido ascórbico para la obtención de 650 mg de selenio. Los óxidos metálicos procedentes de la oxidación térmica se trataron con ácido clorhídrico a 80 °C, para la obtención del dióxido de estaño insoluble que se redujo con carbón para la obtención de 176 mg de estaño metal. El cobre se obtuvo por reducción con zinc, obteniéndose 273 mg de cobre en polvo. Finalmente el zinc se redujo mediante un proceso electrolítico a 15 A y 18 V generando 165 mg de zinc, así como el zinc añadido para la reducción del cobre. En la **Tabla 3.34** se recoge el análisis XRF de los elementos obtenidos.

Tabla 3.34. Análisis XRF de los elementos recuperados de kesterita procedente de las celdas en sustrato de acero.

	% Cu	% Zn	% Sn	% Se	% Mo	% Fe	% Cr
Cobre	79.79	-	9.77	-	3.33	6.07	1.04
Zinc	0.98	97.36	0.28	-	0.05	0.93	0.40
Estaño	3.95	-	93.41	0.08	0.92	1.64	-
Selenio	0.15	0.54	0.10	99.21	-	-	-

ANÁLISIS ECONÓMICO DEL PROCESO DE RECICLAJE

El análisis económico se realizó con base en los beneficios proporcionados por los materiales reciclados y el coste que conllevaría su reciclaje, teniendo en cuenta 1000 celdas de kesterita en sustrato de vidrio y 1000 en sustrato de acero inoxidable, de 1 m² de superficie cada una.

❖ BENEFICIOS ECONÓMICOS

En primer lugar se calculó el peso de los 1000 m² de celdas en sustrato de vidrio y los 1000 m² de celdas en sustrato de acero inoxidable. Para ello, se tomó una celda de cada sustrato, se calculó su volumen, se pesó y se extrapoló el valor a escala industrial (Tabla 3.35).

Tabla 3.35. Estimación del peso de 1000 celdas de 1 m² de ambos sustratos.

Escala	Sustrato	Volumen	Peso
Laboratorio	Vidrio	2.53 cm ²	1.76 g
	Acero	207 cm ²	26.33 g
Industrial	Vidrio	1000 m ²	7.0 T
	Acero	1000 m ²	1.3 T

A continuación, se estimó el porcentaje en peso de cada componente: cobre, zinc, estaño y selenio del fotoabsorbente de kesterita; así como el indio, óxido de molibdeno y sustrato de vidrio, respecto a los porcentajes en peso resultantes del reciclaje a escala de laboratorio. Se calculó la cantidad de cada material que estaría presente en la escala industrial con base en el peso estimado anteriormente de 7.0 T para las celdas de sustrato de vidrio (Tabla 3.36). Los beneficios se calcularon con base en los precios del mercado de metales de Londres (LME),⁶⁸ excepto en el caso del molibdeno al encontrarse oxidado.

Tabla 3.36. Beneficios del reciclaje de 1000 m² de celdas de vidrio.

	Composición (%)	Masa (kg)	Precio (€/kg)	Beneficios (€)
Cobre	0.028	1.96	5.24	10.27
Zinc	0.015	1.05	2.21	2.32
Estaño	0.027	1.89	16.41	31.01
Selenio	0.035	2.45	18.49	45.30
Indio	0.28	19.6	146.37	2868.85
Óxido de Molibdeno	0.12	12.6	192.0*	2419.2*
Vidrio	99.45	6961.5	0.20	1392.3

*<https://cymitquimica.com/>

Se realizó el mismo procedimiento para las celdas en sustrato de acero inoxidable, dado que existían ciertas diferencias dado el sustrato era distinto, no contenían indio y el fotoabsorbente era kesterita sin azufre. Por lo tanto los componentes presentes eran cobre, zinc, estaño y selenio, de la kesterita; óxido de molibdeno y el sustrato de acero inoxidable, en 1.3 T de celdas. Los precios se tomaron del LME, excepto para el molibdeno que también se recuperaba en forma de óxido (**Tabla 3.37**).

Tabla 3.37. Beneficios del reciclaje de 1000 m² de celdas de acero inoxidable.

	Composición (%)	Masa (kg)	Precio (€/kg)	Beneficios (€)
Cobre	0.13	1.69	5.24	8.85
Zinc	0.07	0.91	2.21	2.01
Estaño	0.12	1.56	16.41	25.60
Selenio	0.32	4.16	18.49	76.92
Óxido de Molibdeno	0.28	5.46	192.0*	1048.32*
Acero	99.08	1288.04	0.46	592.50

**<https://cymitquimica.com/>*

❖ **GASTOS ECONÓMICOS**

Los gastos que conllevaría el reciclaje de las celdas de kesterita se calcularon separadamente para cada sustrato dado las diferencias en composición y por lo tanto, en los procesos.

Celdas de vidrio

Se calculó el coste para cada paso, desencapsulación, tratamiento en las cubas y en los reactores para la obtención del sustrato de vidrio, el fotoabsorbente de kesterita, el óxido de molibdeno y el indio metal de las celdas, así como el cobre, zinc y estaño procedentes de la kesterita.

◆ **Separación del encapsulante**

La separación del encapsulante constaba de dos pasos: tratamiento térmico en **estufa** a 95 °C durante 1 hora y desencapsulación manual, con una dedicación de 10 minutos por panel. Dado que se consideraron placas de 1 m², se establecieron tandas de paneles de 10 en 10 en la estufa, requiriendo un total de 100 tandas (100 horas) para tratar los 1000 paneles. La estufa tiene un precio de 10700 € y un consumo de 1 kW/h. A

continuación, el desencapsulado de los 1000 paneles, a 10 minutos por panel hacen un total de 166.67 h.

- Electricidad: $100 \text{ h} \cdot 1 \text{ kW/h} \cdot 0.11163 \text{ €/kW} = 11.16 \text{ €}$
- Mantenimiento: $(2.5\% \times 10700 \text{ €/año}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 100 \text{ h} = 14.86 \text{ €}$
- Amortización: $(10700 \text{ €/18 años}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 100 \text{ h} = 33.02 \text{ €}$
- Personal: $8.15 \text{ €/h} \cdot 166.67 \text{ h} = 1.358.36 \text{ €}$

◆ **Recuperación del vidrio, la kesterita y el molibdeno**

Se calculó conjuntamente el tratamiento de las celdas en las **cubas en serie**, ya que sería un tratamiento continuo de las celdas por las diferentes cubas. El sistema de cubas tiene un precio de 36000 € y un consumo de 8 kWh. Cada celda de vidrio posee un grosor de 2 mm y las cubas una capacidad de 800 L, con una anchura de 800 mm.

Teniendo en cuenta el volumen desplazado al sumergir las celdas y la separación entre celda y celda, se establecieron 16 celdas por cuba. Siendo un total de cinco cubas, se tratarían 80 celdas en cada tanda. El tiempo de reacción, lavado y secado se estableció en una hora, por lo tanto, se requerirá un tiempo total de 12.5 h para las 1000 celdas. Este sistema funciona con un polipasto automático, sin embargo, se requerirá de personal para colocación y recuperación de las celdas y sustratos, dedicación que se estableció en 4 h.

- Electricidad: $12.5 \text{ h} \cdot 8 \text{ kW/h} \cdot 0.11163 \text{ €/kw} = 11.16 \text{ €}$
- Mantenimiento: $(2.5\% \times 36000 \text{ €/año}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 12.5 \text{ h} = 6.25 \text{ €}$
- Amortización: $(36000 \text{ €/18 años}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 12.5 \text{ h} = 13.89 \text{ €}$
- Personal: $8.15 \text{ €/h} \cdot 4 \text{ h} = 32.6 \text{ €}$

Además se tuvo en cuenta el consumo de los disolventes ácido clorhídrico y ácido nítrico así como el agua destilada para las cubas de lavado. Aunque la capacidad de las cubas sea de 800 L, se tendría en cuenta un volumen de 750 L por el desplazamiento del volumen al sumergir las celdas. No sería necesaria la renovación de los disolventes, ya que aunque se tratase de una gran cantidad de placas (1000), más del 99% corresponde al sustrato de vidrio, por lo que la cantidad de capas frontales y molibdeno no saturaría tan rápidamente los disolventes. La compra de los disolventes se realizaría en GRGs de 1000L, reduciendo considerablemente su precio.

- Ácido clorhídrico: $750 \text{ L} \cdot 0.3 \text{ €/L} = 225.0 \text{ €}$

- Ácido nítrico: $750 \text{ L} \cdot 0.28 \text{ €/L} = 210.0 \text{ €}$
- Agua destilada: $1500 \text{ L} \cdot 0.08 \text{ €/L} = 120.0 \text{ €}$

◆ **Recuperación del indio**

La recuperación de indio se planteó en un **reactor vertical** de 400 L de capacidad, dado que la disolución de ácido clorhídrico eran 750 L, el proceso se repetiría 2 veces, además de una tanda adicional para su purificación. El tiempo de reacción se estableció en 1h, haciendo un total de 3h. El reactor tiene un valor de 9200 € y un consumo de 4 kWh, además del coste de 1 h de personal para el trasvase de las disoluciones.

- Electricidad: $3 \text{ h} \cdot 4 \text{ kW/h} \cdot 0.11163 \text{ €/kw} = 1.34 \text{ €}$
- Mantenimiento: $(2.5\% \cdot 9200 \text{ €/año}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 3 \text{ h} = 0.38 \text{ €}$
- Amortización: $(9200 \text{ €/18 años}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 3 \text{ h} = 0.85 \text{ €}$
- Personal: $8.15 \text{ €/h} \cdot 1 \text{ h} = 8.15 \text{ €}$

Los **reactivos** utilizados en la precipitación del indio y purificación eran zinc en polvo y peróxido de hidrógeno respectivamente, así como agua destilada para los lavados hasta pH neutro.

- Zinc: $20 \text{ kg} \cdot 2.21 \text{ €/kg} = 44.2 \text{ €}$
- Peróxido de hidrógeno: $10 \text{ L} \cdot 1.32 \text{ €/L} = 13.2 \text{ €}$
- Agua destilada: $20 \text{ L} \cdot 0.08 \text{ €/L} = 1.6 \text{ €}$

◆ **Recuperación de Cu, Zn, Sn y Se**

La cantidad de kesterita presente en peso es del 0.12%, por lo tanto, en el proceso industrial se obtendrían 8.4 kg de kesterita a partir del reciclaje de 1000 paneles de 1 m² en sustrato de vidrio.

➤ **Recuperación de selenio**

El selenio se obtenía por oxidación térmica de kesterita en **horno tubular** con entrada de aire y posterior reducción del condensado de dióxido de selenio con ácido ascórbico. El horno tubular seleccionado posee un coste de 15000 € y un consumo de 2 kWh. Se consideró que las dimensiones del reactor y del horno permitirían tratar la kesterita en tandas de 1 kg, siendo un tiempo necesario de 2 h de reacción, se requerirían 16.8 h.

- Electricidad: $16.8 \text{ h} \cdot 2 \text{ kW/h} \cdot 0.11163 \text{ €/kw} = 3.75 \text{ €}$
- Mantenimiento: $(2.5\% \cdot 15000 \text{ €/año}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 16.8 \text{ h} = 3.50 \text{ €}$

- Amortización: $(15000 \text{ €}/18 \text{ años}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 16.8 \text{ h} = 7.78 \text{ €}$
- Personal: $8.15 \text{ €/h} \cdot 0.5 \text{ h} = 4.08 \text{ €}$

A escala industrial, no sería necesario el gasto de filtrar el condensado para separar el selenio elemental del dióxido de selenio, sino que directamente se trataría el condensado con ácido ascórbico para su reducción en el **reactor** de 150 L de capacidad durante 1.5 h. El reactor tiene un valor de 5800 € y un gasto de 1 kWh.

- Electricidad: $1.5 \text{ h} \cdot 1 \text{ kW/h} \cdot 0.11163 \text{ €/kw} = 0.17 \text{ €}$
- Mantenimiento: $(2.5\% \cdot 5800 \text{ €/año}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 1.5 \text{ h} = 0.12 \text{ €}$
- Amortización: $(5800 \text{ €}/18 \text{ años}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 1.5 \text{ h} = 0.27 \text{ €}$
- Ácido ascórbico: $3.81 \text{ kg} \cdot 2.64 \text{ €/kg} = 10.06 \text{ €}$
- Ácido clorhídrico: $1.5 \text{ L} \cdot 0.3 \text{ €/L} = 0.45 \text{ €}$
- Agua destilada: $40 \text{ L} \cdot 0.08 \text{ €/L} = 3.20 \text{ €}$
- Personal: $8.15 \text{ €/h} \cdot 0.5 \text{ h} = 4.08 \text{ €}$

➤ **Recuperación de estaño**

El estaño se recuperaba en forma de dióxido, por separación de los óxidos metálicos obtenidos tras la oxidación térmica de la kesterita con un tratamiento durante 1 h con ácido clorhídrico. Este **reactor** tiene un valor de 22500 € y un consumo de 2 kWh. Respecto a los reactivos, se necesitarían 46.02 L de ácido clorhídrico y 5.0 L de agua destilada para el lavado a pH neutro.

- Electricidad: $1 \text{ h} \cdot 2 \text{ kW/h} \cdot 0.11163 \text{ €/kw} = 0.22 \text{ €}$
- Mantenimiento: $(2.5\% \cdot 22500 \text{ €/año}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 1 \text{ h} = 0.31 \text{ €}$
- Amortización: $(22500 \text{ €}/18 \text{ años}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 1 \text{ h} = 0.69 \text{ €}$
- Ácido clorhídrico: $46.02 \text{ L} \cdot 0.3 \text{ €/L} = 13.81 \text{ €}$
- Agua destilada: $5 \text{ L} \cdot 0.08 \text{ €/L} = 0.40 \text{ €}$
- Personal: $8.15 \text{ €/h} \cdot 0.5 \text{ h} = 4.08 \text{ €}$

A continuación se obtenía el estaño metálico por fusión reductiva con carbón a 1000 °C, en un **horno** de 9800 € y consumo de 2 kWh. Esta reacción requería de 15 minutos para la obtención de 1.89 kg de estaño que contendría la muestra de kesterita.

- Electricidad: $0.25 \text{ h} \cdot 2 \text{ kW/h} \cdot 0.11163 \text{ €/kw} = 0.06 \text{ €}$
- Mantenimiento: $(2.5\% \cdot 9800 \text{ €/año}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 0.25 \text{ h} = 0.03 \text{ €}$
- Amortización: $(9800 \text{ €}/18 \text{ años}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 0.25 \text{ h} = 0.08 \text{ €}$

- Carbón: $0.29 \text{ kg} \cdot 0.92 \text{ €/kg} = 0.27 \text{ €}$
- Personal: $8.15 \text{ €/h} \cdot 0.25 \text{ h} = 2.04 \text{ €}$

➤ **Recuperación de cobre**

El cobre se recuperaba por reducción y precipitación de la disolución de los iones de cobre y zinc por adición de zinc en polvo durante 1 h, en el mismo **reactor** utilizado para la separación del dióxido de estaño.

- Electricidad: $1 \text{ h} \cdot 2 \text{ kW/h} \cdot 0.11163 \text{ €/kw} = 0.22 \text{ €}$
- Mantenimiento: $(2.5\% \cdot 22500 \text{ €/año}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 1 \text{ h} = 0.31 \text{ €}$
- Amortización: $(22500 \text{ €/18 años}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 1 \text{ h} = 0.69 \text{ €}$
- Zinc: $5.04 \text{ kg} \cdot 2.21 \text{ €/kg} = 11.14 \text{ €}$
- Agua destilada: $5 \text{ L} \cdot 0.08 \text{ €/L} = 0.40 \text{ €}$
- Personal: $8.15 \text{ €/h} \cdot 0.5 \text{ h} = 4.07 \text{ €}$

➤ **Recuperación de zinc**

Finalmente el zinc se recuperaba mediante un proceso electrolítico, en una **cuba de electrolisis** de 150 L de capacidad y 10000 € de valor. El consumo eléctrico corresponde al rectificador, siendo que las condiciones eran 18 A y 15 V, el consumo sería de 270 W, sin embargo a escala industrial sería necesario aumentar la intensidad en un factor de 10, para reducir el tiempo necesario (**Figura 3.61**). Los cálculos se realizaron para la recuperación de zinc procedente de la kesterita, 1.05 kg y el zinc añadido en el paso anterior, 5.04 kg.

$$t (s) = \frac{m (g) * F \left(\frac{C}{mol}\right) * z}{I (A) * MM \left(\frac{g}{mol}\right)} = \frac{6090 * 96500 * 2}{180 * 65.38} = 99875 \text{ s} = 27.74 \text{ h.}$$

Figura 3.61. Ley de Faraday para el cálculo del tiempo necesario.⁷⁴

Por lo tanto, se requerirán 27.74 h de electrólisis con un consumo de 2.7 kW y como reactivo, agua destilada para el lavado a pH neutro del zinc reducido

- Electricidad: $27.74 \text{ h} \cdot 2.7 \text{ kW/h} \cdot 0.11163 \text{ €/kw} = 8.36 \text{ €}$
- Mantenimiento: $(2.5\% \cdot 10000 \text{ €/año}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 27.74 \text{ h} = 3.85 \text{ €}$
- Amortización: $(10000 \text{ €/18 años}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 27.74 \text{ h} = 8.56 \text{ €}$
- Agua destilada: $5 \text{ L} \cdot 0.08 \text{ €/L} = 0.40 \text{ €}$

- Personal: $8.15 \text{ €/h} \cdot 0.5 \text{ h} = 4.08 \text{ €}$

◆ **Equipos generales**

En cada proceso se han indicado las especificaciones de cada equipo utilizado, sin embargo procesos como la filtración o el secado son comunes a varios procesos, así como la torre de humos para la aspiración de las cubas y de los reactores. Por lo tanto se contabilizan las horas totales de utilización de estos equipos.

La filtración se realizaría en un **carro de filtración** de valor 3900 € y consumo eléctrico de 2 kWh. Este equipo se utilizaría para la recuperación de kesterita, del óxido de molibdeno, del indio, selenio, dióxido de estaño, cobre y zinc:

- Electricidad: $14 \text{ h} \cdot 2 \text{ kW/h} \cdot 0.11163 \text{ €/kw} = 3.13 \text{ €}$
- Mantenimiento: $(2.5\% \cdot 3900 \text{ €/año}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 14 \text{ h} = 0.76 \text{ €}$
- Amortización: $(3900 \text{ €/18 años}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 14 \text{ h} = 1.69 \text{ €}$
- Personal: $8.15 \text{ €/h} \cdot 4 \text{ h} = 32.6 \text{ €}$

Mediante los carros de filtración se obtendrían los distintos sólidos que, después, necesitaran un tratamiento en la **estufa** para eliminar la humedad. La estufa tiene un valor de 10700 € y un consumo de 1 kWh.

- Electricidad: $7 \text{ h} \cdot 1 \text{ kW/h} \cdot 0.11163 \text{ €/kw} = 0.78 \text{ €}$
- Mantenimiento: $(2.5\% \cdot 10700 \text{ €/año}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 7 \text{ h} = 1.04 \text{ €}$
- Amortización: $(10700 \text{ €/18 años}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 7 \text{ h} = 2.31 \text{ €}$
- Personal: $8.15 \text{ €/h} \cdot 2 \text{ h} = 16.3 \text{ €}$

Por último, la **torre de humos** que tiene un valor de 20000 € y un consumo de 4 kWh. Esta torre se utilizaría durante el tratamiento de las cubas en serie (12.5 h), precipitación y purificación del indio (3 h), oxidación térmica de kesterita y reducción del selenio (16.8 h y 1.5 h respectivamente), obtención de dióxido de estaño y reducción a estaño metal (1.25 h), reducción de cobre (1 h) y electrolisis de zinc II disuelto (15.76 h); así como durante el tratamiento en los carros de filtración (14 h) y en la estufa (7 h). La manipulación requerida sería de 15 minutos, dado que sólo necesita las acciones de encendido y apagado.

- Electricidad: $72.81 \text{ h} \cdot 4 \text{ kW/h} \cdot 0.11163 \text{ €/kw} = 32.51 \text{ €}$
- Mantenimiento: $(2.5\% \cdot 20000 \text{ €/año}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 72.81 \text{ h} = 20.23 \text{ €}$
- Amortización: $(20000 \text{ €/18 años}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 72.81 \text{ h} = 44.94 \text{ €}$
- Personal: $8.15 \text{ €/h} \cdot 0.25 \text{ h} = 2.04 \text{ €}$

En la **Tabla 3.38** se recoge un resumen de los beneficios y gastos de proceso realizado para el reciclaje de 1000 m² de placas de kesterita en sustrato de vidrio. Se dividió en cuatro grupos: separación del encapsulante, obtención de MoO₃ y vidrio en las cubas, reducción de indio en el reactor y la kesterita. En el grupo de la kesterita se engloban los beneficios y gastos del cobre, zinc, estaño y selenio que la componían.

Tabla 3.38. Resumen del análisis de económico del reciclaje de las celdas de vidrio.

Componente	Beneficios (€)	Gastos (€)
Encapsulante	-	1417.40
MoO ₃ y vidrio	3811.50	618.90
Indio	2868.85	69.72
Kesterita	88.90	101.51

A los gastos específicos de cada componente, se le suma el gasto asociado a los equipos generales utilizados (filtración, secado y aspiración), haciendo un total de 2365.86 €. Dado que los beneficios obtenidos serían de 6769.25 €, el balance sería positivo generando unas ganancias de **4403.39 €**.

Celdas de acero inoxidable

El coste económico del reciclaje de 1000 m² de placas solares de kesterita en sustrato de acero inoxidable se dividió en separación del encapsulante, obtención de kesterita, óxido de molibdeno y reciclaje del fotoabsorbente de kesterita.

◆ Separación del encapsulante

La separación del encapsulante en estas celdas requería también de un tratamiento térmico en el mismo equipo que las celdas de vidrio, una **estufa** a 95 °C y separación manual. Sin embargo cada tanda requería 15 minutos, en vez de una hora, siendo necesarias 100 tandas de 10 paneles cada una, haciendo un total de 25 h, con la misma dedicación de personal.

- Electricidad: $25 \text{ h} \cdot 1 \text{ kW/h} \cdot 0.11163 \text{ €/kw} = 2.79 \text{ €}$
- Mantenimiento: $(2.5\% \cdot 10700 \text{ €/año}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 25 \text{ h} = 3.72 \text{ €}$
- Amortización: $(10700 \text{ €/18 años}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 25 \text{ h} = 8.26 \text{ €}$
- Personal: $8.15 \text{ €/h} \cdot 166.67 \text{ h} = 1.358.36 \text{ €}$

◆ **Recuperación de kesterita**

La kesterita se obtenía a escala de laboratorio mediante un proceso manual de pulido, que se escaló a nivel industrial con una **pulidora** de 2557.50 € de valor con un consumo de 1.1 kWh y una vida de 5 años, así como el agua destilada para el lavado.

- Electricidad: $370 \text{ h} \cdot 1.1 \text{ kW/h} \cdot 0.11163 \text{ €/kw} = 45.43 \text{ €}$
- Mantenimiento: $(2.5\% \cdot 2557.50 \text{ €/año}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 370 \text{ h} = 13.14 \text{ €}$
- Amortización: $(2557.50 \text{ €/5 años}) \cdot (1 \text{ año}/1800 \text{ h}) \cdot 370 \text{ h} = 105.14 \text{ €}$
- Agua destilada: $5000 \text{ L} \cdot 0.08 \text{ €/L} = 400 \text{ €}$
- Personal: $8.15 \text{ €/h} \cdot 370 \text{ h} = 3015.5 \text{ €}$

◆ **Recuperación de molibdeno y del sustrato**

Las celdas resultantes estarían formadas únicamente por el sustrato de acero inoxidable y el molibdeno, que se recuperaba mediante el mismo proceso que en las celdas de vidrio. Dado que el sistema de **cubas** estaba compuesto por cinco y para la obtención del molibdeno y el sustrato se utilizarían las tres últimas, se calcula directamente su gasto:

- Cubas y personal: $(63.9 \text{ €} / 5 \text{ cubas}) \cdot 3 \text{ cubas} = 38.34 \text{ €}$
- Ácido nítrico: $750 \text{ L} \cdot 0.28 \text{ €/L} = 210.0 \text{ €}$
- Agua destilada: $1500 \text{ L} \cdot 0.08 \text{ €/L} = 120.0 \text{ €}$

◆ **Recuperación de Cu, Zn, Sn y Se**

El porcentaje de la kesterita en peso era del 0.64%, por lo tanto, en el proceso industrial se obtendrían 8.32 kg de kesterita a partir del reciclaje de 1000 paneles de 1 m² en sustrato de acero inoxidable.

La obtención de **selenio** a partir de kesterita se realizaría mediante el mismo procedimiento que en las celdas de vidrio. Se ajustaron los cálculos, incluyendo los gastos de los equipos, reactivo y personal, dado que la muestra de partida en esta ocasión eran 8.32 kg en vez de 8.40 kg. La cantidad de selenio era 4.16 kg en lugar de 2.45 kg, dado que la muestra no contenía azufre.

- Oxidación en horno tubular: 19.40 €
- Reducción con ácido ascórbico: 25.33 €

La cantidad de **estaño** presente en la muestra era de 1.56 kg, frente a los 1.89 kg de las muestras del sustrato de vidrio. En los tratamientos con ácido clorhídrico y carbón, se consideró el mismo consumo de los equipos y se ajustaron las cantidades de los reactivos; considerando la misma dedicación de los trabajadores.

- Reactor con HCl: 12.28 €
- Reducción con C: 2.32 €

El **cobre** presente en la muestra era 1.69 kg en comparación a los 1.96 kg de la kesterita procedente de las celdas de vidrio. Se realizó el cálculo, siendo el mismo gasto del reactor y de personal y se calculó la cantidad proporcional de los reactivos (zinc y agua destilada).

- Reactor y personal: 5.31 €
- Reactivos: 10.28 €

En el caso del **zinc**, la cantidad en las celdas de acero, 0.91 kg era muy similar a la cantidad en las celdas de vidrio, 1.05 kg, teniendo en cuenta el zinc añadido para la precipitación del cobre, 4.34 kg, se calculó el tiempo necesario (**Figura 3.62**)

$$t (s) = \frac{m (g) * F \left(\frac{C}{mol}\right) * z}{I (A) * MM \left(\frac{g}{mol}\right)} = \frac{5250 * 96500 * 2}{180 * 65.38} = 86099 s = 23.92 h.$$

Figura 3.62. Ley de Faraday para el cálculo del tiempo necesario.

Teniendo en cuenta el mismo consumo del rectificador de la cuba electrolítica, se calculó el coste en base al tiempo necesario con el mismo coste asociado al agua destilada y al personal.

- Rectificador de la cuba: 17.91 €
- Agua y personal: 4.48 €

Finalmente, se tuvo en cuenta los **equipos generales**, carro de filtración, estufa y torre de humos utilizados durante todo el proceso. Se ajustaron las horas necesarias para este sustrato, 10 h para la filtración y 2.5 h de personal, 6 h en la estufa y 2 h de personal; y la torre humos (64 h).

- Carro de filtración: 24.35 €
- Estufa: 19.84 €
- Torre de humos: 87.90 €

Los resultados obtenidos del análisis económico del reciclaje de 1000 m² de placas de acero inoxidable se recogen en la **Tabla 3.39**.

Tabla 3.39. Resumen del análisis de económico del reciclaje de las celdas de acero.

Componente	Beneficios (€)	Gastos (€)
Encapsulante	-	1373.13
MoO ₃ y acero	1640.82	368.34
Kesterita	113.38	3676.52

En el reciclaje de 1000 m² de celdas de kesterita en sustrato de acero inoxidable el balance económico resultó más sorprendente. Se tuvo en cuenta el gasto asociado a los equipos comunes y en esta ocasión los gastos del proceso de reciclaje ascendieron a 5550.0 €, siendo los beneficios de 1754.20 €. Por lo tanto, se obtuvo un balance negativo de **3795.88 €**.

REFERENCIAS BIBLIOGRÁFICAS

1. Casper, J. K., *Greenhouse gases: worldwide impacts*, **2010**.
2. Luque, A.; Hegedus, S., *Handbook of Photovoltaic Science and Engineering*. London, **2003**.
3. Nievas, M. S., *Sol y cáncer de piel*. 3Ciencias, **2017**, 44.
4. H. Goenka, P. H. New Solargis Prospect app: making pre-feasibility easier and more reliable. <https://solargis.com/blog/product-updates/prospect-launch> (recuperado el 1 de julio de 2019).
5. Weckend, S.; Wade, A.; Heath, G. *End-of-life management: Solar photovoltaic panels*; National Renewable Energy Lab.(NREL), Golden, **2016**.
6. Khatibi, A.; Razi, F.; Ahmadi, M., *Generation and combination of the solar cells: A current model review*, **2019**, 7.
7. Van Sark, W.; Meijerink, A.; Schropp, R., Solar spectrum conversion for photovoltaics using nanoparticles. *Third Generation Photovoltaics*, **2012**, 4.
8. Huang, X.; Han, S.; Huang, W.; Liu, X., Enhancing solar cell efficiency: the search for luminescent materials as spectral converters. *Chemical Society Reviews*, **2013**, 42 (1), 173-201.
9. Guo, C. F.; Sun, T.; Cao, F.; Liu, Q.; Ren, Z., Metallic nanostructures for light trapping in energy-harvesting devices. *Light: Science & Applications*, **2014**, 3 (4), 161.
10. Maehlum, M. A., Which solar panel type is best? Mono-vs. Polycrystalline vs. Thin film. *Energy informative*, **2015**, 18.
11. Green, M. A.; Emery, K.; Hishikawa, Y.; Warta, W.; Dunlop, E. D.; Levi, D. H.; Ho-Baillie, A. W. Y., Solar cell efficiency tables (version 49). *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **2017**, 25 (1), 3-13.
12. Alliance, C. Critical Raw Materials. <http://criticalrawmaterials.org/critical-raw-materials/> (recuperado el 5 de agosto de 2019).
13. Giraldo, S.; Jehl, Z.; Placidi, M.; Izquierdo-Roca, V.; Pérez-Rodríguez, A.; Saucedo, E., Progress and Perspectives of Thin Film Kesterite Photovoltaic Technology: A Critical Review. *Advanced Materials*, **2019**, 31 (16), 1806692.
14. Siebentritt, S.; Schorr, S., Kesterites a challenging material for solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **2012**, 20 (5), 512-519.
15. Morales, M. F. H., Estado actual de las celdas solares basadas en capas absorbentes de bajo costo $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$, perspectivas y nuevos aportes realizados. *Elementos*, **2013**, 2 (2).
16. Scragg, J. J.; Dale, P. J.; Peter, L. M.; Zoppi, G.; Forbes, I., New routes to sustainable photovoltaics: evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ as an alternative absorber material. *Physica status solidi*, **2008**, 245 (9), 1772-1778.
17. Duran, E. O., Historia, Desarrollo y Actualidad de las Celdas Solares. *Comité editorial*, **2018**, 17.
18. Tobbeche, S.; Kalache, S.; Elbar, M.; Kateb, M. N.; Serdouk, M. R., Improvement of the CIGS solar cell performance: structure based on a ZnS buffer layer. *Optical and Quantum Electronic,s* **2019**, 51 (8), 284.
19. Schorr, S., Structural aspects of adamantine like multinary chalcogenides. *Thin Solid Films*, **2007**, 515 (15), 5985-5991.
20. Katagiri, H.; Sasaguchi, N.; Hando, S.; Hoshino, S.; Ohashi, J.; Yokota, T., Preparation and evaluation of $\text{Cu}_2\text{ZnSnS}_4$ thin films by sulfurization of E. B. evaporated precursors. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **1997**, 49 (1), 407-414.

21. A 0.181 cm² solar cell was certified at 13.80% by KIER, PVSEC-36, South Korea, **2016**.
22. Polizzotti, A.; Repins, I. L.; Noufi, R.; Wei, S.-H.; Mitzi, D. B., The state and future prospects of kesterite photovoltaics. *Energy & Environmental Science*, **2013**, 6 (11), 3171-3182.
23. Kheraj, V.; Patel, K. K.; Patel, S. J.; Shah, D. V., Synthesis and characterisation of Copper Zinc Tin Sulphide (CZTS) compound for absorber material in solar-cells. *Journal of Crystal Growth*, **2013**, 362, 174-177.
24. Guerrero, R., *Replanteo y funcionamiento de instalaciones solares fotovoltaicas*. IC Editorial: Málaga, **2018**.
25. Generatuluz ¿Cómo funcionan las placas solares y la energía solar? <https://www.generatuluz.com/como-funcionan-placas-solares/> (recuperado el 29 de agosto de 2019).
26. Tipos de paneles fotovoltaicos, <https://solar-energia.net/energia-solar-fotovoltaica/panel-fotovoltaico/tipos> (recuperado el 6 de julio de 2019).
27. Dalapati, G. K.; Zhuk, S.; Masudy-Panah, S.; Kushwaha, A.; Seng, H. L.; Chellappan, V.; Suresh, V.; Su, Z.; Batabyal, S. K.; Tan, C. C., Impact of molybdenum out diffusion and interface quality on the performance of sputter grown CZTS based solar cells. *Scientific reports*, **2017**, 7 (1), 1350.
28. Valdés, M.; Hernández-Martínez, A.; Sánchez, Y.; Oliva, F.; Izquierdo-Roca, V.; Pérez Rodríguez, A.; Saucedo, E., Cu₂ZnSnSe₄ based solar cells combining co-electrodeposition and rapid thermal processing. *Solar Energy*, **2018**, 173, 955-963.
29. Walsh, A.; Chen, S.; Wei, S. H.; Gong, X. G., Kesterite thin-film solar cells: Advances in materials modelling of Cu₂ZnSnS₄. *Advanced Energy Materials*, **2012**, 2 (4), 400-409.
30. López-Marino, S.; Sánchez, Y.; Placidi, M.; Fairbrother, A.; Espindola-Rodríguez, M.; Fontané, X.; Izquierdo-Roca, V.; López-García, J.; Calvo-Barrio, L.; Pérez-Rodríguez, A., ZnSe etching of Zn-rich Cu₂ZnSnSe₄: an oxidation route for improved solar-cell efficiency. *Chemistry A European Journal*, **2013**, 19 (44), 14814-14822.
31. Xie, H.; Sánchez, Y.; López-Marino, S. n.; Espíndola-Rodríguez, M. s.; Neuschitzer, M.; Sylla, D.; Fairbrother, A.; Izquierdo-Roca, V.; Pérez-Rodríguez, A.; Saucedo, E., Impact of Sn (S, Se) secondary phases in Cu₂ZnSn(S, Se)₄ solar cells: a chemical route for their selective removal and absorber surface passivation. *ACS applied materials & interface,s* **2014**, 6 (15), 12744-12751.
32. Liu, F.; Yan, C.; Huang, J.; Sun, K.; Zhou, F.; Stride, J. A.; Green, M. A.; Hao, X., Nanoscale microstructure and chemistry of Cu₂ZnSnS₄/CdS interface in kesterite Cu₂ZnSnS₄ solar cells. *Advanced Energy Materials*, **2016**, 6 (15), 1600706.
33. Orgassa, K.; Rau, U.; Nguyen, Q.; Werner Schock, H.; Werner, J. H., Role of the CdS buffer layer as an active optical element in Cu(In, Ga)Se₂ thin-film solar cells. *Progress in Photovoltaics: Research and Applications*, **2002**, 10 (7), 457-463.
34. Ishizuka, S.; Sakurai, K.; Yamada, A.; Matsubara, K.; Fons, P.; Iwata, K.; Nakamura, S.; Kimura, Y.; Baba, T.; Nakanishi, H., Fabrication of wide-gap Cu(In_{1-x}Ga_x)Se₂ thin film solar cells: a study on the correlation of cell performance with highly resistive i-ZnO layer thickness. *Solar energy materials and solar cells*, **2005**, 87 (1-4), 541-548.
35. Gershon, T. S.; Gunawan, O.; Haight, R. A.; Kim, J., Formation of homojunction in kesterite-based semiconductors. Google Patents: **2017**.

36. Xie, H.; Yin, X.; Guo, Y.; Liu, J.; Que, W.; Wang, G., Recent Progress of Flexible Perovskite Solar Cells. *physica status solidi (RRL) Rapid Research Letters*, **2019**, *13* (5), 1800566.
37. López-Marino, S.; Neuschitzer, M.; Sánchez, Y.; Fairbrother, A.; Espindola-Rodriguez, M.; López-García, J.; Placidi, M.; Calvo-Barrio, L.; Pérez-Rodríguez, A.; Saucedo, E., Earth-abundant absorber based solar cells onto low weight stainless steel substrate. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2014**, *130*, 347-353.
38. Sener, C.; Fthenakis, V., Energy policy and financing options to achieve solar energy grid penetration targets: Accounting for external costs. *Renewable and Sustainable Energy Reviews*, **2014**, *32*, 854-868.
39. Monteiro, M.; Alvarez-Gaitan, J.; Bilbao, J.; Corkish, R., A Review of Recycling Processes for Photovoltaic Modules, **2018**.
40. Kadro, J. M.; Pellet, N.; Giordano, F.; Ulianov, A.; Müntener, O.; Maier, J.; Grätzel, M.; Hagfeldt, A., Proof-of-concept for facile perovskite solar cell recycling. *Energy & Environmental Science*, **2016**, *9* (10), 3172-3179.
41. Gustafsson, A. M. K. Recycling of CIGS solar cell waste materials. Chalmers University of Technology: Gothenburg, **2014**.
42. Cotton, F. A.; Wilkinson, G., *Química inorgánica avanzada*. Limusa: **1996**.
43. Greenwood, N. N.; Earnshaw, A., *Chemistry of the Elements*. Elsevier: **2012**.
44. Davenport, W. G.; King, M. J.; Schlesinger, M. E.; Biswas, A. K., *Extractive metallurgy of copper*. Elsevier: **2002**.
45. Lide, D. R., *CRC handbook of chemistry and physics*. CRC press: **2004**, 85.
46. Porter, F. C., *Zinc handbook: properties, processing, and use in design*. Crc Press: **1991**.
47. Burriel, F.; Lucena, F.; Arribas, S.; Hernández, J., *Química analítica cualitativa*. Paraninfo: **1994**.
48. Louis, H., *Metallurgy of tin*. McGraw-Hill book Company: **1911**.
49. Patnaik, P., *Handbook of inorganic chemicals*. McGraw-Hill: **2002**.
50. Hoffmann, J.; King, M., Selenium and selenium compounds. *Kirk-Othmer Encyclopedia of Chemical Technology*, **2000**, 1-36.
51. Alfantazi, A.; Moskalyk, R., Processing of indium: a review. *Minerals Engineering*, **2003**, *16* (8), 687-694.
52. Nariman, S., Recuperación de metales en equipos electronicos. Universidad de Zaragoza: Zaragoza, **2017**.
53. Abou-Ras, D.; Kistorz, G.; Bremaud, D.; Kälin, M.; Kurdesau, F.; Tiwari, A.; Döbeli, M., Formation and characterisation of MoSe₂ for Cu(In, Ga)Se₂ based solar cells. *Thin Solid Films*, **2005**, *480*, 433-438.
54. M. Dimitrievska, G. G., H. Xie, A. Carrete, A. Cabot, E. Saucedo, A. Pérez-Rodríguez, S. Schorr, V. Izquierdo-Roca, Raman Scattering quantitative analysis of the anion chemical composition in kesterite Cu₂ZnSn(S_xSe_{1-x})₄ solid solutions. *Journal of Alloys and Compounds*, **2015**, *628*, 464-470.
55. Márquez, J.; Neuschitzer, M.; Dimitrievska, M.; Gunder, R.; Haass, S.; Werner, M.; Romanyuk, Y. E.; Schorr, S.; Pearsall, N. M.; Forbes, I., Systematic compositional changes and their influence on lattice and optoelectronic properties of Cu₂ZnSnSe₄ kesterite solar cells. *Solar Energy Materials and Solar Cells*, **2016**, *144*, 579-585.
56. Denton, A. R.; Ashcroft, N. W., Vegard's law. *A Physical Review*, **1991**, *43* (6), 3161-3164.

57. Scragg, J. J.; Ericson, T.; Kubart, T.; Edoff, M.; Platzer-Björkman, C., Chemical Insights into the Instability of Cu₂ZnSnS₄ Films during Annealing. *Chemistry of Materials*, **2011**, *23* (20), 4625-4633.
58. Handwerk, E. C.; Monson, W. T. Selenium recovery process. Google Patents: **1960**.
59. Riley, H. L.; Morley, J. F.; Friend, N. A. C., 255. Selenium dioxide, a new oxidising agent. Part I. Its reaction with aldehydes and ketones. *Journal of the Chemical Society*, **1932**, 1875-1883.
60. Gustafsson, A. M. K.; Foreman, M. R. S.; Ekberg, C., Recycling of high purity selenium from CIGS solar cell waste materials. *Waste Management*, **2014**, *34* (10), 1775-1782.
61. Pilar Escudero, L. M., Reducción de óxidos metálicos. Aplicaciones en metalurgia extractiva. *Enseñanza media*, 685-692.
62. Chemistry, H. Standard Electrode Potentials in Aqueous Solution at 25 °C. <http://hyperphysics.phy-astr.gsu.edu/hbase/Tables/electpot.html> (recuperado el 18 de junio de 2019).
63. Thomas, B.; Fray, D., Electrolysis of zinc-chloride solutions at high-current densities. *Transactions of the institution of mining and metallurgy section c-mineral processing and extractive metallurgy*, **1982**, *91*, 105-111.
64. Matocha, C. J.; Karathanasis, A. D.; Rakshit, S.; Wagner, K. M., Reduction of Copper(II) by Iron(II). *Journal of Environmental Quality*, **2005**, *34*, 1539-1546.
65. Rocchetti, L.; Amato, A.; Fonti, V.; Vegliò, F.; Beolchini, F., Innovative method to extract indium from LCD panels. *Chem. Eng. Trans*, **2015**, *43*.
66. Ferreira, F.; Cruz, T. G. S.; Fantini, M.; Tabacniks, M.; de Castro, S. C.; Morais, J.; de Siervo, A.; Landers, R.; Gorenstein, A., Lithium insertion and electrochromism in polycrystalline molybdenum oxide films. *Solid State Ionics*, **2000**, *136*, 357-363.
67. Zollfrank, C.; Gutbrod, K.; Wechsler, P.; Guggenbichler, J. P., Antimicrobial activity of transition metal acid MoO₃ prevents microbial growth on material surfaces. *Materials Science and Engineering*, **2012**, *32* (1), 47-54.
68. Featured LME prices. <https://www.lme.com/> (recuperado el 22 de marzo de 2019).
69. *Resolución de 26 de julio de 2018, de la Dirección General de Trabajo, por la que se registra y publica el Convenio colectivo general de la industria química*; BOE-A-2018-11368.
70. ¿Cuánto vale el kilovatio hora de luz en España? <https://tarifasgasluz.com/faq/precio-kwh> (recuperado el 8 de agosto de 2019).
71. García, S., *Ingeniería de mantenimiento. Manual práctico para la gestión eficaz del mantenimiento industrial*, **2012**.
72. Emprendedores. Aprende a calcular la amortización de los equipos de tu empresa desde cero. <https://www.somosquoters.com/aprende-a-calcular-la-amortizacion-de-los-equipos-de-tu-empresa-desde-cero/> (recuperado el 30 de julio de 2019).
73. Medina, A. M. B., Directiva 2012/19/UE del Parlamento Europeo y del Consejo de 4 de julio de 2012 sobre residuos de aparatos eléctricos y electrónicos (RAEE). *Actualidad Jurídica Ambiental*, **2012**, (16), 19-20.
74. Strong, F. C., Faraday's laws in one equation. *Journal of Chemical Education*, **1961**, *38* (2), 98.

CAPÍTULO 4:
CONCLUSIONES

CONCLUSIONES

1. La recuperación de tántalo a partir de los condensadores electrolíticos se ha realizado sin cambiar su estado de oxidación con un rendimiento del 83% y una pureza del 99.4%. La obtención de tántalo se logró mediante disolución de la carcasa y de los terminales con ácido sulfúrico y ácido nítrico, respectivamente; un proceso de molienda evitando el sobrecalentamiento y finalmente, una purificación con peróxido de hidrógeno.
2. Durante la recuperación de tántalo de condensadores electrolíticos, el proceso de molienda ha sido identificado como el factor crítico. Esta etapa puede alterar la muestra de tántalo dificultando su posterior purificación por efecto de la temperatura generada durante la molienda, así como por impurificación de metales presentes en el equipo de molienda.
3. El selenio recuperado a partir de kesterita sintética, alcanza un alto valor de pureza (99.2%). El proceso consta de dos pasos, una primera oxidación térmica en un horno tubular en disposición vertical con entrada de aire; y una posterior reducción del condensado con ácido ascórbico, con un rendimiento global del 90%.
4. Además del selenio, también se separan el resto de los metales constituyentes de la kesterita sintética (cobre, zinc y estaño), partiendo de ellos en forma oxidada tras el tratamiento térmico. El estaño en forma de óxido se separó por su insolubilidad en ácido clorhídrico y se redujo con carbón obteniendo estaño metal con un 99.3% de pureza y un rendimiento global del 95%. El cobre recuperado fue de 98.0% en pureza y con un rendimiento del 99%, por reducción con zinc. A su vez, el zinc se recuperó mediante electrólisis con un rendimiento del 97% y una pureza del 99.0%, recuperando de esta forma el zinc de la muestra y el zinc añadido para la reducción del cobre.
5. El proceso de reciclaje desarrollado en kesterita sintética se ha validado en muestras de kesterita real procedentes de celdas en sustrato de vidrio y de acero inoxidable. Como resultado se obtuvo cobre, zinc, estaño y selenio con rendimientos del 94%, 98%, 99% y 86% y purezas del 79.7%, 97.9%, 98.1% y 99.4%, respectivamente para el sustrato de vidrio. Y en el caso de las celdas en sustrato de acero se recuperaron estos mismos metales (cobre, zinc, estaño y

selenio) con un rendimiento de 96%, 93%, 89% y 89% y purezas del 79.8%, 97.4%, 93.4% y 99.2%, respectivamente. De esta forma se comprobó la viabilidad y robustez del protocolo diseñado para el reciclaje del fotoabsorbente independientemente del tipo de sustrato de la celda.

6. Durante el tratamiento de las celdas de kesterita se ha recuperado la mayor parte de los componentes, como el indio, el molibdeno en forma de óxido y los sustratos. El indio se recuperó con una pureza de 98.5% por reducción con zinc, y el óxido de molibdeno por tratamiento con ácido nítrico con un 99.8% de pureza. Los sustratos de vidrio y acero inoxidable se recuperaron libres de los componentes de las celdas, listos para su reutilización.
7. El estudio económico realizado para este protocolo de reciclaje, ha resultado favorable en el caso de las celdas de vidrio con un beneficio de un poco más de 4€ por cada placa de 1 m², gracias a la recuperación de indio y a procesos más automatizados. Sin embargo, en el caso de las celdas de acero inoxidable, que no contienen indio metal, el proceso no resulta rentable (-3.8€ por cada placa de 1 m²). No obstante, el interés del reciclaje de la kesterita no reside tanto en factores económicos, sino en el intento de avanzar hacia un sistema de economía circular y desarrollo sostenible.

