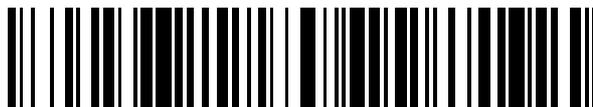


19



OFICINA ESPAÑOLA DE  
PATENTES Y MARCAS

ESPAÑA



11 Número de publicación: **2 739 880**

21 Número de solicitud: 201930822

51 Int. Cl.:

**C22B 11/00** (2006.01)

12

SOLICITUD DE PATENTE

A1

22 Fecha de presentación:

**24.09.2019**

43 Fecha de publicación de la solicitud:

**04.02.2020**

71 Solicitantes:

**UNIVERSIDAD POLITÉCNICA DE MADRID  
(100.0%)  
AVDA. RAMIRO DE MAEZTU Nº 7  
28040 MADRID ES**

72 Inventor/es:

**MÉNDEZ LÁZARO, Ana Maria;  
SANCHEZ SANCHEZ, Ignacio y  
FIDALGO ALONSO, Jose Manuel**

74 Agente/Representante:

**UNGRÍA LÓPEZ, Javier**

54 Título: **MÉTODO PARA EL RECICLADO DE PLACAS DE CIRCUITOS IMPRESOS**

57 Resumen:

Método para el reciclado de placas de circuitos electrónicos impresos que comprende las siguientes etapas: obtener fragmentos de una placa de circuito electrónico impreso con un tamaño inferior a 10 mm; mezclar los fragmentos de las placas circuitos impresos con un líquido con una densidad entre 1 y 2,8 g/cm<sup>3</sup>, agitar la mezcla obtenida en la etapa anterior mediante aplicación de ultrasonidos; y separar las diferentes fracciones producidas en la etapa anterior. Así como un método de recuperación de metales de este tipo de placas que comprende el método de reciclado mencionado anteriormente.

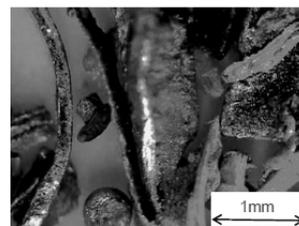


Fig. 1

## DESCRIPCIÓN

### MÉTODO PARA EL RECICLADO DE PLACAS DE CIRCUITOS IMPRESOS

#### 5 Campo de la invención

La presente invención se engloba en el área de minería urbana y economía circular, y tiene como principal objetivo la disminución del contenido en plásticos y fibras en residuos electrónicos, concretamente, placas de circuitos electrónicos impresos, facilitando la  
10 recuperación posterior de los metales presentes en estos residuos por métodos mineralúrgicos, pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos.

#### Antecedentes de la invención

15 Las placas de circuitos electrónicos impresos constituyen una importante fuente secundaria de metales de gran valor económico (Cu, Ag y Au, entre otros). Sin embargo, la recuperación de metales de estos residuos por los métodos convencionales, en particular, métodos mineralúrgicos, pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos, presenta importantes problemas medioambientales y tecnológicos debido a la presencia de resinas epoxi con  
20 retardantes de llama, así como de fibra de vidrio.

En particular, la presencia de un alto contenido en resinas epoxi, en muchos casos superior al 40% en peso, hace que al ser sometidos estos residuos electrónicos a altas temperatura se emitan gases contaminantes. Por otro lado, la presencia de agentes retardantes de llama,  
25 generalmente compuestos que comprenden bromo, hace que la combustión de estos compuestos sólo se produzca a muy altas temperaturas. Esto limita las cantidades de circuitos impresos tratables en las instalaciones en empresas pirometalúrgicas. Por otro lado, la presencia de resinas epoxi también puede dificultar la recuperación de metales por técnicas hidrometalúrgicas.

30 Para la recuperación de los metales que se encuentran en los circuitos electrónicos impresos se aplican tecnologías propias de la industria metalúrgica, principalmente técnicas pirometalúrgicas, y en menor medida técnicas hidrometalúrgicas. Sin embargo, en las técnicas propuestas en ambos campos no existe un tratamiento que separe de forma eficaz  
35 la fracción metálica del resto de materiales, lo que dificulta la recuperación de los metales.

De forma más específica, podemos decir que en la actualidad existen en el mercado diferentes fabricantes de líneas de reciclaje de circuitos electrónicos impresos. Estas empresas combinan máquinas del campo de la mineralurgia para conseguir reducir el tamaño, separar fracciones metálicas mediante el uso de electroimanes y separadores magnéticos, y clasificar otros componentes mediante técnicas de vibración y tamizado. Sin embargo, con estos métodos no se llega a realizar una separación de todos los elementos que componen las placas de circuitos electrónicos impresos, ya que siempre quedan adheridos pequeños elementos de unas fracciones con otras.

5  
10  
15  
20  
25  
30  
35

La patente española ES2030417 T3 describe un proceso de reciclado para pilas de gran potencia de cualquier construcción, tamaño y composición química, así como componentes electrónicos y placas de circuito impreso montadas y de componentes electrónicos. En esta patente se pirolizan los componentes objeto del reciclado sin una clasificación un pretratamiento previo. La pirólisis pretende eliminar los materiales iniciales de sustancias que no pueden ser tratadas adicionalmente en el procesado adicional siguiente. Debido a este tratamiento se producen un conjunto de gases que trata mediante su lavado. La posterior recuperación de los metales se realiza mediante electrolisis.

Por otro lado, la solicitud de patente CN101270411 propone un método para separar los polímeros por mojado e impregnación con un compuesto orgánico, en particular alcoholes de diferente tamaño molecular; mientras que la solicitud de patente US20050246879 propone un método de prensado y calentamiento hasta reblandecer la placa.

La solicitud de patente CN107058747 describe un método para tratar placas de circuitos impresos con una combinación de fundición de cobre soplado enriquecido con oxígeno. En esta patente se describe un pretratamiento de los circuitos impresos. En primer lugar, se calientan los circuitos para eliminar el estaño que hay presente en los mismos. Posteriormente se realiza una reducción de tamaño mediante la trituración de los circuitos. En la siguiente etapa se realiza la fundición de los elementos triturados y se procede a su tratamiento en hornos. Uno de los problemas que presenta este proceso es la generación de gases de los componentes que actúan como retardantes y que se encuentran en los circuitos impresos. Además de esto, al no realizarse una separación de la fracción metálica del resto de componentes, es más costosa la obtención de estos metales en los hornos de fundición.

El modelo de utilidad CN206372924 describe una unidad que permite el pretratamiento de los circuitos impresos y la separación de los materiales que los conforman. Este sistema de tratamiento incorpora unas cuchillas que permiten realizar la reducción de tamaño de los circuitos impresos, un separador magnético para realizar una primera separación de elementos férricos, y un sistema de vibración y centrifugado que permite la clasificación del resto de materiales y su posterior tamizado. Mediante este proceso se consigue una separación de los diferentes materiales que se encuentran en los circuitos impresos, pero no se consigue la liberación de la fracción metálica, que sigue conteniendo elementos plásticos adheridos.

A diferencia de los métodos conocidos hasta la fecha, el método para el reciclado de placas de circuitos impresos de la presente invención minimiza la utilización de compuestos orgánicos, así como el uso de altas temperaturas que puedan generar volátiles, a la vez que simplifica y facilita la recuperación posterior de los metales.

En el método que aquí se describe, se favorece la liberación de los diferentes materiales que se encuentran en los circuitos impresos (metales, fibra de vidrio y polímeros), por lo que el método puede utilizarse como paso previo a los procesos mineralúrgicos consiguiendo una mayor separación de las fracciones metálicas. Esto permite un mejor tratamiento posterior por métodos pirometalúrgicos o hidrometalúrgicos clásicos y una mayor recuperación de todos los elementos.

### **Descripción de la invención**

El método de la presente invención permite enriquecer el contenido en fracción metálica gracias a la separación de gran cantidad de polímeros y fibras de vidrio del resto de materiales, minimizando o eliminando el problema técnico y medioambiental al que actualmente están sometidos los procesos de recuperación de los metales presentes en los circuitos electrónicos impresos, y facilitando la posterior recuperación de estos metales por métodos mineralúrgicos, pirometalúrgicos e hidrometalúrgicos.

Así, como resultado del método que se describe en este documento, se obtiene un concentrado de metales con un contenido en polímeros y fibras mucho menor que en las placas de circuitos electrónicos impresos sin tratar. Adicionalmente, este método permite la reutilización de los polímeros y fibras de vidrio separados de la fracción metálica.

El presente método tiene como principal novedad la utilización de tecnología de ultrasonidos aplicada al proceso de separación de metales y soportes orgánicos. De forma especialmente ventajosa, este método permite disminuir en más de un 40% el contenido en plásticos de estos residuos electrónicos.

5

En particular, la presente invención proporciona un método de reciclado de placas de circuitos electrónicos impresos que comprende las siguientes etapas:

- a) obtener fragmentos de al menos una placa de circuito electrónico impreso con un tamaño inferior a 10 mm, preferentemente inferior a 2mm;
- 10 b) mezclar los fragmentos con una solución acuosa, preferentemente con una densidad entre 1 y 2,8 g/cm<sup>3</sup>;
- c) agitar la mezcla obtenida en la etapa anterior mediante aplicación de ultrasonidos, preferentemente por un periodo superior a 2 minutos, dando lugar a una separación densimétrica de los componentes principales de la placa de circuitos electrónicos
- 15 impresos, es decir, metales, fibras de vidrio y polímeros;
- d) separación de las diferentes fracciones producidas en la etapa c).

Los fragmentos de la placa de circuito electrónico impreso en la etapa a) del método que aquí se describe se pueden obtener por fragmentación, en particular mediante trituración, molienda o una combinación de los anteriores.

20

Mediante la aplicación de ultrasonidos, los polímeros, fibras y metales que puedan estar comprendidos en los fragmentos de placa de circuitos electrónicos impresos se separan, dando lugar a diferentes fracciones debido a la diferente densidad de estos materiales. En la etapa d) del método de reciclado que aquí se describe se aprovecha la diferente densidad de los materiales, en particular, polímeros, fibras de vidrio y metales, para separarlos.

25

Opcionalmente, el método para el reciclado de placas de circuitos electrónicos impresos que aquí se describe puede comprender una etapa adicional, donde la mezcla de la etapa c) se somete a un proceso de centrifugación para aumentar la eficacia de la separación de las diferentes fracciones antes de la separación física de estas fracciones en la etapa d).

30

En realizaciones preferidas de la presente invención, el método puede comprender la adición de un aditivo químico que genere un gas en el interior de la solución acuosa. En particular, un compuesto oxidante para favorecer la separación de las fracciones (metales,

35

fibras y polímeros). Este compuesto oxidante puede ser, por ejemplo, oxígeno o peróxido de hidrógeno.

5 En realizaciones particulares de la presente invención, el método para el reciclado de placas de circuitos electrónicos que aquí se describe puede tener lugar preferentemente mediante la aplicación de ultrasonidos con una potencia de 320 W, a una temperatura entre 20°C y 50 °C, más preferentemente entre 30°C y 40°C, durante un periodo de tiempo superior a 2 min, preferentemente igual o superior a 10 min. En particular, se prefiere que la aplicación de ultrasonidos tenga lugar de forma intermitente en varios intervalos de 2 min a 10 min de  
10 duración cada uno de ellos.

Las ventajas de este método de reciclado son las siguientes:

- La posibilidad de utilización de una solución acuosa que se puede recircular sin necesidad  
15 de incorporar compuestos químicos perjudiciales para el medio ambiente. En consecuencia, no se generan contaminantes ambientales diferentes de los presentes en las propias placas de circuitos impresos.

- La utilización de ultrasonidos como fuente de energía de separación. Se trata de un tipo de  
20 energía considerada limpia, que mediante la creación de cavidades y ondas de choque dentro del líquido se alcanzan temperaturas y presiones localizadas y muy elevadas, permitiendo así la disgregación de las partículas de la muestra y la separación de sus componentes.

- Las fracciones producidas no sufren alteraciones químicas significativas, por lo que el  
25 método de reciclado que aquí se describe permite la recuperación y/o reutilización de las diferentes fracciones obtenidas a partir de las placas de circuitos electrónicos impresos, en particular la fracción enriquecida en metales que se deposita al fondo del recipiente donde tiene lugar la separación densimétrica mediante aplicación de ultrasonidos.

30 Este procedimiento, en el sector de la minería urbana y economía urbana, supone un importante avance en la gestión de residuos electrónicos ya que, por un lado, permite la recuperación de los metales presentes en este tipo de residuos y, por otro lado, permite recuperar los plásticos y fibra de vidrio utilizando métodos respetuosos con el medio  
35 ambiente.

La presente invención también se refiere a las diferentes fracciones obtenidas por el método de la presente invención.

Así mismo, la presente invención también se refiere a un método para la recuperación de metales de placas de circuitos electrónicos impresos que comprende:

- i) obtener una fracción enriquecida en metales mediante el método de reciclado que se describe en este documento, y
- ii) someter la fracción enriquecida en metales a un procedimiento mineralúrgico, pirometalúrgico o hidrometalúrgico, pudiendo realizarse esta etapa por cualquier procedimiento convencional para el experto en la materia.

### **Breve descripción de las figuras**

Figuras 1, 2 y 3: Estas figuras muestran distintas imágenes obtenidas con microscopio óptico de la fracción depositada al fondo tras el tratamiento de los fragmentos de placas de circuitos electrónicos impresos según el Ejemplo 1

Figuras 4 y 5: Estas figuras muestran distintas imágenes obtenidas con microscopio óptico de la fracción sobrenadante tras el tratamiento de los fragmentos de placas de circuitos electrónicos impresos según el Ejemplo 1.

### **Ejemplos**

**EJEMPLO 1:** Se preparó una muestra (0,5 gramos) de fragmentos de placas de circuitos electrónicos impresos con un tamaño inferior a 2 mm.

Las condiciones del ensayo fueron las que se describen a continuación:

- Temperatura: 35 °C
- Solución acuosa: se añaden 10 mL de H<sub>2</sub>O a la muestra
- Baño de ultrasonidos: se trabajó con una potencia de 320 W
- Tiempo de ensayo: 20 minutos (10 minutos+10minutos)

Se introdujo la muestra en 1 bote de vidrio de 15 mL de capacidad y se cerró herméticamente. A continuación, cuando la temperatura alcanzó los 35°C, se introdujo la muestra en el baño de ultrasonidos. Transcurridos los primeros 10 minutos se observó como se empezaron a depositar en el fondo algunos elementos metálicos, mientras en la

superficie se empezó a formar una capa de fibras de vidrio, polímeros y pequeñas partículas metálicas.

Se volvió a introducir la muestra en el baño de ultrasonidos durante otros 10 minutos.

5 Finalizado el tiempo, se observó que se había continuado produciendo una separación entre los elementos plásticos (formándose una capa muy diferenciada en la parte superior) y los elementos metálicos (quedaron depositados en el fondo).

Tras observarse cambios significativos en la muestra de fragmentos con tamaño inferior a 2 mm, se realizó la separación física de las diferentes fracciones de la muestra: uno de la parte flotada, otro de la parte intermedia y otro de la parte del fondo. Se comprobó que en el fondo se había depositado la fracción metálica sin casi presencia de fibra de vidrio (Figuras 1, 2 y 3), en la parte intermedia se había depositado la mayor parte de la fracción de fibra de vidrio con presencia de algunos elementos metálicos, y en la parte sobrenadante (Figuras 4 y 5) destacaba la presencia tanto de fibra de vidrio, polímeros y partículas metálicas de pequeño tamaño. En la siguiente tabla se muestran los pesos y el porcentaje que representa sobre el total lo recuperado en cada fracción.

MUESTRA	%
FONDO	39,4
20 MEDIO	48,4
FLOTADO	12,2

**EJEMPLO 2:** Se prepararon tres muestras correspondientes a fragmentos con un tamaño superior a 2mm de placas de circuitos impresos de móviles, cada una de las muestras de aproximadamente 1 gramo. Las condiciones a las que se realizó el ensayo fueron las siguientes:

- Temperatura: 35° C
- Solución acuosa:
  - 30 ○ M1 y M2: se introdujeron 20 mL de H<sub>2</sub>O en dos de las muestras,
  - M3: se introdujeron 6 mL de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (30%) en otra de las muestras, y se completó con 14 mL de H<sub>2</sub>O hasta los 20 mL de solvente
- Baño de ultrasonidos: se trabaja a una potencia de 320 W
- Tiempo de ensayo: 20 minutos
- 35 • Centrifugación: 5 minutos a 1000 rpm

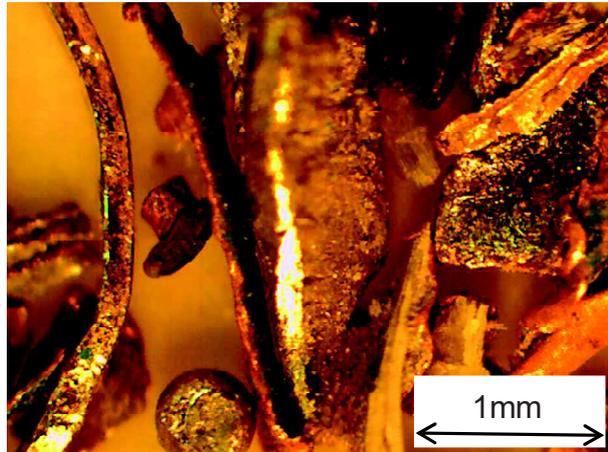
Se introdujeron la muestra con adición de un agente oxidante (M3) y una muestra con agua destilada (M1) en 2 botes de vidrio cerrados herméticamente y, posteriormente, se introdujeron en el baño de ultrasonidos. Para comparar, una tercera muestra (M2) se mantuvo fuera del baño ultrasonidos. Transcurridos los 20 minutos se observó como en la muestra con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (M3) se produjo una separación mejor de los componentes de las placas de circuitos impresos y, adicionalmente, se observó una mayor cantidad de metales en el fondo del recipiente.

A continuación, las 3 muestras (M1, M2 y M3) se centrifugaron a 1000 rpm durante 5 minutos.

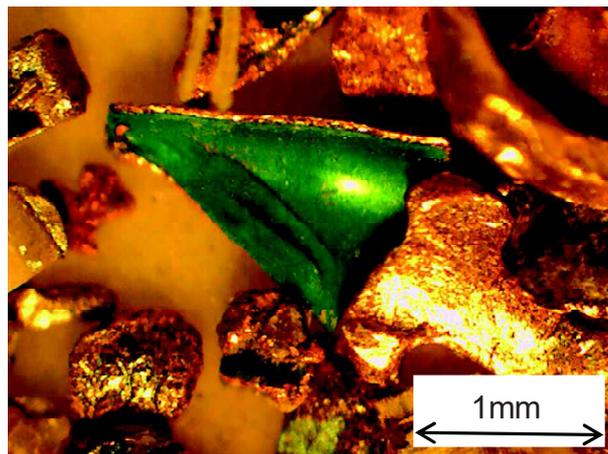
Una vez finalizada esta parte del ensayo se separó la fracción depositada en el fondo de la fracción que flotaba y se analizaron las muestras al microscopio óptico. Se observó que la muestra a la que se le había añadido el agente oxidante presentaba una separación mayor entre la fracción metálica y las fracciones de fibras y polímeros.

## REIVINDICACIONES

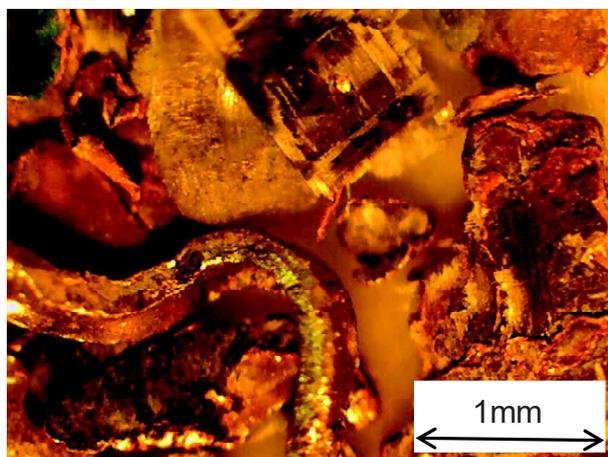
- 1.- Un método para el reciclado de placas de circuitos electrónicos impresos que comprende las siguientes etapas:
- 5 a) obtener fragmentos de al menos una placa de circuito electrónico impreso con un tamaño inferior a 10 mm;
- b) mezclar los fragmentos con una solución acuosa;
- c) agitar la mezcla obtenida en la etapa anterior mediante aplicación de ultrasonidos;
- d) separación de las diferentes fracciones producidas en la etapa c).
- 10
- 2.- El método según la reivindicación 1, donde los fragmentos obtenidos en la etapa a) tienen un tamaño inferior a 2 mm.
- 3.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 2, donde la etapa a) comprende obtener los fragmentos de la placa de circuitos electrónicos impresos por fragmentación.
- 15
- 4.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 3, donde los fragmentos se mezclan con una solución acuosa con densidades entre 1 y 2,8 g/cm<sup>3</sup>.
- 20
- 5.- El método según una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 4, donde la etapa b) comprende la adición de un aditivo químico que genere un gas en el interior de la solución acuosa .
- 25
- 6.- El método según la reivindicación 5, donde el aditivo químico es un agente oxidante seleccionado del grupo que consiste en oxígeno y peróxido de hidrógeno.
- 7.- Un método de recuperación de metales de placas de circuitos impresos que comprende:
- 30 - i) obtener una fracción enriquecida en metales mediante el método de reciclado tal como se describe en una cualquiera de las reivindicaciones 1 a 6, y
- ii) someter la fracción enriquecida en metales a un procedimiento mineralúrgico, pirometalúrgico o hidrometalúrgico.



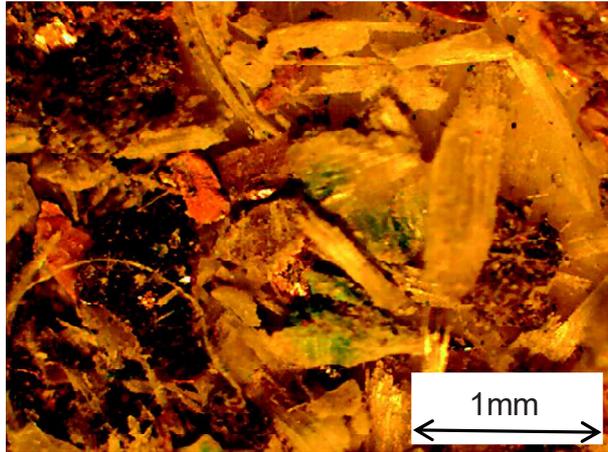
**Fig. 1**



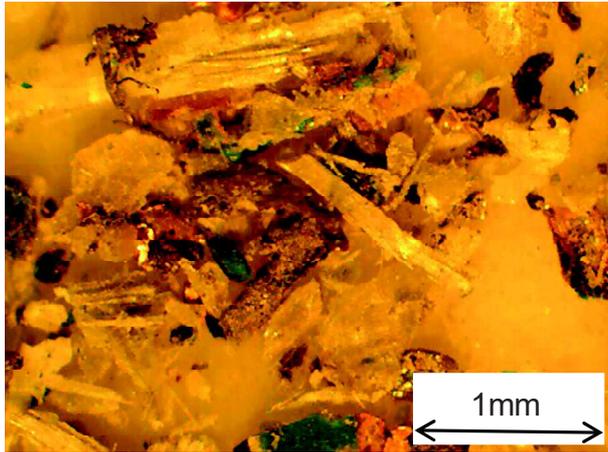
**Fig. 2**



**Fig. 3**



**Fig. 4**



**Fig. 5**



- ②① N.º solicitud: 201930822  
②② Fecha de presentación de la solicitud: 24.09.2019  
③② Fecha de prioridad:

INFORME SOBRE EL ESTADO DE LA TECNICA

⑤① Int. Cl.: **C22B11/00** (2006.01)

DOCUMENTOS RELEVANTES

Categoría	⑤⑥ Documentos citados	Reivindicaciones afectadas
X	JP 2003155523 A (SUMITOMO BAKELITE CO) 30/05/2003, Figura 1 & Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de Epoque; Número de Acceso: JP-2003155523-A.	1-4,7
Y		5,6
Y	CN 104745824 A (UNIV KUNMING SCIENCE & TECH) 01/07/2015, Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de Epoque; Número de Acceso: CN-104745824-A.	5,6
A	CN 109609767 A (UNIV BEIJING TECHNOLOGY) 12/04/2019, Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de Epoque; Número de Acceso: CN-109609767-A.	1,7
A	CN 105396865 A (UNIV SHANGHAI) 16/03/2016, Resumen de la base de datos EPODOC. Recuperado de Epoque; Número de Acceso: CN-105396865-A.	1,7

Categoría de los documentos citados

X: de particular relevancia

Y: de particular relevancia combinado con otro/s de la misma categoría

A: refleja el estado de la técnica

O: referido a divulgación no escrita

P: publicado entre la fecha de prioridad y la de presentación de la solicitud

E: documento anterior, pero publicado después de la fecha de presentación de la solicitud

**El presente informe ha sido realizado**

para todas las reivindicaciones

para las reivindicaciones nº:

Fecha de realización del informe  
22.01.2020

Examinador  
D. Hermida Cibeira

Página  
1/2

Documentación mínima buscada (sistema de clasificación seguido de los símbolos de clasificación)

C22B

Bases de datos electrónicas consultadas durante la búsqueda (nombre de la base de datos y, si es posible, términos de búsqueda utilizados)

INVENES, EPODOC