



**UNIVERSIDAD AUTÓNOMA DEL  
ESTADO DE HIDALGO**

---

**INSTITUTO DE CIENCIAS BÁSICAS E INGENIERÍA  
ÁREA ACADÉMICA DE CIENCIAS DE LA TIERRA Y MATERIALES**

**DOCTORADO EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**“RECUPERACIÓN DE TIERRAS RARAS A PARTIR DE  
DESECHOS ELECTRÓNICOS”**

**TESIS**

**QUE PARA OBTENER EL GRADO DE  
DOCTORA EN CIENCIAS DE LOS MATERIALES**

**PRESENTA:**

**M.C.M. ASTRID DELFINA TOACHE PÉREZ**

**BAJO LA DIRECCIÓN DE:**

**DRA GRETCHEN T. LAPIDUS LAVINE (UAM - I)  
DRA. ANA MARÍA BOLARÍN MIRÓ (AACTyM-UAEH)**

## TABLA DE CONTENIDO

<b>RESUMEN</b> .....	<b>3</b>
<b>ABSTRACT</b> .....	<b>5</b>
<b>DEDICATORIAS</b> .....	<b>7</b>
<b>AGRADECIMIENTOS</b> .....	<b>8</b>
<b>LISTA DE TABLAS</b> .....	<b>9</b>
<b>LISTA DE FIGURAS</b> .....	<b>10</b>
<b>INTRODUCCIÓN</b> .....	<b>13</b>
<b>CAPÍTULO I. CONSIDERACIONES TEÓRICAS</b> .....	<b>15</b>
<b>1.1 Tierras Raras</b> .....	<b>15</b>
1.1.1 Recursos y Aplicaciones de las Tierras Raras.....	17
<b>1.2 Cristal Líquido (LC)</b> .....	<b>19</b>
<b>1.3 Pantallas de Cristal Líquido (LCD)</b> .....	<b>21</b>
<b>1.4 Métodos de Obtención de Elementos de Tierras Raras</b> .....	<b>23</b>
1.4.1 Lixiviación.....	24
1.4.2 Sonoquímica.....	26
<b>CAPÍTULO II. ANTECEDENTES</b> .....	<b>29</b>
<b>2.1 Reciclaje de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE)</b> .....	<b>29</b>
<b>2.2 Tierras raras en pantallas LCD</b> .....	<b>31</b>
<b>2.3 Recuperación de Tierras Raras</b> .....	<b>32</b>
<b>2.4 Consideraciones Termodinámicas</b> .....	<b>34</b>
<b>CAPÍTULO III. HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL</b> .....	<b>36</b>
<b>3.1 Hipótesis, objetivo general y objetivos específicos</b> .....	<b>36</b>
<b>3.2 Metodología Experimental</b> .....	<b>37</b>
3.2.1 Reactivos utilizados.....	38
3.2.2 Equipo Utilizado.....	40
<b>CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN</b> .....	<b>42</b>
<b>4.1 Procesamiento y Caracterización del material de partida</b> .....	<b>42</b>
<b>4.2 Proceso de Lixiviación</b> .....	<b>49</b>
4.2.1 Pruebas preliminares de lixiviación.....	49
4.2.2 Residuos sólidos posteriores a la lixiviación.....	53
4.2.3 Lixiviación con PPI y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	59
4.2.4 Lixiviación con PPI y US.....	61
4.2.5 Lixiviación con PPI, US y H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> .....	64
<b>4.3 Aumento del sólido a lixiviar</b> .....	<b>65</b>

4.4 Recuperación de Er variando pH .....	66
<b>CONCLUSIONES</b> .....	<b>68</b>
<b>TRABAJOS CITADOS</b> .....	<b>70</b>

## RESUMEN

En esta investigación, presentamos un método fácil, económico y ecológico para la recuperación selectiva de Er, Gd e In contenidos en desechos de pantallas de cristal líquido (LCD) provenientes de celulares, tabletas electrónicas, televisores, cámaras fotográficas y laptops, mediante el uso de lixiviación asistida por ultrasonido, con el empleo de un ligante inorgánico como es el pirofosfato ( $P_2O_7^{4-}$ ) y con un agente oxido-reductor como lo es el peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ), seguida de una separación magnética. El análisis termodinámico mostró que el ion pirofosfato es un excelente agente de lixiviación para Er, Gd e In a valores de pH por debajo de 8. Para el proceso de lixiviación se redujo el tamaño de partícula de las pantallas LCD hasta 0.044 mm (-325 mallas), la solución de lixiviación se preparó con agua desionizada y 0.05 M de pirofosfato de sodio, se añadió  $H_2O_2$  (3 % v/v) como agente reductor y se utilizó una fuente ultrasónica de 120 W durante el proceso con la finalidad de aumentar la eficiencia de la lixiviación; además, este proceso se realizó a temperatura ambiente (25°C). Esta alternativa resulta más eficiente y menos contaminante comparada con los métodos tradicionalmente empleados para recuperar los REE contenidos en residuos electrónicos. Una vez completada, se aplicó la separación magnética al residuo de lixiviación, en donde se encuentran concentrados In y Gd. Por otro lado, como Er se encuentra en la solución lixivante, se puede recuperar por precipitación, lo que permite que en algún punto del proceso las soluciones puedan recircularse en un nuevo proceso de lixiviación, disminuyendo así la generación de residuos tóxicos al medio ambiente.

Para determinar la composición del polvo de los residuos LCD, así como la efectividad de las extracciones de Er e In en la solución de lixiviación se empleó el análisis ICP-OES. Se utilizó SEM-EDS para describir la morfología y composición cuantitativa de las muestras, igual se empleó la técnica de D-RX para analizar los sólidos de partida y los obtenidos después del proceso. Se investigó el efecto de diferentes parámetros, como pH de 3 a 6 y tiempo de lixiviación de 1 a 3 h, para la extracción de Er, In y Gd. Este método permite la recuperación cuantitativa de Er, Gd e In de residuos electrónicos a temperatura ambiente. Se encontró que el contenido promedio en las pantallas LCD fue de 475 mg  $kg^{-1}$  de Er, 2422 mg  $kg^{-1}$  de In y 51 mg  $kg^{-1}$  de Gd y aplicando el método de lixiviación asistida con ultrasonido

mencionado anteriormente fue posible recuperar hasta 93, 97, 99 % de Er, In y Gd, respectivamente, a pH 3 después de 2 h de lixiviación. Además, al aumentar el porcentaje de sólidos en el proceso, se notó que es necesario, de igual manera, aumentar el tiempo de lixiviación, para lograr la efectividad en las recuperaciones.

Este proceso constituye una alternativa para contribuir al desarrollo de tecnologías verdes en México. Aunque el aumento cada vez más acelerado de los residuos electrónicos es preocupante, puede ser un área de oportunidad para la recuperación de REE contenidos en estos desechos.

## ABSTRACT

In this research, we present an easy, economic and ecological method for the selective recovery of Er, Gd and In from liquid crystal display (LCD) waste from cell phones, electronic tablets, televisions, cameras and laptops, through the use of ultrasound-assisted leaching, employing an inorganic ligand such as pyrophosphate ( $P_2O_7^{4-}$ ) and with a redox agent such as hydrogen peroxide ( $H_2O_2$ ), followed by a magnetic separation. The thermodynamic analysis showed that the pyrophosphate ion is an excellent leaching agent for Er, Gd and In at pH values below 8. For the leaching process the particle size of the LCD screens was reduced to 0.044 mm (-325 mesh). The leaching solution was prepared with deionized water and 0.05 M sodium pyrophosphate,  $H_2O_2$  (3 % v / v) was added as a reducing agent and a 120 W ultrasonic source was used during the process to increase the efficiency. In addition, this process was carried out at room temperature (25°C). This alternative proved to be more efficient and less polluting compared to traditional methods for the recovery of REE from electronic waste. Upon completion, magnetic separation was applied to the leach residue, where In and Gd were concentrated. Since Er was present in the leaching solution and could be recovered by precipitation, this allows the solution to be recirculated back to the leaching stage, thus reducing the generation of toxic waste to the environment.

The ICP-OES analysis was used to determine the dust composition of the LCD residues, as well as the effectiveness of the Er and In extractions in the leaching solution. SEM-EDS was used to describe the morphology and quantitative composition of the samples, as well as the D-RX technique to analyze the initial solids and those obtained after the process. The effect of different parameters, such as pH 3 to 6 and leaching time of 1 to 3 h, was investigated for the extraction of Er, In and Gd. This method allows the quantitative recovery of Er, Gd and In from electronic waste at room temperature. It was found that the average content in the LCD screens was 475 mg kg<sup>-1</sup> of Er, 2422 mgkg<sup>-1</sup> of In and 51 mgkg<sup>-1</sup> of Gd and by applying the ultrasound-assisted leaching method mentioned above it was possible to recover up to 93, 97, 99 % of Er, In and Gd, respectively, at pH 3 after 2 h of leaching. In addition, by increasing the percentage of solids in the process, it was noted that it is necessary, in the same way, to increase the leaching time, to achieve effective recovery.

The proposed process constitutes an alternative that contributes to the development of green technologies in México. Although the accelerated increase in electronic waste generation is worrying, it may also offer an area of opportunity for the recovery of REE contained in these residues.

## DEDICATORIAS

Sé que para ustedes estos 3 años y medio ha sido difícil; muchos cambios de domicilio, de escuela, de amigos, pero siempre han estado conmigo, sin reclamarme, por el contrario, me han apoyado y sobre todo motivado, porque ustedes dos son las personitas que más admiran lo que soy y lo que hago, aunque muchas veces siento que no lo merezco. Ustedes me demostraron que, estando juntas, sin importar como ni donde, los obstáculos no son más que un condimento del triunfo (Mark Twain). A ustedes dos, mis bellas hijas, **Xime y Naty**, les dedico mi tesis.

Crees en mí más de lo que yo creo en mí misma, me he caído muchas veces y sigues ahí para ayudarme a levantarme, hoy te agradezco tu apoyo y amor pues sin tu ayuda este camino hubiera sido más complicado. A ti, mi esposo, **Josué** te dedico este trabajo de tesis.

Gracias por educarme y forjarme como la persona que actualmente soy, con reglas, con valores y con buenos sentimientos, quizás no siempre los sigo correctamente, pero intento con todo mi esfuerzo hacer todo lo mejor que puedo, así como ustedes me lo enseñaron. Sin su apoyo incondicional, ni siquiera me hubiera animado a pensar en hacer un doctorado. Gracias por su amor a mis hijas y por haberlas cuidado cuando yo tenía que ausentarme, lo que me motivaba aún más en concluir este camino que yo decidí. A ustedes mis padres (**Vianey y Polo**), les dedico mi tesis con toda mi gratitud, respeto y amor.

**¡Gracias de todo corazón!**

## AGRADECIMIENTOS

Al Consejo Nacional de Ciencia y Tecnología (**CONACyT**) por la beca otorgada durante la realización de mis estudios de Doctorado.

A la Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo (**UAEH**) por las facilidades otorgadas para realizar mi investigación doctoral.

Agradecimiento especial hasta el cielo a la **Dra. Lety**, a quien sigo admirando y recordando como mi asesora de tesis en la maestría y al inicio de este proyecto. Le agradezco por no haber dudado de mí, darme la oportunidad de conocerla y sobre todo brindarme su amistad. Hasta el cielo un gran abrazo con todo amor y respeto.

A mi directora de tesis la **Dra. Gretchen**, quien no dudó en seguir trabajando conmigo en este proyecto, por sus muy útiles consejos y apoyo, por compartirme un poquito de su amplio conocimiento y experiencias con las tierras raras. Gracias por sus ánimos y todo lo que logró transmitirme como persona.

A la **Dra. Ana M.** por apoyarme en el seguimiento de este proyecto a pesar de las dificultades, por compartir conmigo sus amplios conocimientos y gran experiencia. También gracias por sus atinados consejos que me ayudaron a no desistir de este camino, pero sobre todo le agradezco por su confianza, paciencia y amistad.

Ha sido un gran honor trabajar con ustedes, de las mejores profesionistas, pero sobre todo mujeres que me inspiran a dar lo mejor de mí en lo que hago, mujeres de las que he aprendido muchísimo y por las que aspiro a seguir en el camino de la investigación.

Al **Dr. Félix** y la **Dra. Marissa**, quienes forman parte de mi comité y quienes de igual manera han apoyado mi trabajo de investigación.

A mis compañeros de doctorado, **Lalo, Abner y Ger**, gracias por su apoyo, sus consejos y orientación en tanto trámite administrativo de la universidad. Gracias por su amistad.

Y a todas aquellas personas que apoyaron a culminar este trabajo doctoral, desde un saludo, ayuda en trámites, orientación, un dulce que me invitaban, pláticas de ocio, música que ponían para ambientar el laboratorio, a todos ustedes gracias.

## LISTA DE TABLAS

<b>Tabla 1.</b> Principales usos de las tierras raras	<i>Pág.</i> 18
<b>Tabla 2.</b> Propiedades físico-químicas del pirofosfato de sodio	39
<b>Tabla 3.</b> Propiedades físico-químicas del peróxido de hidrógeno	39
<b>Tabla 4.</b> Material y equipo utilizados en el estudio del proceso de lixiviación de REE contenidos en pantallas	40
<b>Tabla 5.</b> Concentración de los elementos de tierras raras en las soluciones de digestión del polvo de pantalla LCD.	42
<b>Tabla 6.</b> Resultados del análisis por F-RX a la muestra de tamaño de partícula -325 mallas.	49
<b>Tabla 7.</b> Resultados de la lixiviación asistida con ultrasonido, con y sin pirofosfato de sodio, a temperatura de 25°C y pH 6.	53
<b>Tabla 8.</b> Resultados de la precipitación al modificar el pH, con hidróxido de sodio, del licor obtenido de la lixiviación asistida con ultrasonido, PPI [0.05 M], pH 3, H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3 %) a 25 °C durante 2 horas.	67

## LISTA DE FIGURAS

	<i>Pág.</i>
<b>Figura 1.</b> Cronología del descubrimiento y camino seguido en la separación de elementos de tierras raras (ítricas). En cada paso uno de los elementos aislados mantuvo la denominación original	16
<b>Figura 2.</b> Cronología del descubrimiento y camino seguido en la separación de elementos de tierras raras (céricas). En cada paso uno de los elementos aislados mantuvo la denominación original, excepto el Didimio.	17
<b>Figura 3.</b> Reservas de tierras raras a nivel mundial, a partir del 2020, por país	18
<b>Figura 4.</b> Distribución atómica en moléculas de cristal líquido	19
<b>Figura 5.</b> Disposición de las moléculas en una fase nemática	20
<b>Figura 6.</b> Disposición de las moléculas en una fase esméctica	20
<b>Figura 7.</b> Disposición de las moléculas en una fase colestérica	21
<b>Figura 8.</b> Estructura de una matriz pasiva de cristal líquido	22
<b>Figura 9.</b> Estructura de una pantalla LCD de matriz activa	23
<b>Figura 10.</b> Representación gráfica del mecanismo de la lixiviación asistida con	28
<b>Figura 11.</b> E-waste generado en los principales países de LATAM (kt)	30
<b>Figura 12.</b> Diagramas de distribución de especies para Er (A), Gd (B), Pr (C) e In (D) en presencia de 0.25 M DE pirofosfato de sodio a 25 °C, con la utilización del software MEDUSA.	35
<b>Figura 13.</b> Diagrama general del desarrollo experimental.	37
<b>Figura 14.</b> Dispositivo experimental del estudio de lixiviación de REE a partir de pantallas LCD.	41
<b>Figura 15.</b> Difractogramas de los diferentes tamaños de partícula obtenidos del cribado de las pantallas LCD trituradas.	43
<b>Figura 16.</b> Micrografías MEB del polvo de pantalla LCD; con diferentes tamaños de partícula: A) +60 mallas, B) -60 +120 mallas, C) -120 +200 mallas, D) -200 +270 mallas, E) -270 +325 mallas, F) -325 mallas, con magnificación de 200X.	43
<b>Figura 17.</b> Espectros EDS del polvo de pantalla LCD; tamaño de partícula +60 mallas. El espectro proviene del barrido del haz de electrones en la superficie marcada en la micrografía (Spectrum 14).	44
<b>Figura 18.</b> Espectros EDS del polvo de pantalla LCD; tamaño de partícula -200+270 mallas. El espectro proviene del barrido del haz de electrones en la superficie marcada en la micrografía (Spectrum 7).	45
<b>Figura 19.</b> Espectros EDS del polvo de pantalla LCD; tamaño de partícula -325 mallas. El espectro proviene del barrido del haz de electrones en la superficie marcada en la micrografía (Spectrum 3).	45
<b>Figura 20.</b> Mapeo de rayos X de la muestra de polvo de pantalla LCD; tamaño de partícula +60 mallas.	46

	<i>Pág.</i>
<b>Figura 21.</b> Mapeo de rayos X de la muestra de polvo de pantalla LCD; tamaño de partícula -325 mallas.	46
<b>Figura 22.</b> Espectros EDS del polvo de pantalla LCD; tamaño de partícula -325 mallas sin material magnético. El espectro proviene del barrido del haz de electrones en la superficie marcada en la micrografía.	47
<b>Figura 23.</b> Mapeo de rayos X de la muestra de polvo de pantalla LCD; tamaño de partícula -325 mallas sin material magnético.	47
<b>Figura 24.</b> Curvas de histéresis de los diferentes tamaños de partícula (-325 mallas, -200+270 mallas, -120+200 mallas, -60+120 mallas) del polvo de pantalla LCD tritura en mortero de Agatha.	48
<b>Figura 25.</b> Porcentajes de recuperación de elementos de interés por medio de la lixiviación con pirofosfato de sodio [0.02M] y [0.05M], pH 6, 25°C y peróxido de hidrógeno [3 %], en un tiempo de 3 horas.	50
<b>Figura 26.</b> Porcentajes de recuperación de elementos de interés por medio de la lixiviación con pirofosfato de sodio [0.05M], pH 6, 25°C y peróxido de hidrógeno [9.0 %], en un tiempo de 3 horas.	51
<b>Figura 27.</b> Imagen del proceso de lixiviación asistida con ultrasonido.	52
<b>Figura 28.</b> Porcentajes de recuperación de elementos de interés por medio de la lixiviación con pirofosfato de sodio [0.05M] y sonda ultrasónica, pH 6 y 25°C, en un tiempo de 1 hora.	52
<b>Figura 29.</b> D-RX de los diferentes productos obtenidos del proceso de lixiviación asistida con ultrasonido durante 1 h, PPI [0.05M], pH 6, 25°C: a) residuo combinado de la lixiviación, b) residuo no magnético y c) residuo magnético.	54
<b>Figura 30.</b> Curvas de histéresis magnética de los residuos de la lixiviación del polvo de pantalla LCD con asistencia ultrasónica durante 1 h, PPI [0.05M], pH 6 a 25°C.	54
<b>Figura 31.</b> Mapeo de rayos X del residuo magnético obtenido después de la lixiviación asistida con ultrasonido del polvo de pantalla LCD (-325 mallas) a pH 6 y 25°C durante una hora.	55
<b>Figura 32.</b> Espectros EDS del residuo magnético obtenido por la lixiviación asistida con ultrasonido El espectro proviene del barrido del haz de electrones en la superficie marcada en cada micrografía.	56
<b>Figura 33.</b> D-RX de los diferentes productos obtenidos del proceso de lixiviación con H2O2 (3 %): a) residuo de la lixiviación con PPI 0.05 M y H2O2 (3 %) durante 3 h, pH 6 y temperatura de 25°C, b) residuo no magnético y c) residuo separado magnéticamente.	57
<b>Figura 34.</b> Mapeo de rayos X del residuo magnético obtenido después de la lixiviación con PPI [0.05M] y con H2O2 (3 %) del polvo de pantalla LCD (-325 mallas) a pH 6 y 25°C durante tres horas.	58
<b>Figura 35.</b> Espectros EDS del residuo magnético obtenido por la lixiviación con PPI [0.05M] y H2O2 (3 %) durante 3 h a temperatura 25°C. El espectro proviene del barrido del haz de electrones en la superficie marcada en cada micrografía, A) área menos densa, B) área más densa.	58
<b>Figura 36.</b> Porcentajes de recuperación de elementos contenidos en el polvo de pantalla LCD por medio del material magnético derivado de las lixivitaciones con US o peróxido de hidrógeno (3 %), ambas a condiciones de PPI [0.05M], 25°C, pH 6 durante 1 h.	59

<b>Figura 37.</b> Porcentajes de lixiviación de elementos de interés contenidos en el polvo de pantallas LCD (-325 mallas), utilizando PPI [0.05M], pH 6, 600 rpm, tiempo igual a 3 h, a 25 °C y H2O2 (9 % y 3 %).	<i>Pág.</i> 60
<b>Figura 38.</b> Porcentajes de lixiviación (solución) y de recuperación (material magnético) de elementos de interés contenidos en el polvo de pantalla LCD (-325 mallas), utilizando PPI [0.05M], 600 rpm, a 25 °C, H2O2 (3 %), tiempo igual a 3 h y a diferentes valores de pH (6, 5, 4 y 3).	60
<b>Figura 39.</b> Porcentajes de lixiviación (solución) y de recuperación (material magnético) de elementos de interés contenidos en el polvo de pantalla LCD (-325 mallas), utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), a 25 °C, tiempo igual a 1 h y a diferentes valores de pH (6, 5, 4 y 3).	61
<b>Figura 40.</b> Porcentajes de lixiviación (solución) y de recuperación (material magnético) de elementos de interés contenidos en el polvo de pantalla LCD (-325 mallas), utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), a 25 °C, tiempo igual a 2 h y a diferentes valores de pH (6, 5, 4 y 3).	62
<b>Figura 41.</b> Análisis EDS, micrografía a 200x y mapeo de la muestra magnética obtenida de la lixiviación del polvo LCD (-325 mallas) utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), a 25°C, tiempo igual a 2 h a pH 6.	62
<b>Figura 42.</b> Análisis EDS, micrografía a 200x y mapeo de la muestra magnética obtenida de la lixiviación del polvo LCD (-325 mallas) utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), a 25°C, tiempo igual a 2 h a pH 3.	63
<b>Figura 43.</b> Comparativo de los porcentajes de lixiviación (solución) y de recuperación (material magnético) de elementos de interés contenidos en el polvo de pantalla LCD (-325 mallas), utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), a 25 °C, durante 1 y 2 horas a pH 3.	63
<b>Figura 44.</b> Porcentajes de lixiviación (solución) y de recuperación (material magnético) de elementos de interés contenidos en el polvo de pantalla LCD (-325 mallas), utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), H <sub>2</sub> O <sub>2</sub> (3 %), a 25 °C, tiempo igual a 2 h y a diferentes valores de pH (6, 5, 4 y 3).	64
<b>Figura 45.</b> Análisis EDS del residuo no magnético y micrografía a 200x con mapeo del residuo magnético, ambos obtenidos de la lixiviación del polvo LCD (-325 mallas) utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), a 25 °C, H2O2 (3 %), tiempo igual a 2 h a pH 3.	65
<b>Figura 46.</b> Porcentajes de lixiviación (solución) y de recuperación (material magnético) de elementos de interés contenidos en el polvo de pantalla LCD (-325 mallas), utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), a 25 °C, H2O2 (3 %), tiempo igual a 2 h, a pH 3 con diferentes porcentajes de sólidos lixiviados (2 %, 4 % y 6 %)	66
<b>Figura 47.</b> Análisis por MEB del precipitado obtenidos al modificar el pH de la solución obtenida de la lixiviación del polvo LCD (-325 mallas) utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), a 25°C, H2O2 (3 %), tiempo igual a 2 h a pH 3.	66

## INTRODUCCIÓN

En la última década se ha incrementado la manufactura de aparatos electrónicos debido a la demanda de nuevos productos para satisfacer las necesidades de la humanidad. Lo anterior provoca un incremento de desechos electrónicos al ser obsoletos o, en ocasiones, la reparación de los mismos es muy costosa y son considerados como desechables. Además, contienen diversos elementos que impiden un reciclaje adecuado, llegando a acumularse en los vertederos sin solución alguna (Hidalgo, 2010; Gravel , et al., 2019), pues para la mayoría de las personas, la basura electrónica es invisible o no existe. Generalmente solo se consideran como peligrosos los residuos orgánicos, biológicos y hospitalarios, los cuales cuentan con un sistema de gestión ambiental (Cárdenas Espinosa , 2013). En este sentido en Europa ya utilizan el término RAEE (Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos) para referirse a los productos electrónicos que se acercan al final de su “vida útil” tales como computadoras, televisores, radiograbadoras, fotocopiadoras, entre otros (Vega, 2012).

Se estima que en 2006 se vendieron 230 millones de computadoras y mil millones de teléfonos móviles en todo el mundo, lo que corresponde a un volumen de 5,848,000 toneladas, dando como consecuencia que los Residuos de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE) constituyan los componentes de desechos de más rápido crecimiento (Silva, 2009). Así mismo se espera que para el 2018 los latinoamericanos generaron 4,800 kilotoneladas (kt) de basura electrónica o RAEE; esto representa un 70 % más que en el 2009, por encima del 55 % que se espera a nivel global según el Instituto de Estudios Avanzados sobre la Sostenibilidad de la Universidad de las Naciones Unidas (UNU-IAS) (Cerati, 2017). Los países latinoamericanos con mayor generación de desechos electrónicos son Brasil, México y Argentina. Solamente en México se generaron 998 kilotoneladas (kt) de estos residuos, es decir cada habitante generó en promedio 7 kg, en el 2016 (Baldé, Forti, Gray, Kuehr, & Stegmann , 2017).

Uno de los principales problemas de desechar este tipo de basura, es que los aparatos electrónicos contienen elementos tóxicos como el plomo, mercurio, cadmio, bario, cromo, arsénico, bifenilos, éteres, entre otros que, al no ser tratados adecuadamente, generan graves daños al medio ambiente y al ser humano (Chi, Streicher Porte, Wang, & Reuter, 2011). Es importante mencionar que el uso de materiales reciclados en lugar de materiales vírgenes genera ahorros significativos en energía y uso del agua, además de una importante disminución de la contaminación atmosférica y de los desechos mineros (Cui & Forsberg, 2003). El reciclaje de RAEE es un tema importante no solo desde el punto de tratamiento de residuos, sino también por la recuperación de materiales valiosos como el oro, plata, paladio y platino (Ongondo, Williams, & Cherrett, 2011; Chancerel, Meskers, Hagelüken, &

Rotter, 2009), además de elementos de tierras raras (REE) como el Neodimio, Europio, Terbio, Disproso e Itrio (Xiaoyue & Graedel, 2011).

Por otro lado, los avances en tecnologías limpias y amigables con el medio ambiente han revolucionado el uso de ciertos elementos para la producción de materiales avanzados que permitan mejorar la calidad de vida de los seres humanos. En el diseño y fabricación de este tipo de materiales, los elementos químicos denominados Tierras Raras han desempeñado un papel fundamental. Por eso en la actualidad no resulta extraño que una gran mayoría de los aparatos electrónicos y eléctricos que utilizamos, como televisores, equipos de sonido, lámparas fluorescentes, automóviles, pilas, imanes permanentes, catalizadores, etc., posean en su constitución por lo menos un elemento de tierra rara (Sáez Puche, Cascales, Porcher, & Maestro, 2000).

Sin embargo, el uso tan común de los elementos de tierras raras y la dificultad de su separación y purificación ha ocasionado una incertidumbre de su disposición para nuevas tecnologías (Blakely, Cooter, Khaitan, Sincer, & Williams, 2012); además, el riesgo de suministro insuficiente y la escasez de materias primas ahora es percibido por muchas empresas líderes de diferentes industrias manufactureras, en particular, la energía renovable, vehículos eléctricos y productos electrónicos de consumo (Işıldar, et al., 2018). Esto subraya la importancia de desarrollar nuevas tecnologías para la recuperación de materias primas críticas de RAEE, que se ha identificado como una dirección de investigación estratégica en la UE (Unión Europea).

Con el fin de minimizar esta situación, se ha interesado por la lixiviación de pantallas planas (LCD) provenientes de residuos electrónicos con la finalidad de recuperar su contenido de los elementos de tierras raras. La problemática radica en que, a pesar de pudieran venir en mayores concentraciones que en un mineral (particularmente, monazita), por su constitución, su lixiviación es tan difícil debido a su refractariedad.

## CAPÍTULO I. CONSIDERACIONES TEÓRICAS

En este apartado se abordarán los conceptos esenciales para el desarrollo del presente trabajo, describiendo las pantallas de cristal líquido, su estructura y funcionamiento, así como las características y usos de los elementos de tierras raras.

### 1.1 Tierras Raras

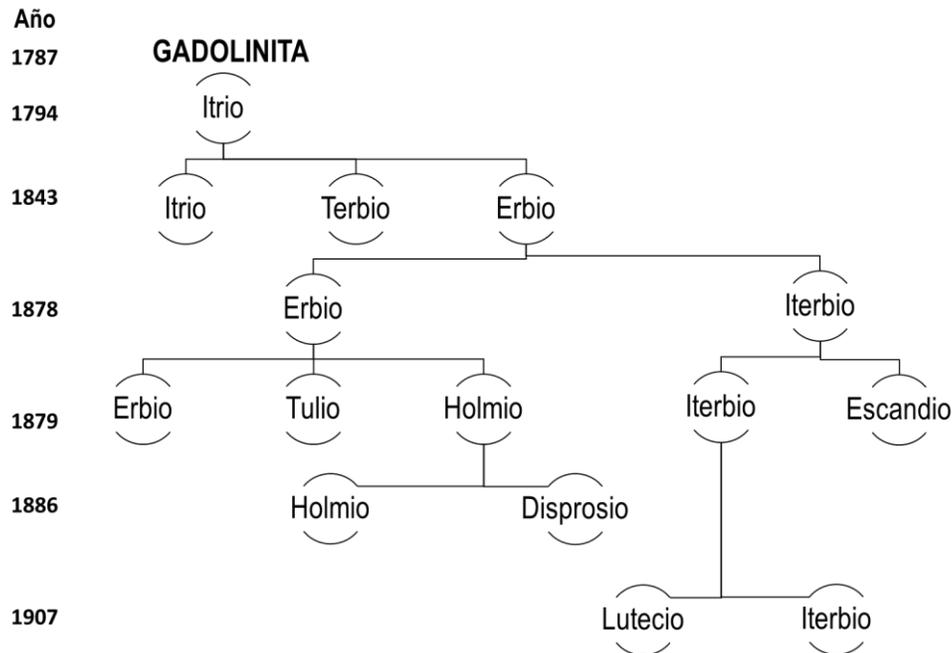
La parte "tierra" en el nombre es una denominación antigua de los óxidos. Todos son metales, blandos y de color más o menos plateado. La mayoría se oxidan con mucha facilidad. Son muy buenos conductores de la electricidad y destacan aún más por sus propiedades magnéticas; algunos son fluorescentes y fosforescentes. Mundialmente se conocen como elementos de tierras raras o metales especiales; éstos son un conjunto de 17 elementos químicos metálicos: el Escandio (Sc) (número atómico 21), el Itrio (Y) (número atómico 39) y el llamado grupo de los lantánidos –Lantano (La), Cerio (Ce), Praseodimio (Pr), Neodimio (Nd), Prometio (Pm), Samario (Sm), Europio (Eu), Gadolinio (Gd), Terbio (Tb), Disproso (Dy), Holmio (Ho), Erbio (Er), Tulio (Tm), Iterbio (Yb) y Lutecio (Lu) , cuyos números atómicos están comprendidos entre 57 y 71. Aunque el escandio y el itrio no forman parte del grupo de los lantánidos del sistema periódico, se comportan físicamente de forma muy similar a éstos (González & Hernández , 2016). Estos elementos metálicos se clasifican en dos grupos de acuerdo con sus pesos atómicos y su ubicación en la Tabla Periódica: 1) tierras raras ligeras (Escandio, Lantano, Cerio, Praseodimio, Neodimio, Prometio, Samario, Europio) y, 2) tierras raras pesadas (Gadolinio, Terbio, Disproso, Holmio, Erbio, Tulio, Iterbio, Lutecio) junto con el Itrio, que tiene una posición separada (Wang, 1999). Las Tierras Raras son elementos muy parecidos químicamente debido principalmente a su configuración electrónica, aunque sus propiedades físicas son muy diferentes. La configuración que presentan la mayoría de estos elementos es  $[Xe]6s^24f^n$  con la excepción de La, Gd y Lu cuya configuración es  $[Xe]6s^25d^14f^n$  (donde  $n=0, 7$  y  $14$  que corresponden a las configuraciones de  $f$  vacía, semillena y llena). Además, el estado de oxidación más estable es el trivalente.

Los minerales que contienen tierras raras (REE) difícilmente se encuentran en formas concentradas y a menudo se localizan juntos en los depósitos minerales. Además, presentan propiedades químicas tan similares que generan desafíos importantes en su obtención; incluso en algunos países su procesamiento es más desafiante debido a su radiotoxicidad, ya que se encuentran junto a elementos radioactivos como el uranio o torio (Tunsun, Petranikova, Gergorić, Ekberg, & Retegan, 2015).

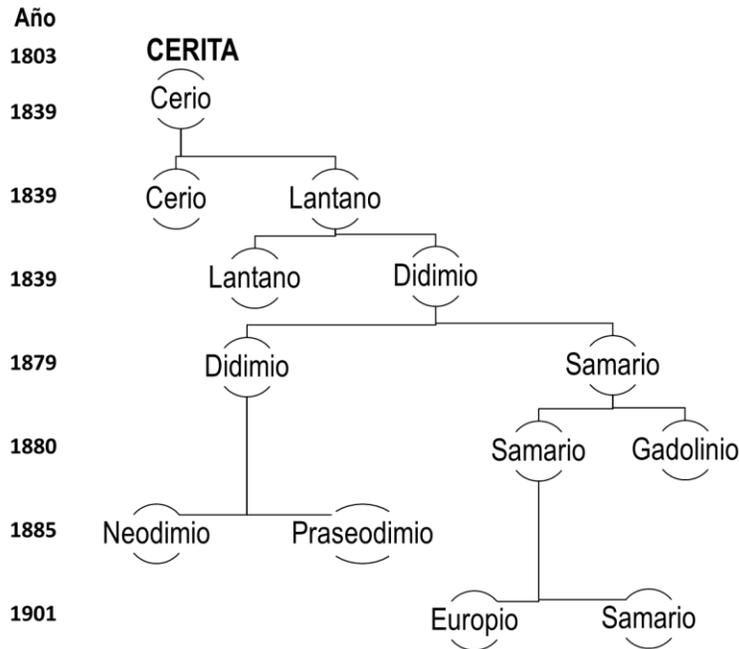
Específicamente, estas tierras se encuentran en más de 180 minerales, la mayoría de los cuales son raros, pero el contenido en ellos de estos elementos llega a ser tan alto que puede alcanzar el 60 % del mineral. Más del 95 % de REE están en tres minerales: bastnasita (70 %, principalmente como Itrio, Cerio y Lantano), monacita (55 %, principalmente como

Cerio, Lantano, Itrio y Tulio) y xenotima (42 % como óxido de Itrio) (Martínez & Del Valle, 2014).

La historia de las tierras raras comienza en 1787, en el pueblo de Ytterby Suecia, dónde Axel Arrhenius descubrió un mineral negro. Posteriormente Johan Gadolin (un químico finlandés) afirmó en 1794 que había encontrado una nueva “tierra” en esa “piedra negra” que en la actualidad se denomina Itrio. En 1804, los investigadores Klaproth, Berzelius y Hisinger encontraron otra tierra con propiedades similares a las del Itrio al que llamaron “Cerio” debido al planeta que acabada de ser descubierto. En 1883 Carl Auer von Welsbach publicó su primer trabajo sobre la separación de Gadolinita, por medio de una nueva técnica que es la cristalización fraccionada de las sales de amonio en concentrados de ácido nítrico, con lo que obtuvo una fracción verde de Didimio que llamó Praseodimio y una fracción rosa que denominó Neodimio. Posteriormente, con el descubrimiento de la luminiscencia color roja intensa del Europio que se utilizó para la televisión a color, se inició el proceso de crecimiento de la industria de estos metales en Estados Unidos (Martínez & Del Valle, 2014). En la Figura 1 y 2 se muestra la cronología de descubrimiento y el camino de separación de las diferentes tierras raras, como las llamadas ítricas o pesadas a excepción del escandio y del itrio, y las céricas, también conocidas como ligeras (Prego Reboredo, 2019).



**Figura 1.** Cronología del descubrimiento y camino seguido en la separación de elementos de tierras raras (ítricas). En cada paso uno de los elementos aislados mantuvo la denominación original.



**Figura 2.** Cronología del descubrimiento y camino seguido en la separación de elementos de tierras raras (céricas). En cada paso uno de los elementos aislados mantuvo la denominación original, excepto el Didimio.

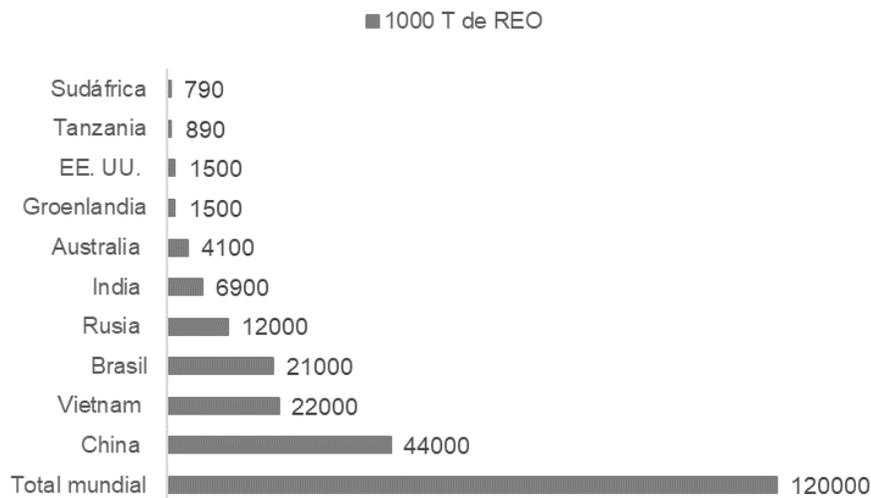
### 1.1.1 Recursos y Aplicaciones de las Tierras Raras.

Los elementos de tierras raras han alcanzado un papel principal en el desarrollo de energías renovables o “tecnologías verdes”, como para motores eléctricos, baterías, refrigeradores magnéticos, bombillas de bajo consumo, catalizadores, energía solar, televisores de bajo consumo de energía eléctrica, láseres, numerosos dispositivos médicos entre muchas otras más (MTL Index, 2018). En la Tabla 1 se presentan los principales usos, productos y aplicaciones de las tierras raras.

Así mismo los elementos de tierras raras son considerados como elementos críticos en diferentes países, principalmente por su relevancia económica y riesgo en el suministro, además, de que proporcionan valores significativos a la seguridad de un país, a la producción de energía, a la protección ambiental y al crecimiento económico. En Estados Unidos de América, el suministro de tierras raras, depende únicamente de la importación, ya que por cuestiones ambientales y falta de competitividad la producción se detuvo (Huang & Fan, 2018). En la actualidad la mayor parte de la producción de estos elementos se centra en la región de China y son utilizadas para la producción de diferentes tecnologías, pero es importante agregar que actualmente China tiene un monopolio de tierras raras que le permite mantener bajo control sectores enteros de fabricación y tecnología a nivel global, en la Figura 3 se observa el total de toneladas métricas con las que cuentan los países productores de óxidos de tierras raras (REO) hasta el año 2020.

**Tabla 1.** Principales usos de las tierras raras (Martínez & Del Valle, 2014).

Tierras raras ligeras	Principales usos
Escandio	Luces de estadios deportivos, craqueo del petróleo como trazador, televisores a color
Lantano	Motores híbridos, baterías híbridas, aleaciones metálicas, vidrios ópticos
Cerio	Catalizadores de automóviles, refinerías de petróleo, aleaciones metálicas, motores híbridos y baterías híbridas
Praseodimio	Imanes, motores híbridos, baterías híbridas, discos duros de computadora, teléfonos móviles, cámaras, reflectores, piezas de aviones
Prometio	Unidades portátiles de rayos X
Neodimio	Imanes de alta fuerza, catalizadores de automóviles, refinerías de petróleo, discos duros de computadora y laptops, teléfonos móviles, auriculares, cámaras, motores híbridos, baterías híbridas
Samario	Imanes
Europio	Color rojo para pantallas LCD, de computadora y fibra óptica
Tierras raras pesadas	Principales usos
Gadolinio	Imanes
Disprosio	Imanes permanentes, motores híbridos, baterías híbridas, discos duros de ordenador, teléfonos móviles y cámaras
Terbio	Fósforos, imanes permanentes, discos duros de computadora, teléfonos móviles, pantallas LCD y cámaras
Erbio	Fósforos
Itrio	Color rojo en pantallas LCD, lámparas fluorescentes, cerámica, aleaciones metálicas, fibra óptica
Holmio	Coloración de vidrio, láser
Tulio	Instrumentos médicos como rayos X
Lutecio	Catalizadores en la refinación de petróleo
Yterbio	Láser y aleaciones de acero



**Figura 3.** Reservas de tierras raras a nivel mundial, a partir del 2020, por país (Garside, 2021).

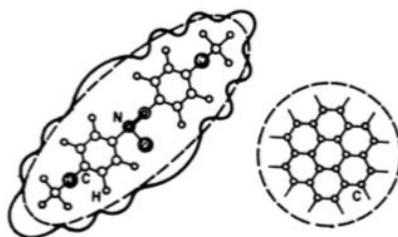
Sin embargo, las tierras raras pueden recuperarse de recursos secundarios como los son los residuos de aparatos electrónicos y eléctricos, por medios hidrometalúrgicos que permiten un aprovechamiento sostenible con baja generación de desechos, pocas emisiones contaminantes, bajo consumo de energía, económicamente factible y amigable con el medio ambiente, no obstante en la actualidad es necesario desarrollar o en su caso profundizar en las tecnologías del reciclaje sostenible de las tierras raras para lograr el objetivo de recuperación de los elementos críticos y más aun de la generación de cero residuos al medio ambiente (Jyothi, et al., 2020).

## 1.2 Cristal Líquido (LC)

George Heilmeyer, en 1964, descubrió las sustancias conocidas como cristales líquidos cuyas propiedades se encuentran entre las de los sólidos y los líquidos, es decir que pueden fluir y mantener sus moléculas ordenadas permitiendo o no el paso de la luz al encender o apagar un campo eléctrico (Garritz & Chamizo, 1998).

Los cristales líquidos más habituales son los termotrópicos, donde la transición de un estado cristalino a uno amorfo, y viceversa, se produce mediante procesos térmicos (Martín Badosa, Vallmitjana Rico, & Carnicer González, 1998).

Las moléculas del cristal líquido suelen tener por lo general forma de barra aplanada o de disco; los átomos que la componen se sitúan a lo largo del eje de la molécula (“barras”) o en el plano definido por la misma (“discos”) (Figura 4). Estas propiedades tienen una gran importancia en el comportamiento del cristal líquido.



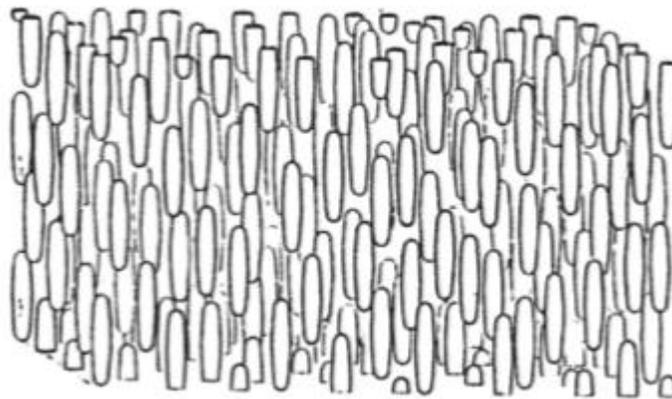
**Figura 4.** Distribución atómica en moléculas de cristal líquido (Waelder, 2003).

Las moléculas de un cristal líquido (LC) están orientadas a lo largo de un mismo eje o director, donde el nivel de orden y posicionamiento de las mismas determina la fase del LC. Cuanto mayor sea el alineamiento con el director, más anisotrópico será el material, y cuanto menos alineamiento exista, más isotrópico será, siendo en su extremo un líquido (Waelder, 2003).

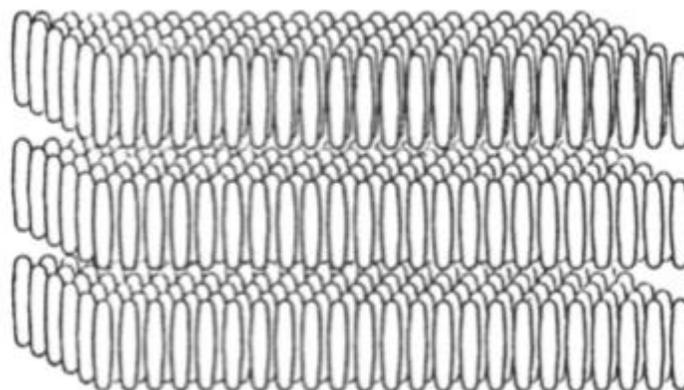
En función de su ordenamiento existen diferentes tipos de LC, los cuales se presentan a continuación:

Nemáticos: esta fase se caracteriza por mostrar un orden en la orientación de sus moléculas, éstas se colocan juntas, pero de manera alternada y debido a que las moléculas son polares, se pueden reorientar si se aplica un campo eléctrico (ver Figura 5) (Ebbing & Gammon, 2010).

Esméctico: esta fase presenta mayor ordenamiento en sus moléculas que la fase nemática; se ordenan en capas planas y paralelas entre sí como se observa en la Figura 6, a la manera de “pisos”. Como en el caso anterior, una molécula puede girar en torno al eje común, pero no puede salir de la capa en la que está; sin embargo, las capas se deslizan una sobre otra, lo que le da a este material su aspecto líquido (Waelder, 2003).



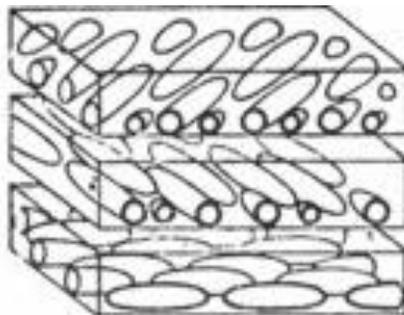
**Figura 5.** Disposición de las moléculas en una fase nemática (Waelder, 2003)



**Figura 6.** Disposición de las moléculas en una fase esméctica (Waelder, 2003)

Colestérico: Los LC colestéricos presentan ordenación por capas al igual que en caso anterior, aunque con una diferencia fundamental: los ejes moleculares se orientan paralelamente al plano de la capa. De esta manera, cada capa presenta una orientación longitudinal de sus moléculas (Waelder, 2003). En este caso las capas adyacentes tienen

moléculas en ángulos diferentes y por lo tanto el cristal tiene un arreglo de moléculas helicoidal como lo muestra la Figura 7 (Atkins & Jones, 2016).



**Figura 7.** Disposición de las moléculas en una fase colestérica (López Luna & Gil de Castro, s.f.)

La tecnología de cristal líquido ha tenido una importancia grande en muchas áreas de la ciencia y la ingeniería. Las aplicaciones prácticas se deben a sus singulares propiedades ópticas. Según en la forma que estén pueden interaccionar (absorción/dispersión) o no (transparentes) con la luz y cambian con la temperatura y con la presencia de campos eléctricos ya que provoca una reordenación estructural. De esta propiedad se hace uso en las 'pantallas' de los relojes y otros dispositivos digitales. El potencial necesario para esta reordenación es muy pequeño, por lo que el consumo energético es muy bajo (López Luna & Gil de Castro, s.f.).

En la actualidad se siguen mejorando las propiedades de los cristales líquidos, por ejemplo Weiss S.M. y colaboradores (2007) han estudiado el dopaje de cristales líquidos con erbio (Er) con la finalidad de mejorar la luminiscencia de los mismos, otros estudios han dopado los cristales líquidos con diferentes elementos de tierras raras (Lantánidos) demostrando que esta combinación permite optimizar de forma independiente la luminiscencia y las propiedades mesomórficas de la mezcla de cristal líquido (Binnemans & Moors, 2002).

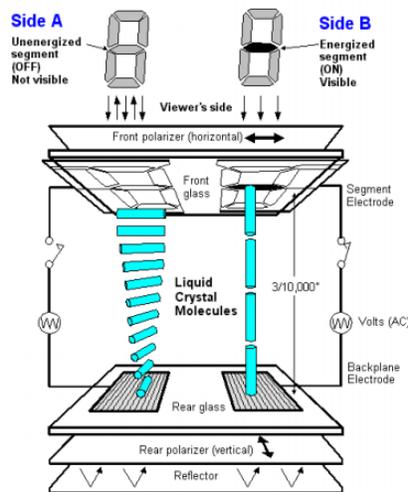
### **1.3 Pantallas de Cristal Líquido (LCD)**

El descubrimiento de los cristales líquidos permitió la construcción de las modernas pantallas de cristales líquidos o LCD (por sus siglas en inglés Liquid Crystal Display) que se encuentran presentes en nuestra vida cotidiana, por ejemplo, en calculadoras portátiles, relojes de pulsera, computadoras, teléfonos inteligentes y pantallas, por mencionar algunos (Velázquez Olivera, 2016).

La tecnología LCD es, hoy en día, una de las más pujantes y que más rápidamente evoluciona, mejorándose continuamente. La pieza clave en esta tecnología, la que permite la existencia de la misma, son los cristales líquidos y en particular, la fase nemática, que al ser más “desordenada” es la que permite una mayor manipulación del eje óptico. El funcionamiento general de una pantalla LCD está formado por cinco filtros, de los cuales

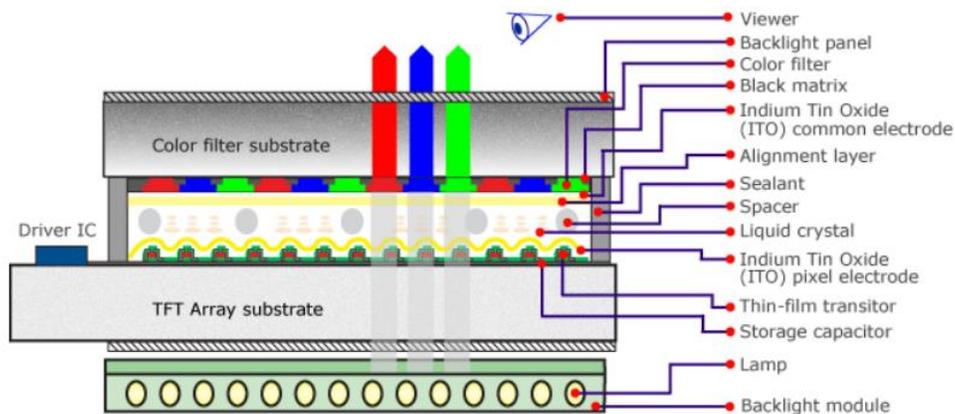
dos son filtros polarizados con filas de cristales líquidos alineados perpendicularmente entre sí, de forma que de aplicar o no corriente eléctrica a los filtros, se consigue que la luz pase o no pase a través de ellos. Los otros tres filtros (RGB) se utilizan para la obtención de la gama de colores que se obtiene al variar el voltaje, lo que produce distintos brillos intermedios. Estas pantallas pueden ser del tipo DSTN (de matriz pasiva) o TFT (de matriz activa) (Martín Márquez, Oliva Haba & Manjavacas Zarco, 2010).

En las matrices pasivas la luz ambiente que ilumina la pantalla puede ser reflejada por un espejo (reflector) del fondo de la pantalla o bien puede ser bloqueada en una cierta área que se verá oscura en la pantalla. Cuando se aplica tensión a un segmento de un electrodo transparente de la superficie frontal se impide la rotación de la luz, que es bloqueada por el polarizador posterior y no llega al espejo como puede observarse en la Figura 8.



**Figura 8.** Estructura de una matriz pasiva de cristal líquido (Prat Viñas)

Sin embargo, las matrices pasivas LCD no son adecuadas para controlar los píxeles de una pantalla de televisión. Tienen un tiempo de retraso elevado que dificulta la visualización de movimientos rápidos. En estas aplicaciones se usan matrices activas LCD. Dichas matrices activas controlan cada pixel de la pantalla a través de un transistor y un condensador. Cada pixel de color está formado por tres subpíxeles (R, G, B). La combinación de estos tres colores primarios proporciona el color del pixel. Una lámpara posterior seguida de un difusor para uniformizar la iluminación genera la luz que será enviada hacia fuera atravesando las diferentes capas de la pantalla. Esta luz pasa por un primer polarizador (horizontal), luego atraviesa el cristal (que tiene microsurcos horizontales para ordenar las moléculas de LC) y que contiene los TFT y los electrodos transparentes de ITO de cada pixel. Luego, viene la capa de cristal líquido y a continuación el otro cristal (con microsurcos verticales) y el filtro de color, y finalmente el segundo polarizador (ver Figura 9) (Prat Viñas).



**Figura 9.** Estructura de una pantalla LCD de matriz activa (Prat Viñas)

### 1.4 Métodos de Obtención de Elementos de Tierras Raras

Después de la extracción de los minerales de REE de la litósfera, se realizan trituración, molienda, flotación y prensado de filtros para producir un concentrado mixto de tierras raras. Posteriormente, se separan entre sí en compuestos individuales (óxidos, cloruro, fluoruros, etc.), convirtiendo los compuestos en metales puros o en aleaciones (productos intermedios) que a continuación pasaran a tener un uso final (imanes, lámparas, dispositivos electrónicos, etc.). Cuando todos los productos que contienen REE como televisores de pantallas planas, teléfonos inteligentes, cámaras digitales, etc., pasan al final de su vida útil, existe un desperdicio de la cantidad de estos elementos que fue empleada para su manufactura, a menos que ocurra el reciclaje y la recuperación de los mismos para una nueva aplicación (London, Goode, Moldoveanu & Rayat, 2013).

Con información obtenida de los principales países exportadores de tierras raras (Estados Unidos y China), se infiere que en las actividades de extracción, separación, fabricación, manufactura y gestión de residuos ocurre una importante pérdida de elementos de REE, y que a consecuencia es necesario realizar mejoras en el reciclaje y recuperación de dichos elementos para asegurar su disponibilidad a largo plazo (Xiaoyue & Graedel, 2011).

La recuperación de los elementos de REE puede realizarse utilizando procesos hidro, piro, o electrometalúrgicos. Sin embargo, el proceso pirometalúrgico no siempre es el adecuado para la recuperación de minerales de baja ley debido a su alto requerimiento de energía; además, en la mayoría de los productos obtenidos se requiere un proceso adicional para producir metales puros de tierras raras. Por otra parte, existen ventajas asociadas a los procesos electroquímicos, las cuales incluyen alta estabilidad química, alta conductividad, elevadas velocidades de reacción, amplio rango de temperatura y baja presión de vapor. Sin embargo, en los métodos hidrometalúrgicos se tienen claras ventajas en la separación de elementos de REE ya que puede aplicarse tanto a la extracción de REE a partir de

minerales, como a partir de desechos. Una de las ventajas es que pueden manejar flujos menores y más complejos (muchos contaminantes), dando como resultado un producto de alta pureza. En comparación con la pirometalurgia, la lixiviación es más fácil de realizar y tiene la ventaja de emitir menos gases contaminantes (Tunsun et al., 2015), pero sobre todo en la separación individual de los elementos de tierras raras utilizando principalmente la transferencia de metales a partir de la matriz sólida a una fase acuosa (lixiviación) y la separación de los iones de REE por extracción por solventes (líquido-líquido) primero de los elementos no deseados y posteriormente la purificación de cada elemento de tierra rara (Alvarado Hernández, Lapidus & González, 2019; Jyothi et al., 2020), esta última etapa es la más costosa y complicada principalmente por la similitud química de los REE y debido a esto es que se necesita una lixiviación ácida para solubilizar los elementos de tierras raras utilizando principalmente ácidos inorgánicos, como ácido nítrico, ácido sulfúrico o ácido clorhídrico en concentraciones superiores al 0.5M pero con tiempos de reacción por encima de las 24 horas, también es posible disminuir el tiempo de lixiviación al aumentar la concentración del ácido, no obstante en ambos casos se emplea o una gran cantidad de energía o de reactivos peligrosos y de alto grado de contaminación (Tunsun et al., 2015).

Posterior al proceso de lixiviación se puede proceder a la precipitación de REE, aunque se ha demostrado que la recuperación de las tierras raras utilizando este método es dependiente de la naturaleza del lixiviado, pues la presencia de impurezas en la solución puede conducir a un producto de baja pureza debido a la coprecipitación de los elementos que no son de interés (Avdibegović et al., 2018); el reactivo más utilizados para llevar a cabo la precipitación de REE es el ácido oxálico (Zhang, Noble, Ji & Li, 2020).

#### **1.4.1 Lixiviación**

Cuando los materiales sólidos entran en contacto con un líquido, algunos constituyentes se disolverán en mayor o menor medida. El grado de disolución de los constituyentes individuales en el líquido en contacto conduce a una composición de lixiviado o extracto que es de interés para diferentes propósitos. La lixiviación de materiales puede ocurrir tanto de manera natural, por la exposición de materiales a condiciones ambientales, como en el laboratorio y la industria durante pruebas de columna o de lixiviación.

Hay una serie de factores que pueden influir en la velocidad a la que los constituyentes se disuelven del material de partida; éstos pueden ser físicos, químicos o biológicos. Los más comunes de éstos se mencionan a continuación:

Factores Físicos:

- Tamaño de partícula, que en parte está relacionada con la superficie expuesta a la lixiviación.
- Homogeneidad de la matriz sólida, en términos de fase del mineral.

- Velocidad agitación de la solución lixiviante.
- Temperatura.
- Porosidad de la matriz sólida.
- Permeabilidad de la matriz.

Factores químicos:

- Equilibrio y cinética de la reacción.
- Potencial de lixiviación de los constituyentes.
- pH del sistema o el impuesto por el entorno, en el control de la solubilidad de fases químicas específicas.
- Formación de complejos con compuestos orgánicos o inorgánicos.
- Condición redox del material, o la impuesta por el entorno, en la solubilidad cambiante de los constituyentes.

Los factores biológicos:

- Capacidad de afectar el pH.
- Potencial redox.
- Complejación con materia orgánica (Heasman, van der Sloot, & Quevauviller, 1997).

### ***Lixiviación de materiales refractarios***

Los materiales refractarios tienen alta estabilidad mecánica y son resistentes al ataque químico. La refractariedad puede tener su origen en fenómenos de distinta naturaleza, puede tratarse de una refractariedad física, en la que el metal está ocluido en una matriz y la disolución lixiviante no puede acceder a él, también puede ser una refractariedad química, debida a la presencia de especies que se combinan y consumen el agente lixiviante necesario para complejar el metal, o ser de un fenómeno electroquímico en el que el metal se pasiva y, en consecuencia, no se disuelve. Lo anterior puede deberse también a la presencia de especies carbonáceas que adsorben el complejo del metal con el agente lixiviante.

En todos los casos, estos materiales deben ser tratados previamente, ya sea para liberar el metal valioso encapsulado y permitir así su contacto con la disolución lixiviante, o para destruir las especies que impiden que tenga lugar la reacción de lixiviación y la existencia del complejo en disolución (Iglesias, Carranza & Palencia, 1998).

Las técnicas comúnmente usadas para el beneficio de minerales refractarios como la amalgamación con mercurio y posterior tratamiento con cianuro presentan bajo rendimiento en la recuperación de oro, por ejemplo, y en raras ocasiones consideran la

mineralogía de la mena para la modificación in situ de las soluciones. Por lo tanto, una gran variedad de métodos no convencionales ha sido desarrollada para superar las barreras que la refractariedad impone a la recuperación de metales. Para esto, las alternativas planteadas comúnmente son la pre-aireación, tostación, oxidación química, oxidación a alta presión y oxidación bacteriana con *Acidithiobacillus ferrooxidans* y *thiooxidans*. Actualmente se ha utilizado la lixiviación con soluciones de tiosulfato de cobre, amoniaco y EDTA para los metales preciosos (Ospina Correa et al., 2016).

### ***Lixiviación de óxidos de REE***

Los REE, en la mena mineral, están presentes como óxidos o fosfatos, y se caracterizan por su estabilidad y fuerte afinidad. Una vez incrementada la ley de los REE en el mineral, mediante la concentración gravimétrica, la disolución de estos puede realizarse por medio ácido con el objeto de recuperar dichos elementos. Estudios anteriores avalan el uso de HCl para la lixiviación de estos elementos, debido a que se consiguen mayores recuperaciones. Considerando que la matriz de la mena está compuesta mayoritariamente por hierro y que es interferente en los procesos posteriores, este es eliminado de las soluciones mediante precipitación (pH 3.5-4.5) (Orrego, Mahú, Vega & Molina, 2017)

Diferentes ácidos orgánicos y minerales se han estudiado para la disolución de REE a partir de minerales como la bauxita (HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>, CH<sub>3</sub>COOH, CH<sub>3</sub>SO<sub>3</sub>H y ácido cítrico), obteniendo como resultado que la extracción más cuantitativa de REE a través de la lixiviación ha sido con ácidos minerales. Por ejemplo, en el caso del ácido cítrico, se obtienen recuperaciones similares, pero a temperaturas por encima de los 90°C (Borra, Pontikes, Binnemans & Van Gerven, 2015).

En cuanto a la recuperación por lixiviación de elementos de tierras raras a partir de desechos de aparatos electrónicos y eléctricos, se han estudiado varios parámetros de proceso como son: tamaño de partícula, tipo y concentración del lixivante, temperatura, pH, relación sólido-líquido, agitación y potencial redox. En algunos casos la adición de reactivos oxidantes o reductores también puede mejorar la eficiencia de la lixiviación (Sethurajan et al., 2019), todo esto con la finalidad de utilizar los residuos de aparatos electrónicos y eléctricos como alternativa para las materias primas críticas tales como los elementos de tierras raras.

### **1.4.2 Sonoquímica**

La sonoquímica es la aplicación de los ultrasonidos en reacciones y procesos químicos que, a diferencia de las fuentes de energía convencionales (calor, luz o radiación) ésta mejora la duración, la presión y la energía por molécula en una reacción química, al utilizar frecuencias más altas que el rango audible para los humanos (1-16 kHz y en algunos casos se han utilizados frecuencias en el rango de GHz), además de que las ondas sonoras viajan a través de la materia implicando ciclos de expansión y compresión que viajan a través de

un medio, básicamente la expansión logra separar las moléculas y la compresión las vuelve a unir (Luque-García & Luque de Castro, 2003), es decir se crea una cavitación acústica que es la formación, el crecimiento y el colapso implosivo de burbujas en un líquido, lo cual sirve como medio para concentrar la energía difusa del sonido, además de que el colapso de las burbujas produce un calentamiento local intenso alrededor de 5000°C, presiones altas (500 atmósferas) y tiempos de vida muy cortos con velocidades de calentamiento y enfriamiento superiores a  $10^9 \text{K s}^{-1}$ . Para la perspectiva, dentro del líquido irradiado por un aparato de ultrasonido de mesa, de bajo costo, se puede crear la temperatura de la superficie solar, la presión de las zanjas oceánicas profundas y la velocidad de enfriamiento del metal fundido salpicado sobre una superficie enfriada con helio líquido (K. M. & K. L. , 2001).

Los fenómenos relacionados ocurren con la cavitación en los sistemas líquido-sólido. Cerca de una superficie sólida extendida, el colapso de la cavidad es no esférico e impulsa chorros de líquido a alta velocidad hacia la superficie. Este proceso puede producir superficies recién expuestas, altamente calentadas. En contraste, durante la irradiación ultrasónica de suspensiones de polvo líquido, la cavitación y las ondas de choque que crea pueden acelerar las partículas sólidas a altas velocidades. Las colisiones entre partículas resultantes son capaces de inducir cambios dramáticos en la morfología de la superficie, la composición y la reactividad (Suslick K. , 1990; Suslick & Price, 1999).

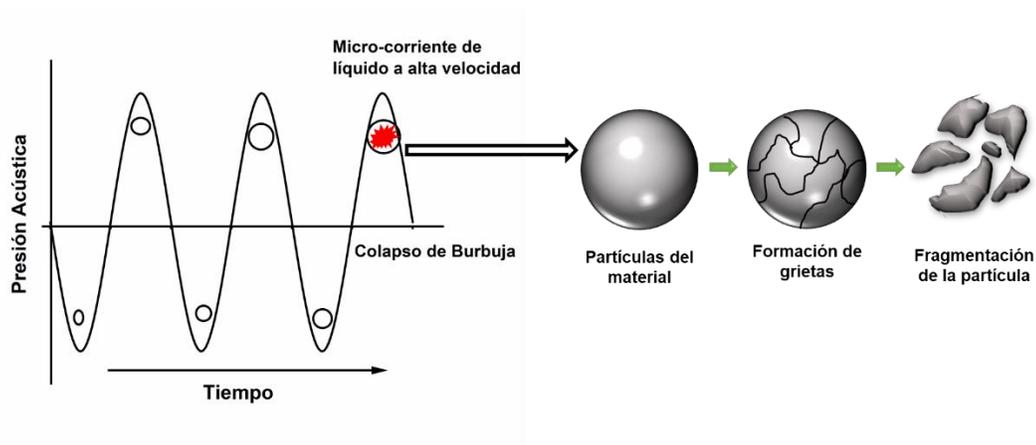
Además, la cavitación acústica proporciona una interacción única entre la materia y la energía; las altas temperaturas y presiones producidas, conducen a la disociación homolítica de los enlaces de las moléculas de agua, generando radicales  $H \cdot$  y  $OH \cdot$ , que al combinarse forman  $H_2O_2$ , como se muestra en las siguientes ecuaciones (Luque-García & Luque de Castro, 2003; Palomino Resendiz, Bolarín Miró, & Sánchez De Jesús, 2017):



Al tener la presencia de  $H_2$  y  $H_2O_2$  se generan efectos físicos y químicos, pues éstos actúan como agentes reductores fuertes que pudieran mejorar las condiciones de lixiviación de los metales, en especial de los elementos de tierras raras.

Así mismo, cuando la cavitación ocurre en un líquido cerca de una superficie sólida, la dinámica del colapso de la cavidad cambia drásticamente (ver Figura 10), pues cerca de un sólido el colapso de la cavidad es asimétrico y produce chorros de líquido a alta velocidad, entonces la energía potencial de la burbuja expandida se transforma en energía cinética en un chorro de líquido que se mueve a través del interior de la burbuja y penetra la pared

opuesta de la burbuja a velocidades cercanas a los  $400 \text{ km h}^{-1}$ , dando como resultado superficies altamente reactivas logrando facilitar y acelerar operaciones como la extracción de compuestos orgánicos e inorgánicos entre otras (Luque-García & Luque de Castro, 2003).



**Figura 10.** Representación gráfica del mecanismo de la lixiviación asistida con ultrasonido (Behera, Mohapatra, Das & Parhi, 2020).

Es así, que la lixiviación asistida con ultrasonido es una forma eficaz de extraer diferentes elementos de diferentes muestras, pues las altas temperaturas (que aumentan la solubilidad y difusividad) y presiones (que favorecen la penetración y el transporte) en la interface entre una solución acuosa y una matriz sólida que han sido sometidas a energía ultrasónica, combinada con la energía oxidativa los radicales ( $\text{H}^\cdot$  y  $\text{OH}^\cdot$ ) creados durante la sonolisis dan como resultado un alto poder de extracción (Luque-García & Luque de Castro, 2003).

## **CAPÍTULO II. ANTECEDENTES**

En este capítulo se presenta la revisión bibliográfica que ha sido considerada como base de este trabajo de investigación. Se incluyen temas relacionados con la importancia actual del uso de las tierras raras en las tecnologías limpias y amigables con el medio ambiente (principalmente pantallas LCD de televisores, celulares, tabletas, etc.), así como el desabasto a nivel mundial de estos elementos, lo que ocasiona un aumento considerable en el precio de esta materia prima. De igual manera se mencionan algunos de los métodos más eficientes en la recuperación de elementos de tierras raras a partir de desechos electrónicos.

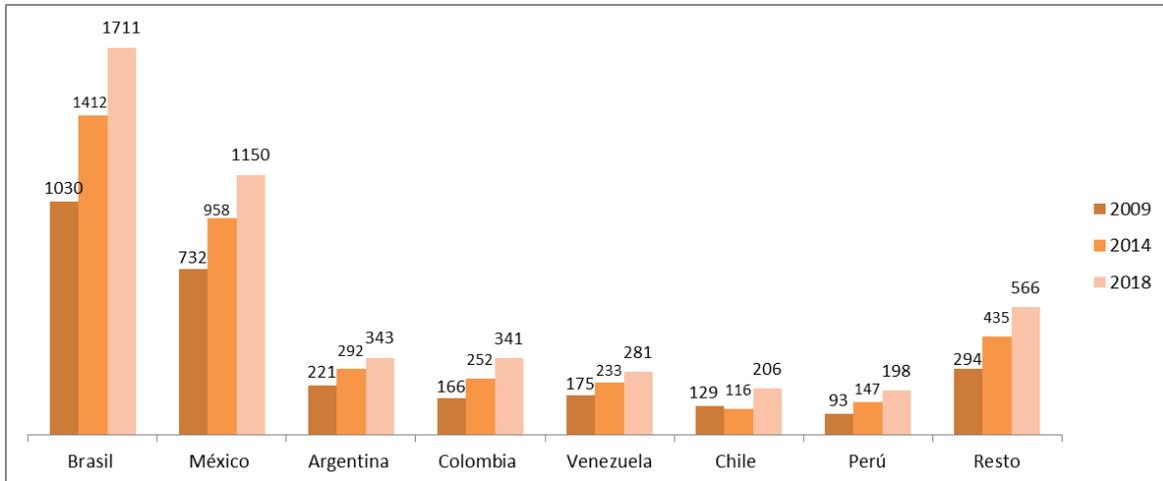
### **2.1 Reciclaje de Aparatos Eléctricos y Electrónicos (RAEE)**

Los equipos electrónicos y eléctricos contienen más de 1000 sustancias diferentes, incluidos los metales. Durante el reciclaje informal de desechos electrónicos, algunas de estas sustancias, como los metales, se liberan al medio ambiente y causan contaminación ambiental. En este sentido Ohajinwa, van Bodegom, Vijvera & Peijnenburg (2018), demostraron que las concentraciones de metales en los sitios de reciclaje informal exceden de 100 a 1000 veces más las concentraciones de control, manifestando la necesidad urgente de desarrollar estrategias efectivas para fortalecer el reciclaje formal de RAEE.

Actualmente se estima que la producción de RAEE, a nivel mundial, es de 20 a 50 millones de toneladas anuales y sólo del 15% al 20% es reciclado. Aunque el reciclaje de estos desechos puede suministrar grandes cantidades de materias primas, el reciclaje informal, la mayor parte del tiempo, crea problemas ambientales duraderos al aumentar la concentración de contaminantes en el suelo, aire, plantas, agua y sedimentos de las áreas circundantes (Tzoraki & Lasithiotakis, 2018).

Según datos de la ONU, aunque la generación de desechos electrónicos, a nivel mundial, ha aumentado cada año y a pesar de que su reciclaje formal puede ser muy beneficioso en la recuperación de metales de interés y en la disminución de la contaminación ambiental, sólo se recicla aproximadamente el 20% de la basura generada. Sin embargo, la ONU ha destacado que cada vez más países están adoptando legislación al respecto (United Nations Environment Programme, 2015).

En el 2018, América se convirtió en el segundo continente con mayor generación de RAEE (11.7 Mt). No obstante, aun con esta problemática, existe un bajo índice de recolección y reciclaje formal (United Nations Environment Programme, 2018). A continuación, se muestran los principales países de América Latina que contribuyen a la generación de RAEE (ver Figura 11).



**Figura 11.** E-waste generado en los principales países de LATAM (kt) (Magalini, Kuehr & Baldé, 2015)

En México, existen cerca de 100 empresas que desensamblan aparatos electrónicos para recuperar metales preciosos como oro, cobre, estaño y paladio; entre las que destacan AER Worldwide, Corporación de valores reciclados, GFM Electronics, Recicladora Electrónica, Mundo Rojo y REMSA, por destacar algunas; esta última es una planta de reciclaje de aparatos electrónicos, cuyo objetivo es obtener plástico, vidrio y tarjetas electrónicas para que se vuelvan a integrar como materias primas a una cadena productiva (Pérez López, 2013). Otra empresa dedicada a la recuperación de aparatos electrónicos es ProAmbi, que emplea métodos pirometalúrgicos (calcinación) e hidrometalúrgicos (cianuración y agua regia); sin embargo, dichos métodos son de costos elevado y generan una gran cantidad de contaminantes (Galicia Villanueva, Martínez Villegas & Villalobos Gutiérrez, 2017). En nuestro país sólo se recicla el 9.6% del total de residuos generados, y de este porcentaje únicamente el 5.1% corresponden a aparatos eléctricos y electrónicos. Esta cifra resulta demasiado baja cuando se compara con países pertenecientes a organizaciones como la OCDE (Organización para la Cooperación y Desarrollo Económico) que en promedio reciclan alrededor del 24 % del total de sus residuos; algunos países como Alemania y Corea del Sur reciclan cerca del 50% (SEMARNAT, 2015).

Es así que algunos investigadores han desarrollado estrategias que permitan una mejor disposición de esta basura eléctrica y electrónica, cómo por ejemplo un sistema ciber-físico que permite tener la información sobre los RAEE para conocer qué procesos se deben seguir con cada tipo de RAEE con respecto a lo ya publicado en dicho tema (Sharpe, Goodall, Neal, Conway & West, 2018). Sin embargo, estos métodos solo son útiles para determinar la disposición de la basura electrónica y se necesitarían instalaciones muy equipadas para lograr una disposición adecuada de todos los residuos.

Japón ha calculado que ha acumulado tres veces más oro, plata e indio en sus residuos, debido a su alta rotación de productos electrónicos, que el que utiliza el mundo en un año

(Jung & Osako, 2009), sin mencionar todos los demás componentes y elementos que pueden reciclarse de dichos aparatos electrónicos como las tierras raras, ya que los suministros tradicionales de estos elementos se están agotando. Por otro lado, hay poco o ningún reciclaje de los elementos que se encuentran disponibles en aparatos electrónicos como los teléfonos móviles, televisores y computadoras que, al final de su vida útil, terminan en vertederos o se incineran (Hurst, 2010).

## **2.2 Tierras raras en pantallas LCD**

En los últimos 20 años, las pantallas LCD han remplazado a las pantallas de rayos catódicos (CRT), principalmente en televisores, monitores y computadoras portátiles (Salhofer, Spitzbart & Maurer, 2011), especialmente por la necesidad de mejorar el brillo, el contraste, la pureza del color y la resolución, y al mismo tiempo reducir los costos, el peso, el volumen del televisor y el consumo de energía eléctrica, estas mejoras son posibles al utilizar, entre otros elementos, las tierras raras que tiene la capacidad para emitir luz roja, verde y azul (Ballato, Lewis & Holloway, 1999), aunque es importante resaltar que la cantidad de tierras raras que pueden recuperarse de los televisores y aparatos portátiles con pantallas de cristal líquido (LCD) es baja entre 0.13 y 8.1 mg por equipo (Tunsun, Petranikova, Gergorić, Ekberg & Retegan, 2015).

Las pantallas LCD y las lámparas fluorescentes en desuso se consideran una fuente rica de REE como el Europio (Eu), el Terbio (Tb) y el Itrio (Y), lo que plantea un gran interés de investigación y un gran desafío (Binnemans et al., 2013). En este sentido Ruiz Mercado (2017) propuso un proceso químico para el reciclaje de Ce, Eu e Y a partir de los diodos emisores de luz (LED) que se encuentran en los televisores LCD, proporcionando un modelo de proceso para su reciclaje, que es un primer paso esencial hacia un análisis de sostenibilidad, con implicaciones sociales, económicas y ambientales. Todo esto por medio de una metodología en una herramienta de software en línea llamada GREENSCOPE, que logra incorporar procesos que han sido reportados para el reciclaje de tierras raras a partir de pantallas planas, utilizando HCl, HNO<sub>3</sub>, H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> principalmente. Es importante resaltar que el uso de éstos ácidos es perjudicial al medio ambiente, por lo que es necesario implementar nuevas técnicas para la recuperación de REE.

Algunos investigadores han reportado el dopaje de cristales líquidos con Europio (Eu<sup>3+</sup>) y con Erblio (Er<sup>3+</sup>) para obtener matrices de LC que puedan emitir con mejor brillo los colores azul, verde y rojo, mejorando también la eficiencia energética de los mismos (Binnemans & Moors, 2002; Weiss, Zhang, Fauchet, Seregin & Coffey, 2007). Con el mismo objetivo, en las pantallas LCD, se ha utilizado óxido de zirconio (ZrO) o seleniuro de zinc (ZnSe) dopado con algún elemento de REE para su uso como películas delgadas en estos dispositivos (Lima, Sigoli, Davolos & Jafellici, 2002). En 2003 Kris Driesen y Koen Binnemans demostraron que

es posible mejorar la luminiscencia y la intensidad de los colores en las pantallas LCD al dopar películas de cristales líquidos dispersos de vidrio (GDLC) con Europio (III).

De igual manera, se ha reportado el dopaje de vidrios de telurito de bario con iones de tierras raras:  $\text{Eu}^{3+}$ ,  $\text{Dy}^{3+}$ ,  $\text{Er}^{3+}$  y  $\text{Nd}^{3+}$ , logrando mejorar significativamente las propiedades luminiscentes de los mismos (Kaur, Khanna & Aleksandrov, 2017; Yu et al., 2017).

Con lo mencionado anteriormente, la recuperación de elementos de tierras raras a partir de pantallas LCD es una opción viable para disminuir la problemática de suministro de las mismas, en la aplicación de nuevas tecnologías y para disminuir los efectos contaminantes de los RAEE.

### **2.3 Recuperación de Tierras Raras**

Se han logrado recuperar elementos de tierras raras por medio de diversos procesos de lixiviación a partir de pantallas LCD, de lámparas fluorescentes, de baterías gastadas, entre otros aparatos eléctricos y electrónicos, de los cuales se mencionan a continuación los más relevantes para este tema de investigación.

La recuperación de elementos de tierras raras a partir de residuos de aparatos electrónicos y eléctricos ha sido una tendencia en los últimos años; por ejemplo, Shimizu y colaboradores (2005) lograron recuperar elementos de tierras raras, como Itrio (Y), Europio (Eu), Lantano (La), Cerio (Ce) y Terbio (Te), de materiales luminiscentes en lámparas fluorescentes, empleando dióxido de carbono supercrítico ( $\text{SF-CO}_2$ ), tributilfosfato (TBP), ácido nítrico ( $\text{HNO}_3$ ) y agua ( $\text{H}_2\text{O}$ ) a diferentes temperaturas (313K, 323K y 333K), con períodos de extracción entre los 30 y 360 minutos, recuperando de manera eficiente Itrio y Europio.

En 2008 Rabah, recuperó Europio e Itrio de la superficie interna de los tubos de vidrio de lámparas fluorescentes. Se lixiviaron a presión los metales disponibles en el polvo, usando para la extracción una mezcla de ácido sulfúrico/nítrico, posteriormente utilizó como disolvente cloruro de trimetil bencilamonio para extraer selectivamente Eu e Y de la solución. Se recuperaron el Eu y el Y del disolvente orgánico mediante fosfato de N-tributilo en ácido nítrico 1 M para producir sales de nitrato de Eu e Y. El nitrato de europio finalmente se separó del nitrato de itrio disolviendo todo en alcohol etílico.

En el 2011, De Michellis y colaboradores investigaron la recuperación de Y a partir de polvo de lámparas fluorescentes utilizando diferentes ácidos (nítrico, clorhídrico y sulfúrico) y amoniaco. Estas pruebas determinaron que el amoniaco no es adecuado para la recuperación de Y, y que utilizar ácido nítrico produce vapores tóxicos, mientras que las mejores recuperaciones de Y (85%) fueron al utilizar ácido sulfúrico ( $\text{H}_2\text{SO}_4$ ) a una relación sólido:líquido de 20% p/v a 90°C. Posteriormente en las pruebas de precipitación, utilizaron

ácido oxálico recuperando Itrio de manera eficiente, logrando producir un n-hidrato de oxalato de Itrio puro (99%).

Otros investigadores estudiaron los efectos de la lixiviación ácida y la fusión alcalina sobre la eficacia de lixiviación de Y, Eu, Ce y Tb a partir del polvo fluorescente residual, logrando demostrar que el HCl es mejor que el H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub> en la lixiviación ácida, y que el NaOH es mejor que el Na<sub>2</sub>CO<sub>3</sub> en la fusión alcalina; los porcentajes de lixiviación para esta investigación fueron de Y, Eu, Ce y Tb son 99%, 97%, 98% y 98%, respectivamente (Zhang, Yang, Liu, Pan & Tian, 2013).

También se han recuperado elementos de tierras raras a partir de imanes permanentes. Yoon y colaboradores en el 2013 realizaron un estudio sobre la lixiviación del polvo de imán de NdFeB con ácido sulfúrico (H<sub>2</sub>SO<sub>4</sub>) con concentraciones que varían de 2.5 M a 3.5 M, en un rango de temperatura de 30°C a 70°C durante un período de tiempo de 4 horas, con el propósito de recuperar el neodimio (Nd). Ellos explicaron que el mecanismo de lixiviación se lleva a cabo como lo explica el modelo de núcleo decreciente. Otro proceso analizado fue la lixiviación con ácido sulfúrico del desecho de imanes de Nd-Fe-B, recuperando casi el 100% de Nd, sin la ayuda de calentamiento o agitación y se precipitó con ácido fluorhídrico. La importancia de estos estudios radica en que, como las tierras raras presentan características químicas y físicas muy similares y por lo tanto, los métodos mencionados anteriormente pudieran ser utilizados en la recuperación de tierras raras que están contenidas en las pantallas LCD.

Asimismo, se ha estudiado el reciclaje de REE a partir de polvos de lamparas fluorescentes mediante la lixiviación seguido por la extracción con solventes, utilizando líquidos iónicos. En una primera etapa realizaron una lixiviación ácida con ácido sulfúrico, disolviendo Itrio y Europio. Posteriormente en un proceso de extracción con solventes, se utilizó el líquido iónico N, N-dioctyldiglycol amic acid (DODGAA) el cual demostró una importante afinidad con los REE (Yang, Kubota, Baba, Kamiya & Goto, 2013).

En el 2014 Tunsu, Ekberg y Retegan lograron una lixiviación eficiente de Eu e Y, 95% y 97% respectivamente, con una solución débil de ácido nítrico [0.5M], a temperatura ambiente, por un período de tiempo igual a 24 horas.

En el 2016, Ron y De la Torre, realizaron estudios sobre la recuperación de Europio e Itrio a partir de tubos de rayos catódicos (CRTs) desechados, en donde proponen la utilización de ácido nítrico para la lixiviación de estos aparatos, obteniendo hasta un 95% de recuperación de itrio y europio, pero a una concentración de 250 g L<sup>-1</sup> de ácido nítrico y durante un tiempo de lixiviación de 72 h; posteriormente en la etapa de separación del Itrio y Europio, obtienen resultados favorables al utilizar Bis(2-ethylhexyl) ácido fosfórico (HDEHP) con un total de recuperación de 89% para el Itrio y 19% para el Europio, por su

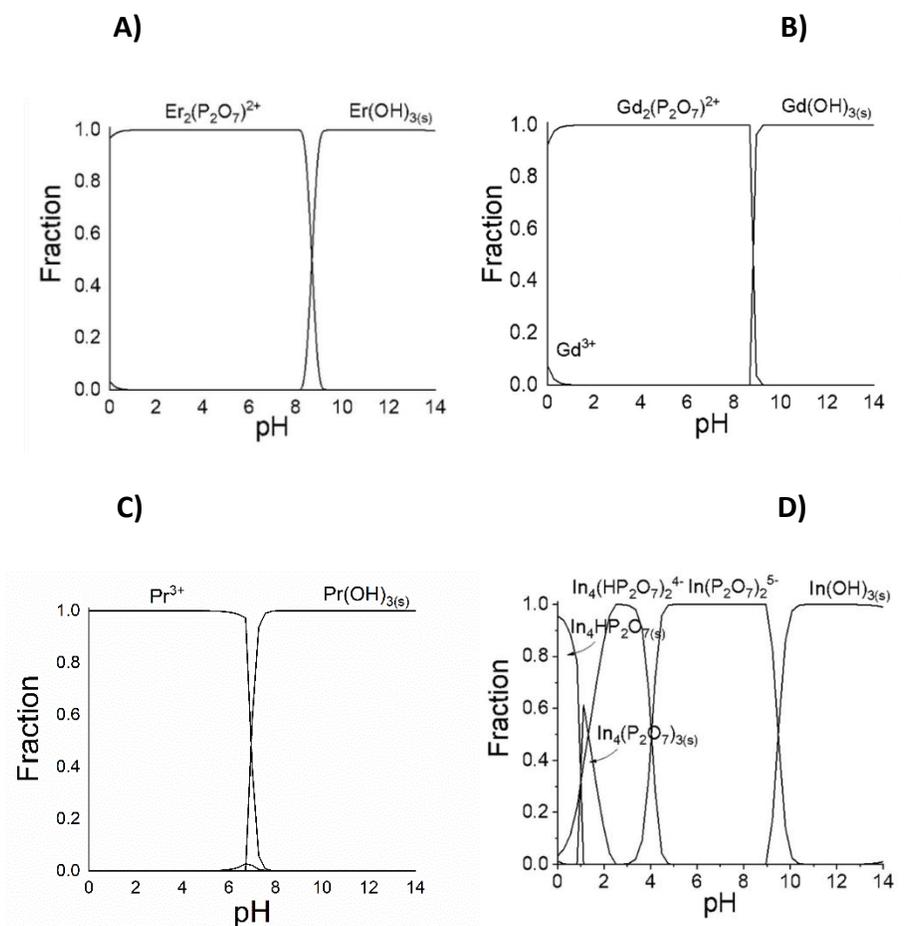
parte Alvarado-Hernández y colaboradores (2019) recuperaron diferentes elementos de tierras raras (Y, Eu, Sm y Ce) contenidas en CRTs, utilizando un proceso de lixiviación con pirofosfato de sodio ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) [0.1M] como agente complejante a un pH de trabajo de 6, a temperatura ambiente, durante 360 minutos, logrando recuperaciones de hasta 90% para Eu y Sm.

Además, se han recuperado elementos de tierras raras por medio de lixiviación asistida con ultrasonido, en este sentido, una metodología utilizó ácido nítrico [1.0 M] y asistencia con sonda ultrasónica para lixiviar elementos de tierras raras contenidas en fósforos logrando recuperaciones de hasta 75% de éstas (Tunsu, Ekberg & Retegan, 2014). En otro estudio se lograron lixivaciones de hasta 75.5% de elementos de tierras raras contenidas en minerales de baja ley, utilizando sulfato de magnesio ( $\text{MgSO}_4$ ) y asistencia ultrasónica (Yin et al., 2017). También se ha utilizado la lixiviación asistida con ultrasonido para la recuperación de Neodimio contenido en imanes, los cuales fueron triturados hasta obtener un tamaño de partícula entre 75-106  $\mu\text{m}$ , utilizando ácido acético como agente lixivante [0.4 M], el tiempo de lixiviación fue de 120 minutos y una potencia de ultrasonido de 90 W, logrando lixiviar hasta un 99.9% de Nd ( Behera, Panda, Mandal & Parhi, 2019).

## 2.4 Consideraciones Termodinámicas

En la disolución de elementos de tierras raras se han utilizado, en gran mayoría, ácidos inorgánicos como el HCL,  $\text{H}_2\text{SO}_4$ ,  $\text{HNO}_3$ , entre otros (De Michelis , Ferella, Varelli & Vegliò, 2011); sin embargo, el uso de estos reactivos ocasiona un impacto ambiental negativo en cuanto a la cantidad elevada de desechos líquidos del proceso, siendo esta una razón importante para buscar nuevas alternativas que ayuden a la recuperación de los elementos de interés de manera sustentable con el medio ambiente. Un camino posible a seguir es analizar la estabilidad termodinámica de un complejo por medio de sus constantes de formación, recordando que entre mayor sea el valor de esta constante, la estabilidad del complejo será mayor (Clavijo Díaz, 2002). Con base en lo anterior se propone la utilización de ligando de pirofosfato ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ) para la recuperación selectiva de los elementos de Tierras Raras.

Desde el punto de vista termodinámico se analizaron las condiciones de pH, en las cuales es posible obtener especies solubles de Elementos de Tierras Raras como Erblio (Er), Gadolinio (Gd) Praseodimio (Pr) y también Indio (In). Para este análisis se elaboraron diagramas de distribución de especies para cada uno de los cationes (III) de tierras raras y para el elemento Indio mediante el uso del paquete de software MEDUSA © (Making Equilibrium Diagrams Using Simple Algorithms), a 0.25 M de pirofosfato ( $\text{P}_2\text{O}_7^{4-}$ ), como se muestra en la Figura 12.



**Figura 12.** Diagramas de distribución de especies para Er (A), Gd (B), Pr (C) e In (D) en presencia de 0.25 M DE pirofosfato de sodio a 25 °C, con la utilización del software MEDUSA.

En la Figura 12 A) se muestran las especies formadas de  $\text{Er}^{3+}$  en relación al pH del sistema, en solución de pirofosfato de sodio ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) [0,1M], siendo posible observar la formación de la especie  $\text{Er}_2(\text{P}_2\text{O}_7)^{2+}$  desde pH muy ácido hasta aproximadamente pH 8. Por otro lado, en la Figura 12 B) es posible observar la formación de la especie  $\text{Gd}_2(\text{P}_2\text{O}_7)^{2+}$  en valores de pH menores a 8, para las especies de Pr (Inciso C de la Figura 12) comportamientos muy similares a los presentados para Er y Gd. Por último, en la Figura 12 D) aparecen las especies formadas con el elemento Indio, una de ellas es  $\text{In}_4(\text{P}_2\text{O}_7)_3$  que es un sólido formado desde pH muy ácido, hasta pH 3, otra especie que se forma en un intervalo de pH 4 a 10 es  $\text{In}(\text{P}_2\text{O}_7)_2^{5-}$  y por último la especie sólida (precipitado)  $\text{In}(\text{OH})_3$  formada de pH 9 a 14.

De esta manera se pretende establecer un pH óptimo de lixiviación para tener en solución todas las especies de Tierras Raras, el cual, según los diagramas de distribución de especies, se encuentra en un intervalo de pH inferior a 6. Posteriormente se modificará el pH del licor de lixiviación para poder recuperar selectivamente cada uno de los elementos que se tienen en solución.

## **CAPÍTULO III. HIPÓTESIS, OBJETIVOS Y METODOLOGÍA EXPERIMENTAL**

En este capítulo se plantean la hipótesis, el objetivo general, los objetivos específicos y la metodología experimental, dónde se describe la obtención y caracterización del material de partida, los reactivos a utilizar, el equipo y dispositivos necesarios en cada etapa y las técnicas de análisis y caracterización para el proceso de lixiviación del polvo de pantalla LCD.

### **3.1 Hipótesis, objetivo general y objetivos específicos**

Es posible la recuperación de elementos de tierras raras a partir de basura electrónica como televisores con pantallas de cristal líquido (LCD), utilizando procesos hidrometalúrgicos que permitan obtener estos elementos de manera más fácil, económica y amigable con el medio ambiente.

#### **OBJETIVO GENERAL**

Proponer un método para recuperar elementos de tierras raras a partir de dispositivos electrónicos en desuso, tales como pantallas de cristal líquido, mediante lixiviación selectiva con la finalidad de recuperar dichos elementos por su alto valor funcional y económico, además de disminuir el efecto contaminante que causa el tratamiento convencional de esta chatarra electrónica.

#### **Objetivos Específicos**

1. Obtener una muestra representativa de polvo de pantallas LCD, mediante la técnica de cuarteo con la finalidad de tener el material adecuado para el estudio.
2. Caracterizar la muestra representativa de polvos de pantallas LCD para conocer la estructura y los elementos presentes en los mismos, mediante difracción y fluorescencia de rayos X (DR-X y FR-X), microscopía electrónica de barrido (MEB) y espectroscopía por dispersión de energía de rayos X (EDS). Determinar el contenido de los elementos presentes en los polvos de pantalla de LCD, mediante espectrometría por plasma de acoplamiento inductivo (ICP).
3. Seleccionar, mediante un análisis termodinámico, los reactivos y condiciones (pretratamiento, concentración de reactivos, temperatura y pH) a utilizar en la lixiviación de los polvos de pantallas LCD, con la finalidad de tener en solución los elementos de tierras raras presentes en dichas pantallas.
4. Realizar las lixivaciones de la muestra a diferentes condiciones, así como caracterizar y analizar los residuos y los licores provenientes de la lixiviación selectiva de los REE contenidas en pantallas LCD, mediante difracción y fluorescencia de rayos X (DR-X y FR-X), microscopía electrónica de barrido (MEB) y

espectrometría por plasma de acoplamiento inductivo (ICP) con la finalidad de determinar los porcentajes de extracción.

### 3.2 Metodología Experimental

Para lograr los objetivos planteados anteriormente, es necesario llevar a cabo una metodología experimental general para el proceso de lixiviación del polvo de pantalla LCD y la recuperación de los elementos de tierras raras contenidos en el mismo. En la Figura 13 se muestra el diagrama general de esta metodología. Cada una de las etapas se describen a continuación:

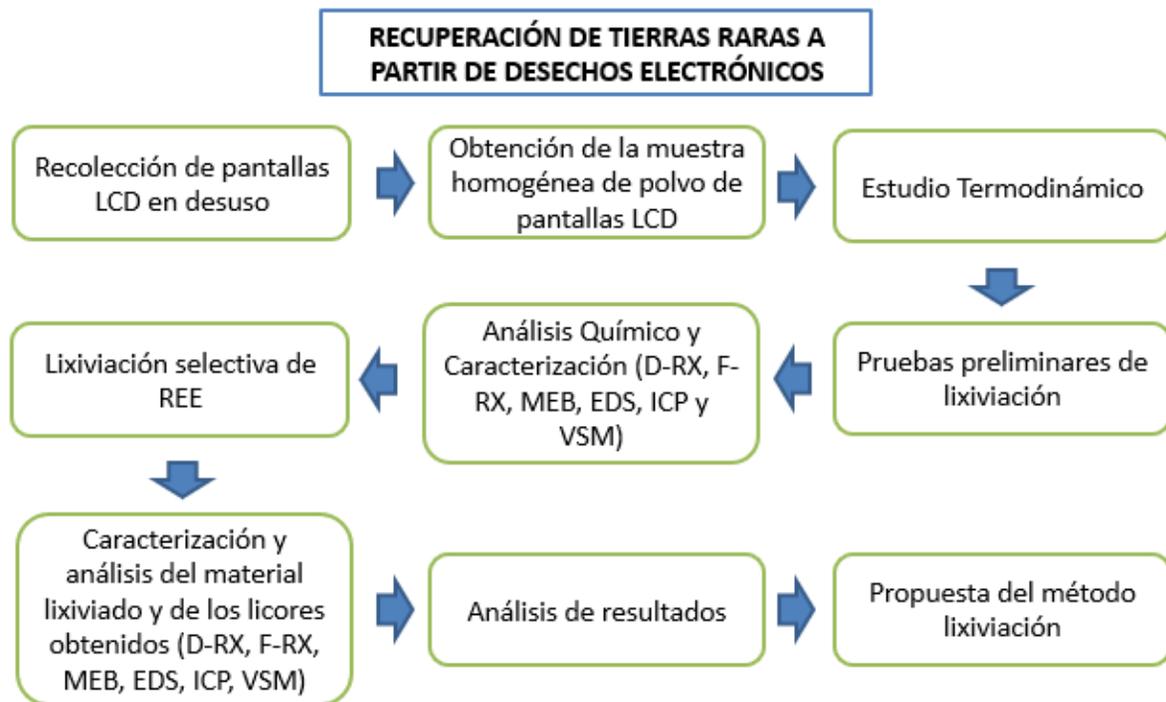


Figura 13. Diagrama general del desarrollo experimental.

Para la recolección o acopio de las pantallas LCD en desuso, se visitaron diferentes centros de reparación de televisores, celulares y en general de aparatos electrónicos, en las ciudades de Pachuca y Mineral de la Reforma, del estado de Hidalgo. Se consiguieron celulares de diferentes modelos y años, televisores de pantalla plana, tabletas y pantallas de laptop, las cuales fueron desarmadas, removiendo las partes plásticas, metálicas, electrónicas y el polarizado de los displays.

Teniendo un lote de pantallas LCD, se procede a triturarlas utilizando un molino de Agatha, con el objetivo de disminuir su tamaño de partícula, para posteriormente realizar una clasificación granulométrica separando a diferentes tamaños, desde +60 mallas hasta -325 mallas. Posteriormente se comprobó el contenido de elementos de tierras raras realizando

digestiones en dos etapas, primero con agua regia (HCl:HNO<sub>3</sub> 3:1) y posteriormente con ácido fluorhídrico (HF al 51%). Se empleó la técnica de espectrometría por plasma de acoplamiento inductivo (ICP) (Marca PERKIN ELMER OPTIMA 3000XL) para analizar los licores obtenidos y cuantificar los elementos de tierras raras, Fe, In, Sn y Zn presentes en las pantallas LCD. También se hizo una caracterización por difracción de rayos X (D-RX) de la muestra de polvo de pantallas LCD y un estudio de microscopia MEB-EDS de los diferentes tamaños de partícula del polvo de pantallas.

El siguiente paso fue realizar un estudio termodinámico utilizando el software Hydra-Medusa® con la finalidad de determinar las concentraciones de reactivos y el pH necesario que permita tener en solución los REE presentes en los polvos de pantallas LCD.

Posteriormente se llevó a cabo la lixiviación selectiva de los REE presentes en los polvos de pantallas LCD. Consecutivamente y a la par, se realizarán la caracterización y el análisis químico de los productos de este proceso, utilizando las técnicas de difracción y fluorescencia de rayos X (DR-X y FR-X), microscopia electrónica de barrido (MEB), espectrometría de dispersión de energía de rayos X (EDS), espectrometría por plasma de acoplamiento inductivo (ICP) y magnetometría de muestra vibrante (VSM).

### **3.2.1 Reactivos utilizados**

Para lograr la disolución y recuperación de los REE contenidos en las pantallas LCD, fue necesario el efecto del pirofosfato de sodio como agente complejante y como agente reductor el peróxido de hidrógeno.

#### ***Pirofosfato de Sodio***

El pirofosfato de sodio se encuentra dentro de los polifosfatos, puede formar complejos solubles estables con iones metálicos, además, se puede utilizar en el procesamiento de minerales como dispersante y depresores en la separación de minerales que contienen calcio (Pan et al., 2019). También es conocido como fosfato condensado y se forma mediante la condensación repetida de unidades tetraédricas (PO<sub>4</sub>). Suele utilizarse como ablandador de agua, emulsionante y agente quelante (Chen, Feng, Zhang, Liu & Liu, 2018).

Al mismo tiempo el pirofosfato de sodio (PPi) se utiliza en la industria alimentaria como un aditivo que permite mejorar la capacidad de retención de agua manteniendo frescos los alimentos enlatados o envasados, lo cual es posible por su capacidad defloculante que previene la oxidación de grasas y la fermentación a valores de pH elevados. Asimismo en la industria química es utilizado como agente desengrasante para telas, removedor de óxidos entre otros usos (Manuchar, n.d.). Además, el pirofosfato de sodio tiene una alta aplicación en la ciencia del suelo para extraer componentes orgánicos y oligoelementos del humus (Shirato, Hakamata & Taniyama, 2004). La Tabla 2 muestra sus propiedades físico-químicas.

**Tabla 2.** Propiedades físico-químicas del pirofosfato de sodio (Reactivos Química MEYER, 2009)

Propiedad	Valor
Aspecto	Polvo blanco
Olor	n/a
Densidad relativa	2.53 g cm <sup>-3</sup> a 25 °C
Solubilidad en agua	55 g L <sup>-1</sup>
Peso molecular	265.90 g mol <sup>-1</sup>
Punto de fusión	988 °C
pH	9.8-10.8 (1% en agua)

### ***Peróxido de hidrógeno***

El peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) es uno de los cien productos químicos más importantes del mundo. Este compuesto es un portador de energía potencial y un oxidante respetuoso con el medio ambiente y al mismo tiempo tiene una amplia gama de aplicaciones (Lu et al., 2018).

El peróxido de hidrógeno es un líquido transparente, incoloro, miscible con agua en todas las proporciones, en altas concentraciones (> 65%) es soluble en una variedad de disolventes orgánicos como los ésteres carboxílicos, cuando se encuentra en estado puro (100%) es estable a temperatura ambiente (únicamente es de interés científico y no se produce a escala industrial). En solución acuosa es débilmente ácido, con una constante de disociación de  $1.78 \times 10^{-12}$  (pK 11.75) a 20 °C. Inclusive como ácido débil forma sales con varios metales.

Es importante mencionar que el peróxido de hidrógeno puede comportarse tanto como oxidante como reductor, para los sistemas con potencial redox  $EO < 1.80$  V a pH 0 no pueden oxidarse con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, sistemas con un potencial redox  $EO > 0.66$  V a este mismo pH no se pueden reducir con éste producto químico. En la tabla 3 se observan las propiedades físico-químicas del H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (Goor, Glenneberg & Jacobi, 2007).

**Tabla 3.** Propiedades físico-químicas del peróxido de hidrógeno (Goor, Glenneberg & Jacobi, 2007)

Propiedad	Valor
Aspecto	Líquido transparente, incoloro.
Olor	penetrante
Densidad relativa	1.4425 g cm <sup>-3</sup> a 25 °C
Solubilidad en agua	Total (miscible)
Peso molecular	34.0147 g mol <sup>-1</sup>
Punto de fusión	-26°C (30%), -51°C (50%)
pH	2-4

### 3.2.2 Equipo Utilizado

Durante el estudio de la recuperación de elementos de tierras raras a partir de pantallas LCD, se utilizaron los siguientes equipos.

#### a) Balanza electrónica

Para pesar las cantidades exactas de reactivos y polvo de pantalla LCD, se utilizó una balanza analítica de la marca OHAUS, modelo I-10, con precisión de 0.1 kilogramos.

#### b) Tamices

Con la finalidad de determinar el tamaño de partícula idóneo del polvo de pantalla LCD para realizar las pruebas de lixiviación, se utilizaron tamices de la marca Tyler y US Standar de tamaños 60, 120, 200, 270 y 325 mallas, para realizar el análisis de tamaño de partícula en seco.

#### c) Molino mortero automático (ágata)

Se utilizó un molino mortero automático marca Pulverisette 2, para realizar la conminución de las pantallas LCD (Display) hasta un tamaño de partícula de -325 mallas.

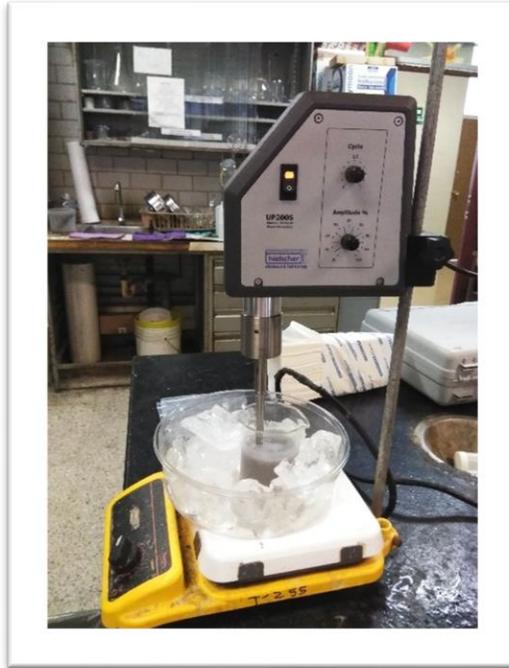
#### d) Equipo de ultrasonido

Para realizar los experimentos de lixiviación, se utilizó un equipo de ultrasonido marca Hielscher, modelo UP200S con una sonda y punta de titanio para mejorar la disolución de los elementos de interés en este estudio.

En la Tabla 4 se enlista el material y equipo utilizado en la etapa de lixiviación y la Figura 14 muestra el dispositivo experimental.

**Tabla 4.** Material y equipo utilizados en el estudio del proceso de lixiviación de REE contenidos en pantallas LCD.

<b>Material y equipo</b>
Termómetro
Sonda ultrasónica
Vaso de precipitado (250 mL)
Parrilla de agitación
Solubilidad en agua
pH-metro marca Cornig
Soporte universal
Recipiente de cristal
Hielos



**Figura 14.** Dispositivo experimental del estudio de lixiviación de REE a partir de pantallas LCD.

## CAPÍTULO IV. RESULTADOS Y DISCUSIÓN

En este apartado se muestran los resultados obtenidos hasta el momento, principalmente en relación a la espectroscopia por inducción de plasma acoplada (ICP), difracción y fluorescencia de Rayos X (D-RX, F-RX), así como el análisis por medio de microscopia electrónica de barrido (MEB-EDS) y magnetometría de muestra vibrante (MMV) tanto del material de partida como de los productos obtenidos en el proceso de lixiviación de REE.

### 4.1 Procesamiento y Caracterización del material de partida.

Antes de la caracterización de las pantallas LCD, fue necesario procesarlas para reducir su tamaño, utilizando un mortero de ágata automático y posteriormente clasificarlas por medio de un cribado, obteniendo fracciones de +60, -60 +120, -120 +200, -200 +270, -270 +325 y -325 mallas, seleccionando el tamaño más fino para facilitar la recuperación de los elementos de tierras raras que son de nuestro interés. Sin embargo, se ha demostrado que el efecto de lixiviación no solo se puede controlar por las propiedades del mineral o material de TR, el reactivo lixivante y su concentración, sino también por la hidrodinámica, la cinética y la transferencia de masa (Junet al., 2010).

La digestión del polvo de pantalla LCD, se analizó por medio de espectroscopia por inducción de plasma acoplada (ICP), con el fin de conocer el o los elementos de tierras raras presentes en las soluciones y así poder determinar el reactivo o los reactivos a utilizar en las pruebas de lixiviación del polvo de pantalla LCD.

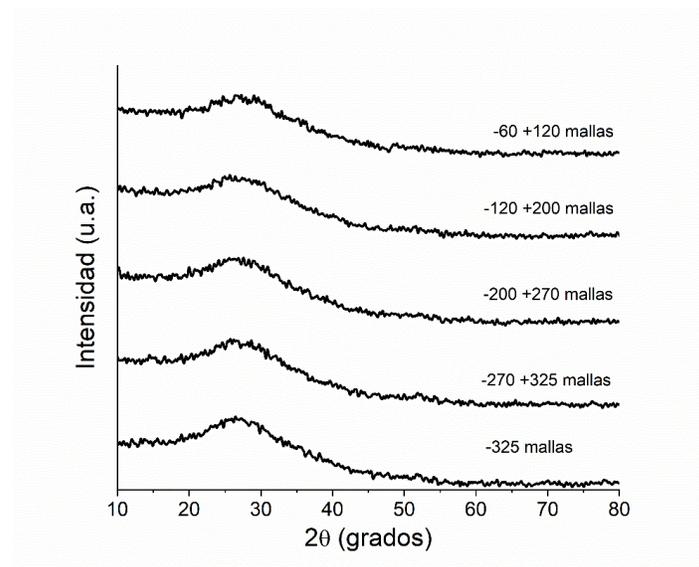
Los resultados del análisis por espectroscopia por inducción de plasma acoplada (ICP), muestran la presencia de diferentes REE, principalmente erbio (Er), en el tamaño de partícula del polvo de LCD de -325 mallas, tal como se observa en la Tabla 5.

**Tabla 5.** Concentración de los elementos de tierras raras en las soluciones de digestión del polvo de pantalla LCD (Toache-Pérez, Bolarín-Miró, Sánchez-De Jesús & Lapidus, 2020).

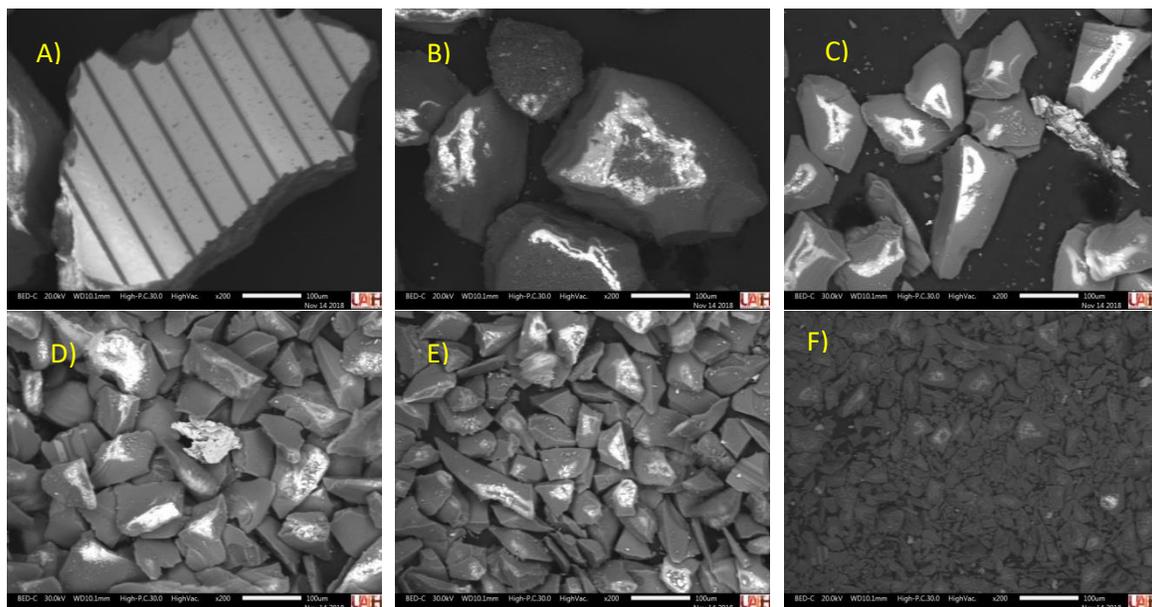
Elemento	Contenido mg kg <sup>-1</sup>	Elemento wt. %
Pr	24	0.1
Gd	93	0.3
Er	477	2.7
In	2422	13.5
Sn	835	4.6
Fe	2827	15.7
Zn	9	0.1
Si	---	37.5

En el proceso de disminución de tamaño de las pantallas LCD, se obtuvieron diferentes tamaños del polvo de pantalla como se menciona en el párrafo anterior, los cuales fueron

caracterizados y analizados por Difracción de Rayos X (ver Figura 15), en cada uno de ellos se observa que el material es amorfo, esto debido a que el principal componente de las pantallas LCD es silicio (Si) combinado con pequeñas cantidades de diferentes óxidos metálicos como indio (In), REE y estaño (Sn) (Choi, Yun & Park, 2016), los cuales no son detectables por D-RX debido al límite de detección del difractorómetro

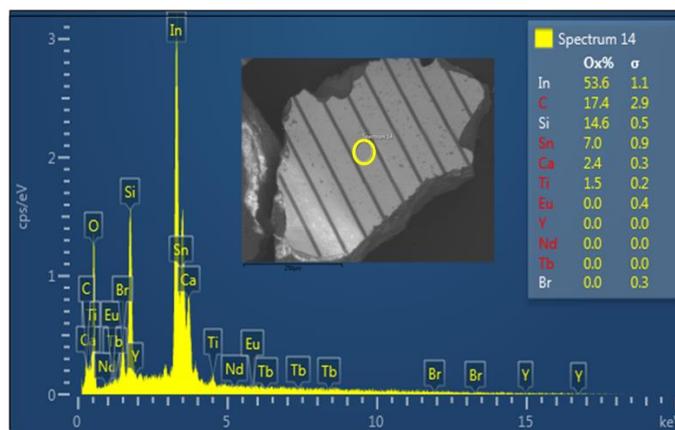


**Figura 15.** Difractogramas de los diferentes tamaños de partícula obtenidos del cribado de las pantallas LCD trituradas.

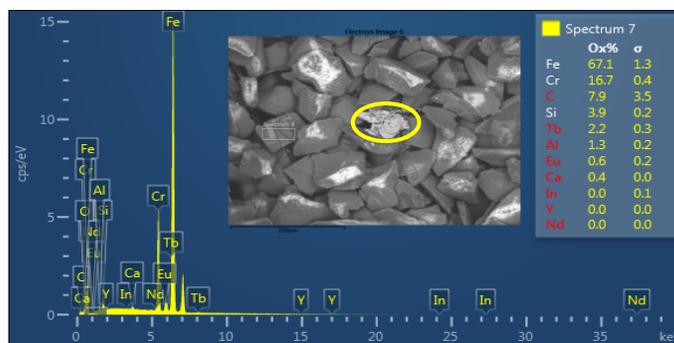


**Figura 16.** Micrografías MEB del polvo de pantalla LCD; con diferentes tamaños de partícula: A) +60 mallas, B) -60 +120 mallas, C) -120 +200 mallas, D) -200 +270 mallas, E) -270 +325 mallas, F) -325 mallas, con magnificación de 200X.

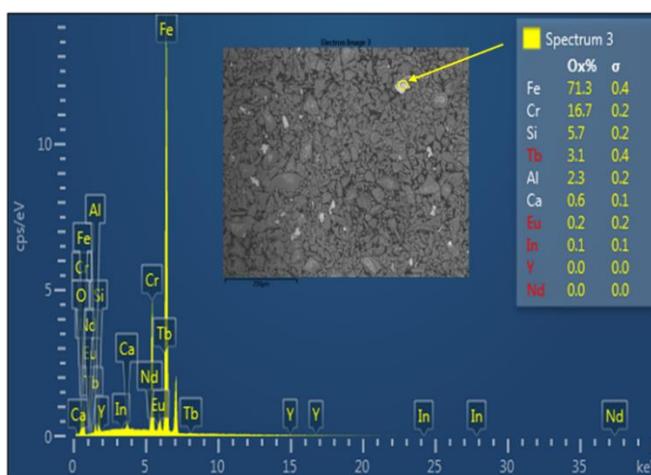
El material de partida (polvo de pantalla LCD) también se analizó mediante un microscopio electrónico de barrido marca Jeol Modelo IT 300 con la finalidad de conocer la composición de la muestra. Los polvos se colocaron en un portamuestras de aluminio formando una capa uniforme sin recubrir. Utilizando el detector de electrones retrodispersados, se eligieron áreas homogéneas de cada muestra para realizar un microanálisis por EDS (Energy Dispersive X-Ray Spectroscopy) junto con un mapeo de rayos X, con la finalidad de conocer la composición y distribución de los elementos presentes. Las micrografías para las 6 muestras obtenidas por el tamizaje de las pantallas LCD trituradas se muestra en la Figura 16, en todas las imágenes es posible observar que las muestras se caracterizan por tener partículas de forma irregular. Específicamente en la micrografía tomada para el tamaño de partícula +60 mallas (Figura 16 A), es posible observar el cristal TFT (Thin-film transistor) que es una parte principal de la pantalla LCD, donde también se realizó un análisis elemental por EDS, que muestra un elevado contenido de indio, carbono y silicio (Ver Figura 17). Al realizar el análisis por EDS a un tamaño de partícula más fino del polvo de pantalla LCD (-200+270 mallas) se observa la presencia de Terbio (Tb) y Europio (Eu) en la superficie localizada como Spectrum 7 (Ver Figura 18), aunque también existe un porcentaje elevado en contenido de Fe principalmente. Para el polvo de pantalla más fino con un tamaño de partícula de -325 mallas, es posible observar áreas menos oscuras, en las que se realizó un análisis EDS en la superficie denominada Spectrum 3 (Ver Figura 19), que muestra la presencia de Terbio (Tb), Europio (Eu) e Indio (In), los cuales son elementos de interés para este estudio.



**Figura 17.** Espectros EDS del polvo de pantalla LCD; tamaño de partícula +60 mallas. El espectro proviene del barrido del haz de electrones en la superficie marcada en la micrografía (Spectrum 14).



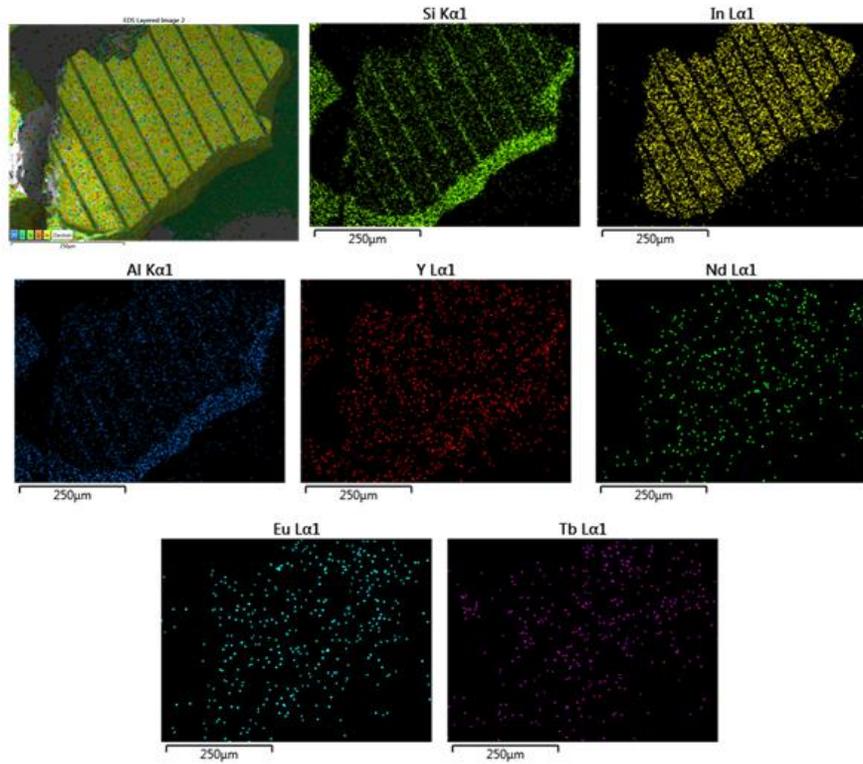
**Figura 18.** Espectros EDS del polvo de pantalla LCD; tamaño de partícula -200+270 mallas. El espectro proviene del barrido del haz de electrones en la superficie marcada en la micrografía (Spectrum 7).



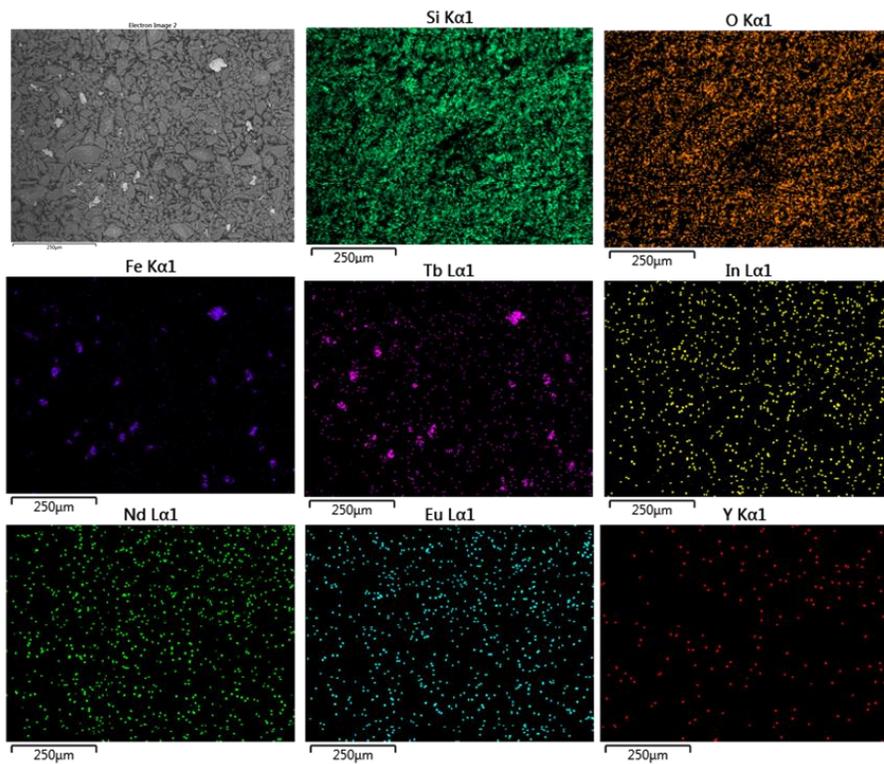
**Figura 19.** Espectros EDS del polvo de pantalla LCD; tamaño de partícula -325 mallas. El espectro proviene del barrido del haz de electrones en la superficie marcada en la micrografía (Spectrum 3).

El mapeo de las micrografías del polvo de pantalla LCD se realizó al tamaño de partícula de +60 mallas (Ver Figura 20.) y al tamaño de -325 mallas (Ver Figura 21.) con el objetivo de conocer la distribución de los elementos presentes en las muestras.

En la Figura 20 se observa la presencia de una gran cantidad de Silicio (Si), Indio (In) y Aluminio (Al), aunque también se localizan elementos de tierras raras como Itrio (Y), Neodimio (Nd), Europio (Eu) y Terbio (Tb). Por otro lado, al reducir el tamaño de partícula, se muestran más elementos contenidos en el polvo de pantalla LCD, tales como el Hierro (Fe), Oxígeno (O), Calcio (Ca), Carbono (C), Magnesio (Mg), Cromo (Cr) y Estroncio (Sr), además de los elementos ya mencionados en el mapeo de rayos X del polvo con tamaño de partícula +60 mallas.

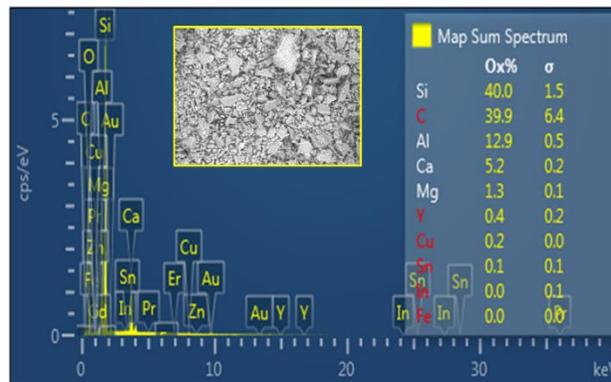


**Figura 20.** Mapeo de rayos X de la muestra de polvo de pantalla LCD; tamaño de partícula +60 mallas.

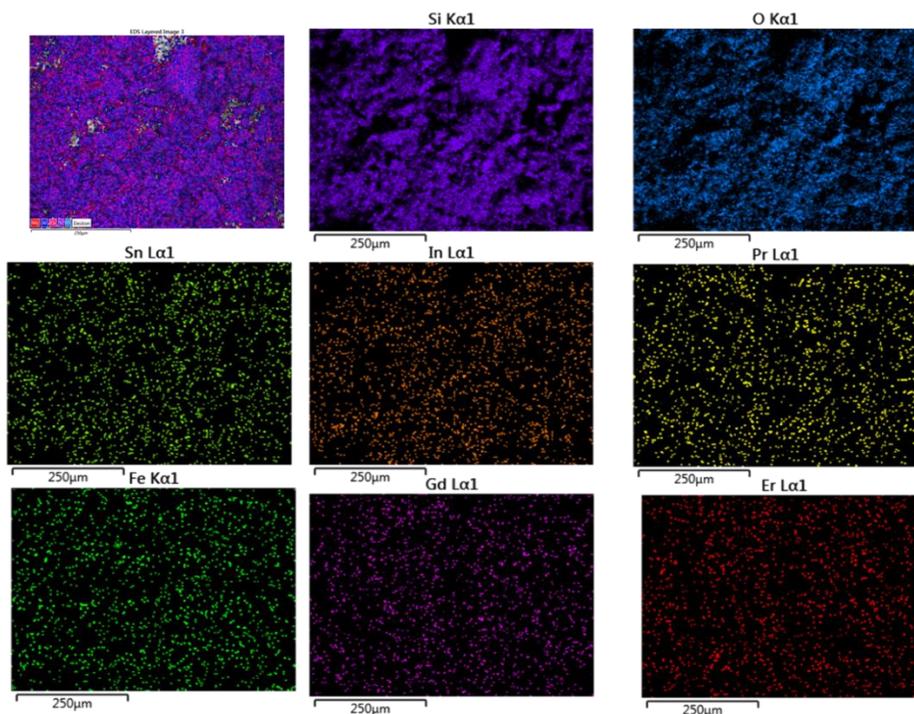


**Figura 21.** Mapeo de rayos X de la muestra de polvo de pantalla LCD; tamaño de partícula -325 mallas.

Durante la caracterización del material se observó la presencia de un material metálico el cual fue separado magnéticamente y caracterizado, de igual forma la muestra a la que se le extrajo dicho material fue analizada. En la Figura 22 se el análisis EDS realizado al polvo de pantalla LCD sin material magnético, mostrando que contiene una mayor cantidad de silicio y aluminio, por otro lado, en la Figura 23 (mapeo de rayos X realizado a la misma muestra de la Figura 22) se observa la presencia de Si, Sn, In, Fe, Gd, Pr y Er; además es posible ver que estos elementos se encuentran distribuidos homogéneamente en todo el material (polvo LCD).



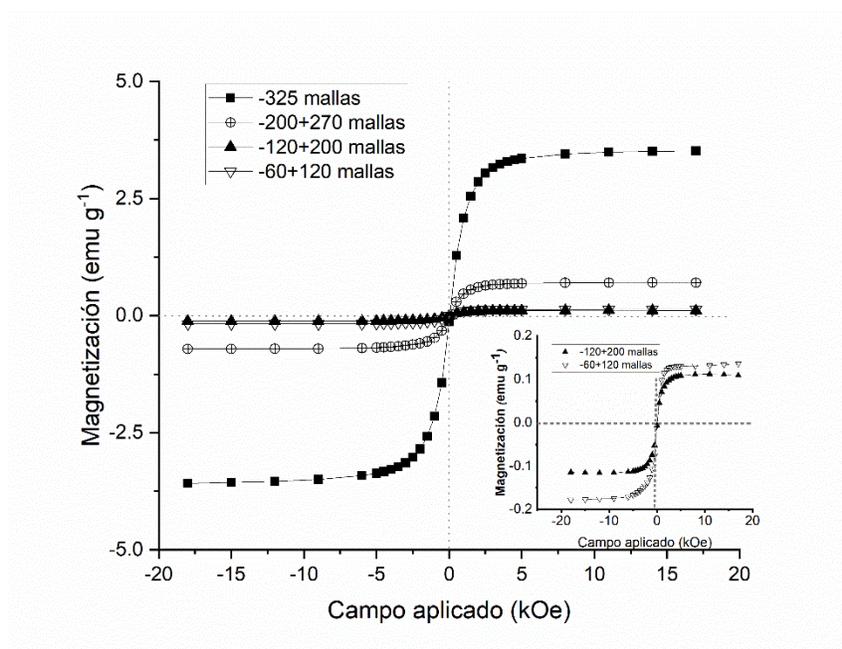
**Figura 22.** Espectros EDS del polvo de pantalla LCD; tamaño de partícula -325 mallas sin material magnético. El espectro proviene del barrido del haz de electrones en la superficie marcada en la micrografía.



**Figura 23.** Mapeo de rayos X de la muestra de polvo de pantalla LCD; tamaño de partícula -325 mallas sin material magnético.

Todas las muestras presentadas hasta el momento, fueron separadas del material polarizado que forma parte de los displays de las pantallas LCD, sin embargo, surgió el interés de determinar si era necesario separarlo o no, por lo tanto, otra muestra de pantalla fue triturada pero ahora junto con el polarizado. Empero cuando se sometió a disminuir el tamaño, el tiempo de molienda aumento para lograr tener material con un tamaño de partícula de -325 mallas. Este material se sometió a un análisis con Microscopia Electrónica de Barrido, realizando un EDS que mostró prácticamente la misma composición de los materiales de interés que el material inicial al que se le retiro el polarizado a las placas de vidrio.

Subsiguientemente, al notar la presencia de material magnético en la muestra de partida, el material se sometió a un análisis magneto-gráfico en un magnetómetro de fuerza vibrante (VSM, por sus siglas en inglés) para determinar las propiedades magnéticas del material de partida en sus diferentes tamaños de partícula, en la Figura 24 se observa que entre más fino sea el tamaño de partícula la muestra tiene una mayor magnetización, en el tamaño de -325 mallas alcanza un nivel de magnetización de  $3 \text{ emu g}^{-1}$  y para el tamaño de partícula de -60+120 mallas hay una magnetización de  $0.125 \text{ emu g}^{-1}$ , estos valores de magnetización se pueden asociar a la presencia de elementos de tierras raras (Er, Gd, Pr, principalmente) (Gadwala, Ravider, Edapalli, Vani, & Thota, 2021; Mai Oanh, et al., 2020) en las muestras de pantallas LCD.



**Figura 24.** Curvas de histéresis de los diferentes tamaños de partícula (-325 mallas, -200+270 mallas, -120+200 mallas, -60+120 mallas) del polvo de pantalla LCD tritura en mortero de Agatha.

De acuerdo al análisis realizado, se decide utilizar el tamaño de partícula más pequeño (-325 mallas) para proceder a realizar las pruebas preliminares de lixiviación, con el objetivo de recuperar los elementos de tierras raras (Gd, Pr, Er, principalmente) y el indio que se encuentran dentro de las pantallas LCD. Igualmente, es importante considerar la presencia de otros elementos como el Silicio, Aluminio y Oxígeno pues podrían retardar o bloquear la recuperación de los elementos de interés.

También se realizó un análisis por F-RX con un equipo portátil modelo Delta Professional Geochem Analyzer de la marca OLYMPUS, que realiza análisis superficiales de concentración total aproximada no destructiva de muestras minerales, los resultados para la muestra de tamaño de partícula -325 muestran la presencia de Fe, In Sr y Sn en cantidades considerables, además de una gran cantidad de óxido de aluminio el cual forma parte del vidrio con el que están hechas las pantallas LCD (ver Tabla 6), sin embargo no es posible aún determinar la presencia de REE pues ésta técnica de caracterización

**Tabla 6.** Resultados del análisis por F-RX a la muestra de tamaño de partícula -325 mallas.

<b>Fórmula</b>	<b>Concentración (%)</b>
Al <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	33.40
CaO	24.87
Cr <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.35
Fe <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	6.00
CuO	0.10
SrO	28.91
In <sub>2</sub> O <sub>3</sub>	1.08
SnO <sub>2</sub>	2.12

## **4.2 Proceso de Lixiviación**

El proceso de lixiviación constó de una serie de etapas con la finalidad de lograr la mayor solubilidad de los elementos de interés. En una primera etapa se realizaron pruebas preliminares de lixiviación con el objetivo de determinar las condiciones óptimas en el proceso de recuperación de TR e In.

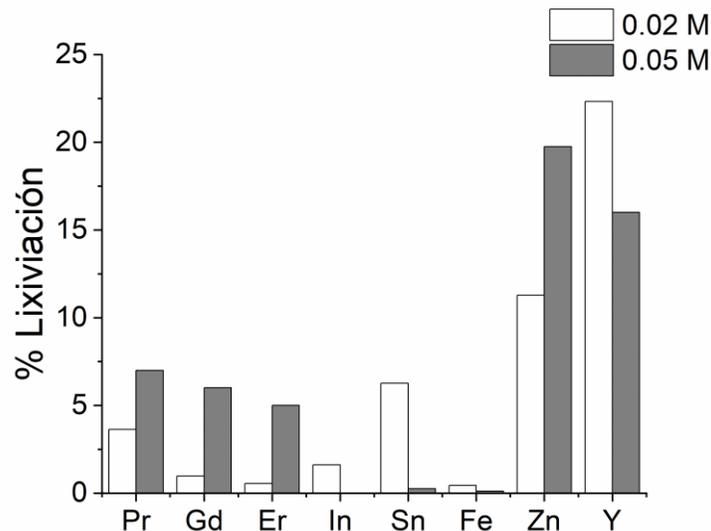
### **4.2.1 Pruebas preliminares de lixiviación**

En primer lugar, se analizaron los factores de temperatura, concentración y uso de peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) y pirofosfato de sodio (Na<sub>4</sub>P<sub>2</sub>O<sub>7</sub>), así como de la sonda ultrasónica (sonoquímica) con el objeto de determinar su nivel de significancia en el proceso de recuperación de TR e In. Es decir, identificar en que rango de valores hay un efecto sustancial en la liberación de dichos elementos y así descartar los valores y procedimientos despreciables para el proceso.

El ión pirofosfato en contacto con los óxidos de elementos de tierras raras (RE), forma iones complejos ( $RE_2P_2O_7^{2+}$ ), así como se observa en la siguiente ecuación:



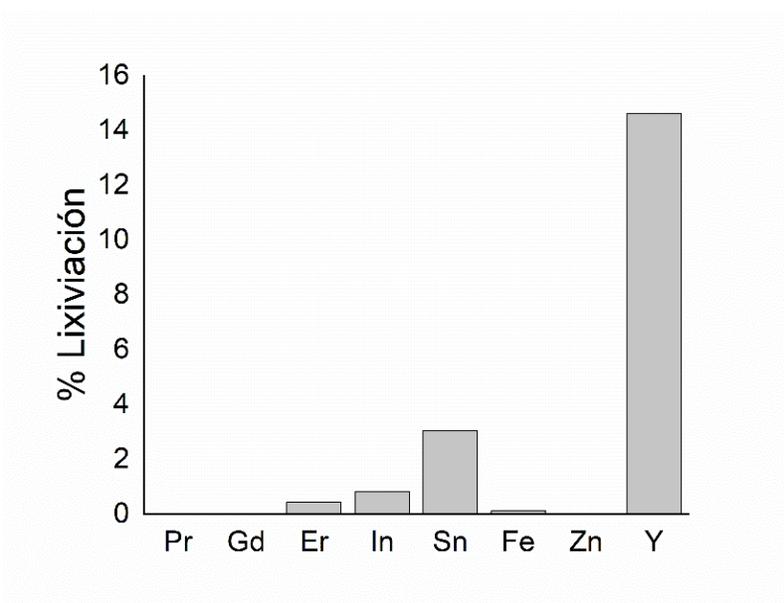
La primera prueba de lixiviación del polvo de pantalla LCD fue utilizando la máxima solubilidad del pirofosfato de sodio ( $Na_4P_2O_7$ ), es decir a una concentración de 0.1 M, a pH 6, con agitación constante de 600 rpm a temperatura ambiente (25°C) en un tiempo de 3 h sin embargo, los resultados de este proceso no mostraron la presencia de elementos de tierras raras en los licores de lixiviación. Por tal motivo y considerando los demás elementos presentes en las pantallas LCD, es que se decide intentar el proceso de lixiviación utilizando peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) al 3.5%, con dos concentraciones diferentes de pirofosfato de sodio una a 0.02 M y otra a 0.05 M, los resultados de dicho experimento se muestran en la Figura 25, dónde se observa que la mejor recuperación con 0.02M de pirofosfato de sodio es para el itrio (Y) y el zinc (Zn) logrando lixiviar 22.3% y 11.2%, respectivamente, del contenido en las pantallas LCD (9.9 mg  $Kg^{-1}$  para el Y y 9 mg  $Kg^{-1}$  para el Zn) por otro lado, a una concentración de 0.05M de PPI se logra la recuperación del 7% de praseodimio (Pr), 5% de erbio (Er) y 6% de gadolinio (Gd), recordando que estos dos últimos elementos tienen una mayor concentración en la muestra inicial, 24, 477 y 93 mg  $Kg^{-1}$  respectivamente, razón por la cual se determina utilizar una concentración de pirofosfato de sodio igual a 0.05M.



**Figura 25.** Porcentajes de recuperación de elementos de interés por medio de la lixiviación con pirofosfato de sodio [0.02M] y [0.05M], pH 6, 25°C y peróxido de hidrógeno [3.5%], en un tiempo de 3 horas.

Posteriormente se incrementó la concentración de peróxido a un 9% manteniendo las condiciones anteriores de lixiviación, 25°C, pH 6 y una concentración de 0.05M de PPI. Los resultados muestran que la mejor recuperación en este experimento fue para Y con 14.6% lixiviado (Ver Figura 26), sin embargo, a esta concentración de peróxido de hidrógeno no se logró una mejora en los porcentajes de lixiviación para el Er, Gd, Pr e In que al utilizar 3% de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>, recordando que los elementos antes mencionados se encuentran en mayor cantidad en la muestra de partida y por consiguiente son los elementos de interés para su solubilidad.

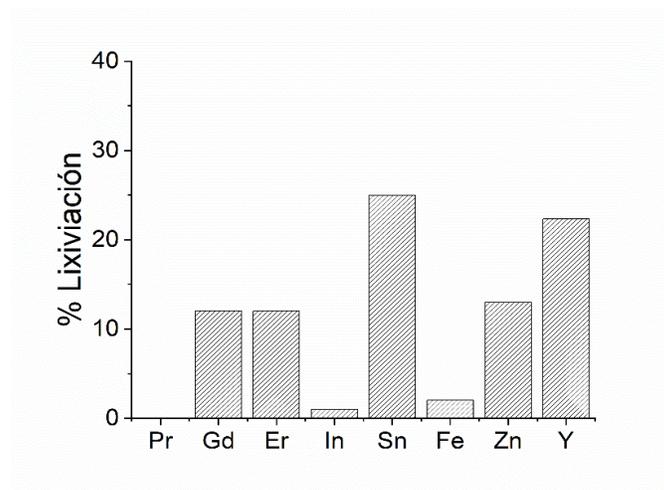
Otra prueba preliminar se realizó integrando al experimento una sonda ultrasónica con el propósito de ayudar al proceso de disolución del Er, Gd, Pr e In presentes en el polvo de pantalla LCD. El experimento consto de agregar 5 g de polvo LCD, una concentración de 0.05M de PPI, a pH 6 y 250 ml de agua desionizada, la temperatura se mantuvo en 25°C con una bandeja de hielos sobre la que se colocó el vaso de precipitado en el que se llevó a cabo la lixiviación durante una hora, la sonda ultrasónica se ajustó a una frecuencia de 90 KHz y se introdujo en el vaso de precipitado, tal como se muestra en la Figura 27. Los resultados de la lixiviación asistida con ultrasonido se observan en la Figura 28 la cual muestra una disolución del 22% para el itrio, además del 12% de dilución del erbio y gadolinio contenidos en el polvo LCD, y aunque es una cantidad mínima la que se logra llevar a solución, es importante mencionar que la sonda ultrasónica si muestra una diferencia positiva en la cantidad de lixiviación de los elementos de TR.



**Figura 26.** Porcentajes de recuperación de elementos de interés por medio de la lixiviación con pirofosfato de sodio [0.05M], pH 6, 25°C y peróxido de hidrógeno [9.0 %], en un tiempo de 3 horas.



**Figura 27.** Imagen del proceso de lixiviación asistida con ultrasonido.



**Figura 28.** Porcentajes de recuperación de elementos de interés por medio de la lixiviación con pirofosfato de sodio [0.05M] y sonda ultrasónica, pH 6 y 25°C, en un tiempo de 1 hora.

Para determinar que el uso de la sonda ultrasónica junto con el PPI ayudan a mejorar el proceso de lixiviación de los elementos de tierras raras y el indio presentes en el polvo de pantalla LCD, se muestra un comparativo de los procesos de lixiviación con y sin PPI a condiciones de asistencia ultrasónica, pH 6, durante 1 hora de lixiviación a temperatura ambiente (25°C) (Ver Tabla 7), lo que permite observar que efectivamente la combinación del PPI y el ultrasonido son efectivos para el proceso de lixiviación de los elementos de interés contenidos en el polvo de pantalla LCD, ya que por ejemplo el elemento erbio (Er) pasa de un porcentaje de lixiviación del 0.99% sin la presencia de PPI a un 11.99% de lixiviación con la presencia de PPI y US, presentando un comportamiento similar el Gd y el In.

**Tabla 7.** Resultados de la lixiviación asistida con ultrasonido, con y sin pirofosfato de sodio, a temperatura de 25°C y pH 6.

Elemento	ULTRASONIDO			
	CON PIROFOSFATO		SIN PIROFOSFATO	
	Licor de lixiviación		Licor de lixiviación	
	mg/Kg	% extracción	mg/Kg	% extracción
Pr	0.00	<b>0.00</b>	0.00	<b>0.00</b>
Gd	11.41	<b>12.42</b>	5.50	<b>5.99</b>
Er	63.83	<b>11.99</b>	5.25	<b>0.99</b>
In	25.00	<b>1.41</b>	0.00	<b>0.00</b>
Sn	180.33	<b>24.59</b>	2.35	<b>0.32</b>
Fe	37.33	<b>1.69</b>	92.00	<b>4.16</b>
Zn	02.73	<b>12.85</b>	5.95	<b>28.07</b>

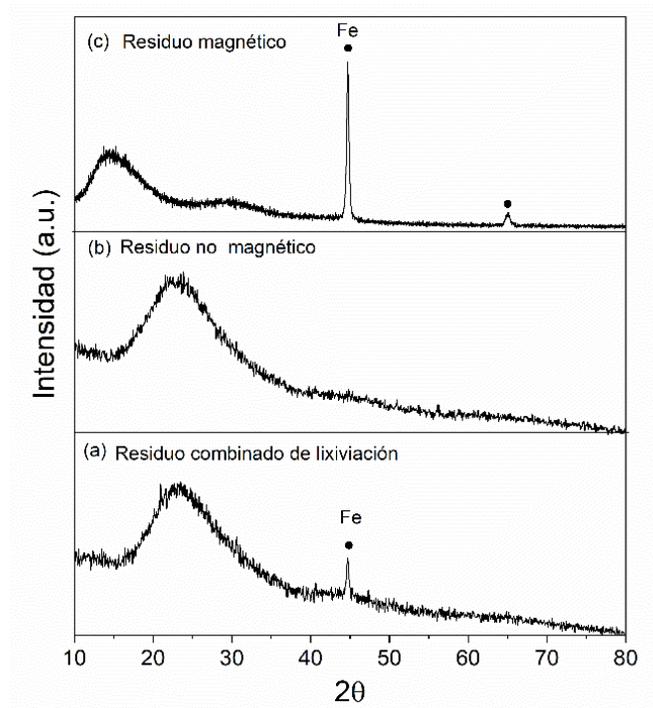
Aunque hasta el momento los resultados no son muy favorables, el uso del ión PPI y la sonda ultrasónica si son prometedores, por lo que se decide seguir con esta línea en la siguiente etapa de lixiviación.

#### 4.2.2 Residuos sólidos posteriores a la lixiviación.

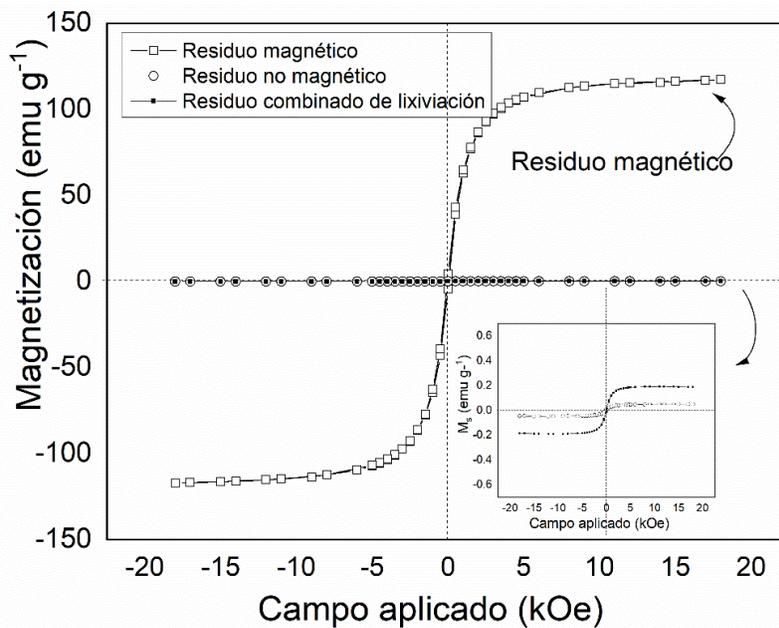
Al terminar las lixiviaciones asistidas con ultrasonido, se obtuvieron dos residuos sólidos diferentes por medio de la lixiviación magnética, la parte que fue separada por medio de un campo magnético se le etiquetó residuo magnético y al material restante se etiquetó como residuo no magnético. A continuación, se presenta el análisis de estos productos, con la finalidad de observar la composición de ambos y el efecto que causa el PPI y el uso del ultrasonido en la lixiviación del polvo de pantalla LCD. En primer lugar, se realizó un análisis, a ambos residuos, por medio de F-RX, D-RX y MEB además de un análisis magnetográfico (VSM) para el residuo magnético y finalmente cada residuo fue digerido con agua regia (HCL:HNO<sub>3</sub>, 3:1) para su análisis en ICP.

Después del proceso de lixiviación ultrasónica, se obtuvo un residuo sólido (residuo de lixiviación). Este residuo se analizó por DRX (Figura 29). Como puede apreciarse en la Figura 29 (a), el residuo de lixiviación consistía en un material amorfo, junto con una pequeña cantidad de Fe cristalino, que se identifica como un pico cerca de 2-theta de 44 °. Debido a la presencia de hierro metálico, el residuo se sometió a una separación magnética, obteniendo un sólido magnético y uno no magnético. Ambos sólidos fueron analizados independientemente por DRX (Figuras 29 (b) y 29 (c)), con respecto al residuo magnético (Figura 29 (c)) se observa que es una matriz de hierro cristalino, probablemente con pequeñas inclusiones de otros metales (gadolinio, praseodimio o elementos similares), evidenciado por el ligero desplazamiento desde su posición teórica en un 2- theta de 44 °.

En contraste, el residuo no magnético, muestra un patrón de DRX típico de un material amorfo, atribuido al material base de sílice, que no se vio afectado por la lixiviación.

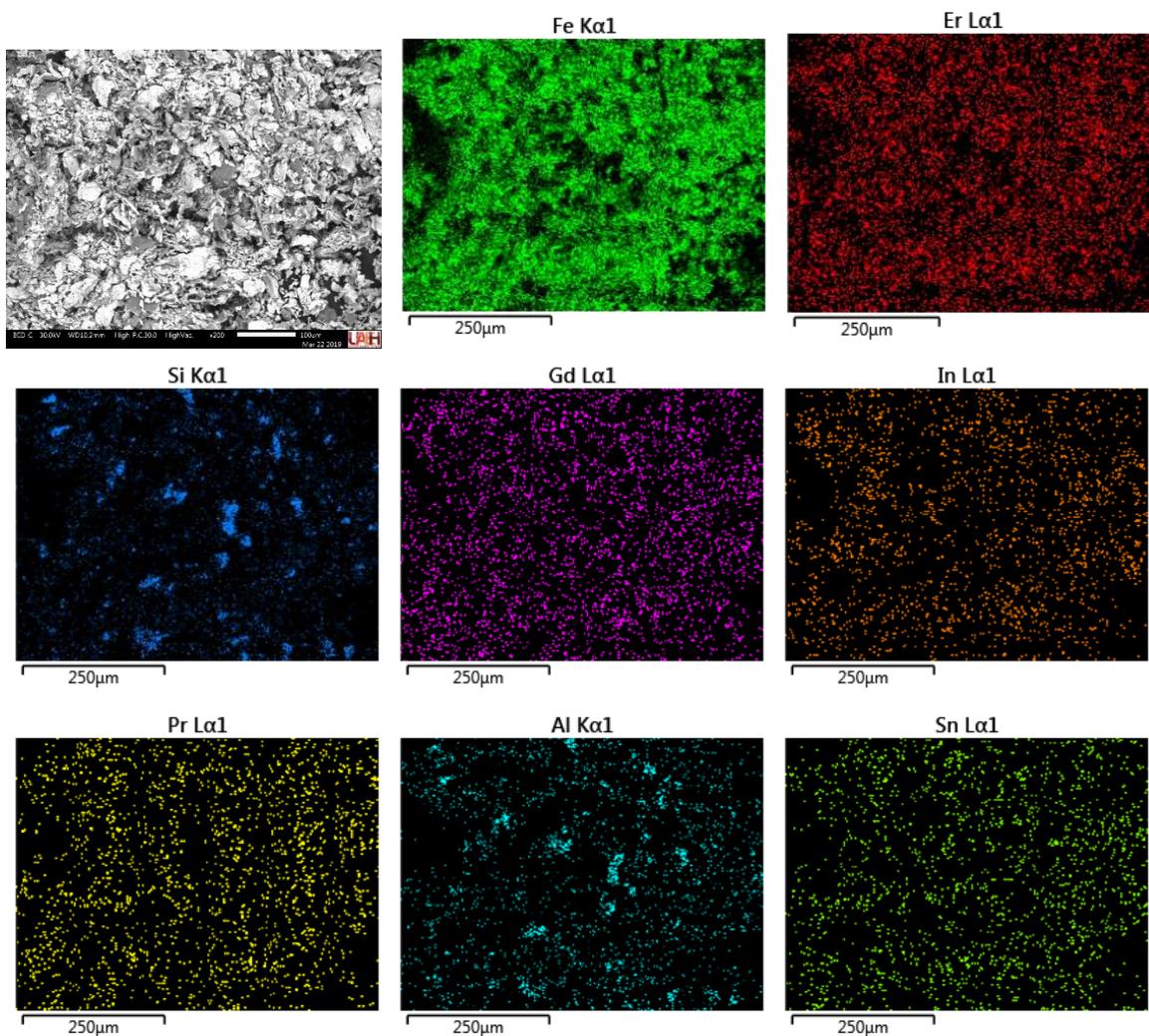


**Figura 29.** D-RX de los diferentes productos obtenidos del proceso de lixiviación asistida con ultrasonido durante 1 h, PPI [0.05M], pH 6, 25°C: a) residuo combinado de la lixiviación, b) residuo no magnético y c) residuo magnético.



**Figura 30.** Curvas de histéresis magnética de los residuos de la lixiviación del polvo de pantalla LCD con asistencia ultrasónica durante 1 h, PPI [0.05M], pH 6 a 25°C.

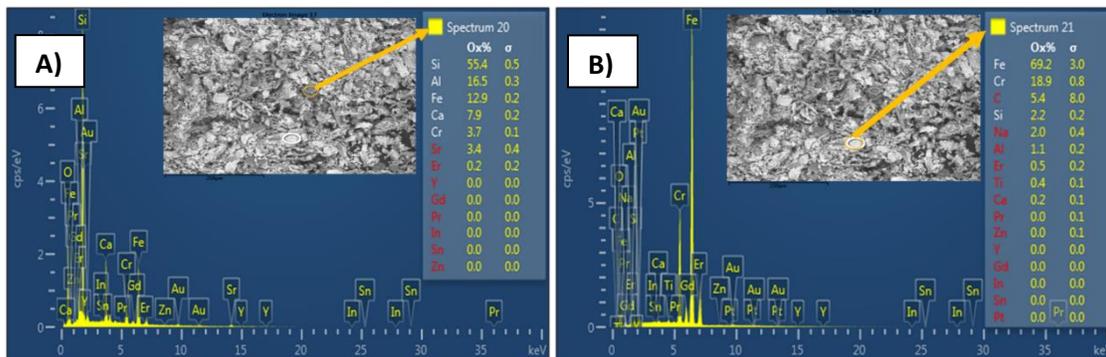
Para caracterizar el comportamiento físico de los residuos, se realizaron las curvas de histéresis a los productos sólidos de la lixiviación del polvo de pantalla LCD con PPI y ultrasonido a pH 6 durante 1 h, estas curvas muestran en la Figura 30. En esta figura se puede observar que el material magnético tiene una magnetización de  $120 \text{ emu g}^{-1}$ , que es atribuido a la presencia de hierro, esto se verifica con el análisis de D-RX de la figura 25 (c), sin embargo, es preciso mencionar que el hierro puro tiene una magnetización de  $210 \text{ emu g}^{-1}$ , lo que indica que el residuo magnético este mezclado con otro material magnético, pero con una magnetización de saturación más baja, formando posiblemente una aleación con el Fe. En cuanto al material no magnético, éste presenta un comportamiento ferromagnético con una magnetización de saturación muy baja de aproximadamente  $0.08 \text{ emu g}^{-1}$ , que es atribuible a la gran cantidad de silicio presente en las pantallas LCD.



**Figura 31.** Mapeo de rayos X del residuo magnético obtenido después de la lixiviación asistida con ultrasonido del polvo de pantalla LCD (-325 mallas) a pH 6 y  $25^{\circ}\text{C}$  durante una hora.

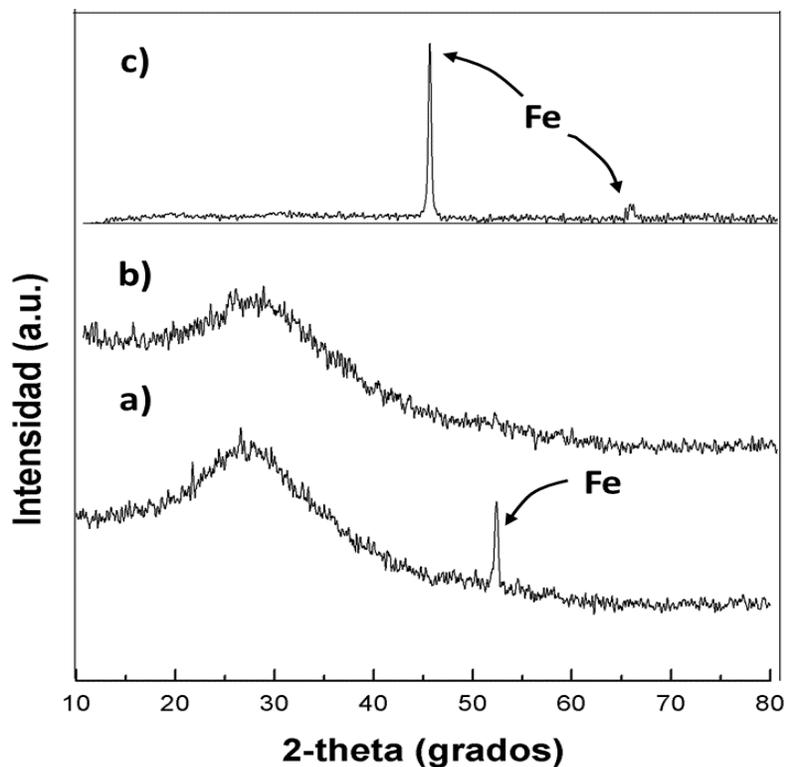
En la Figura 31 se observan la micrografía y mapeo del residuo magnético del tratamiento con ultrasonido (condiciones de pH 6, temperatura de 25°C y 0.05M de pirofosfato de sodio), en un tiempo de una hora. En el mapeo es posible observar la gran cantidad de Fe que contiene el material, así como elementos de tierras raras como Er, Gd, Pr e In, lo cual se puede verificar por medio de los EDS que se realizaron en la muestra magnética (Ver Figura 32), cabe señalar que de acuerdo a las micrografías se observa que hay elementos mucho más pesados que el Fe (NA 26) como pueden ser los elementos de tierras raras (NA entre 57 y 71), por la misma razón se realizaron dos análisis puntuales en diferente área de la micrografía tomada para esta muestra. En la Figura 32 A) el análisis EDS muestra la presencia de Si, Al y Fe principalmente, el área donde se puntualizó el análisis es un área blanca según se observa en la micrografía. En cambio, en la Figura 32 B), el análisis EDS muestra que hay una mayor concentración de Fe, Cr y Er (elemento de tierra rara) en un área oscura de la micrografía.

En los experimentos realizados con peróxido de hidrógeno y pirofosfato de sodio, también se obtuvieron residuos magnéticos y no magnéticos, los cuales fueron caracterizados al igual de los residuos obtenidos por la lixiviación asistida con ultrasonido.



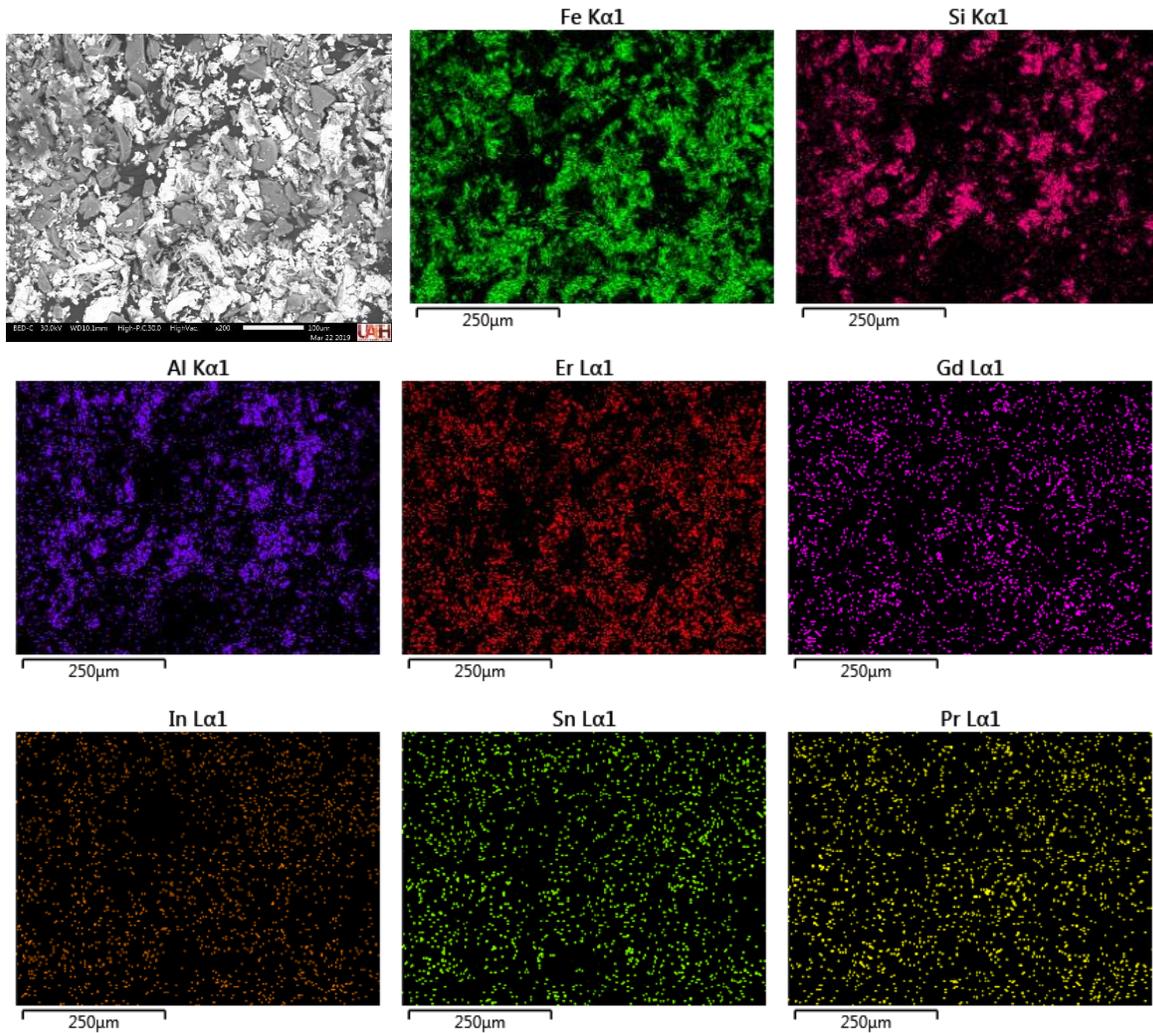
**Figura 32.** Espectros EDS del residuo magnético obtenido por la lixiviación asistida con ultrasonido El espectro proviene del barrido del haz de electrones en la superficie marcada en cada micrografía.

Después del proceso de lixiviación con  $H_2O_2$ , se obtuvo un residuo sólido que se caracterizó por D-RX, sin embargo es muy parecido a los residuos que se obtienen de la lixiviación asistida con ultrasonido, así en la Figura 33 a) se observa un material amorfo con la presencia de una parte cristalina que se cree es el Fe, al separar el material magnético y caracterizarlo por D-RX se obtiene un material cristalino cuyos picos principales corresponden al Fe que es separado del material amorfo (Figura 33 b)).

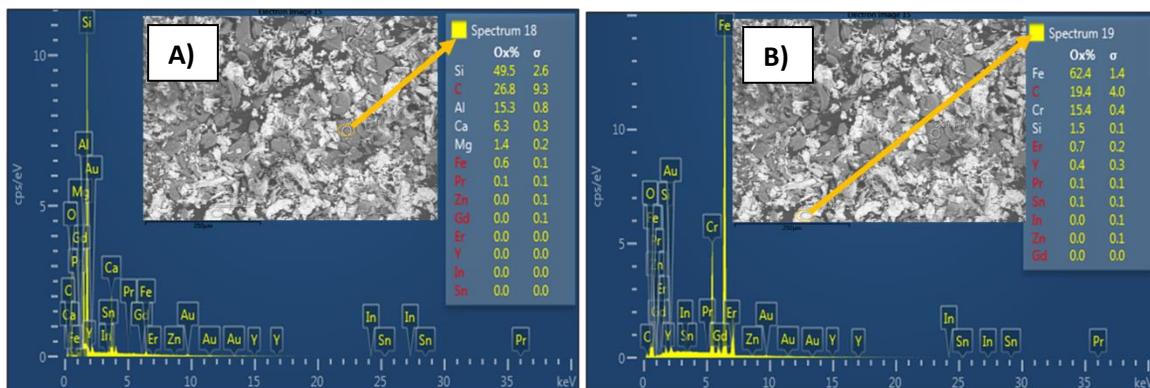


**Figura 33.** D-RX de los diferentes productos obtenidos del proceso de lixiviación con  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3%): a) residuo de la lixiviación con PPI 0.05 M y  $\text{H}_2\text{O}_2$  (3%) durante 3 h, pH 6 y temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , b) residuo no magnético y c) residuo separado magnéticamente.

El residuo magnético obtenido de esta lixiviación con peróxido de hidrógeno (3%) y pirofosfato de sodio [0.05M] durante 3 horas a un pH 6 y a una temperatura de  $25^\circ\text{C}$ , se analizó por medio de un microscopio electrónico de barrido, realizando un mapeo para conocer cualitativamente su composición (ver Figura 34). Se observa que mayoritariamente el residuo magnético está compuesto por Fe teniendo presencia de elementos de TR y de In. Para verificar esta información, también se realizó en el mismo equipo un análisis elemental por EDS (ver Figura 35) el cual muestra, al igual que en el experimento con US, la presencia de elementos con diferencia significativa de peso, lo cual pudiera estar relacionado a la diferencia en los número atómicos entre el Fe y los elementos de TR. En la Figura 35 se observa la presencia mayoritaria de Fe, junto con elementos como Si, Al, Cr, Mg, Pr, Gd, Zn, Y, Er y Sn.

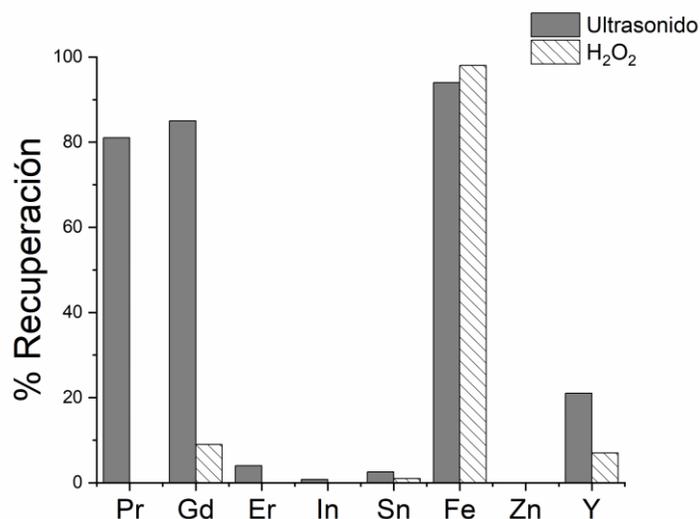


**Figura 34.** Mapeo de rayos X del residuo magnético obtenido después de la lixiviación con PPI [0.0.5M] y con H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%) del polvo de pantalla LCD (-325 mallas) a pH 6 y 25°C durante tres horas.



**Figura 35.** Espectros EDS del residuo magnético obtenido por la lixiviación con PPI [0.05M] y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%) durante 3 h a temperatura 25°C. El espectro proviene del barrido del haz de electrones en la superficie marcada en cada micrografía, A) área menos densa, B) área más densa.

Para determinar cuantitativamente que elementos y en qué cantidad se encuentran dentro del residuo magnético, éste se digesto con agua regia (HCL:HNO<sub>3</sub>, 3:1), durante 2h a 60°C y agitación constante; el licor obtenido se filtró y diluyó para poder analizar por espectroscopia de plasma de acoplamiento inductivo (ICP), obteniendo los resultados que se muestran en la Figura 36, donde se observa que el ultrasonido durante una hora, con presencia de PPI [0.05 M], pH 6 a 25°C puede recuperar importantes porcentajes de elementos de TR, cómo Gd (85%) y Pr (88%), para posteriormente depositarlos o alearlos en el material magnético.



+

**Figura 36.** Porcentajes de recuperación de elementos contenidos en el polvo de pantalla LCD por medio del material magnético derivado de las lixivitaciones con US o peróxido de hidrógeno (3%), ambas a condiciones de PPI [0.05M], 25°C, pH 6 durante 1 h.

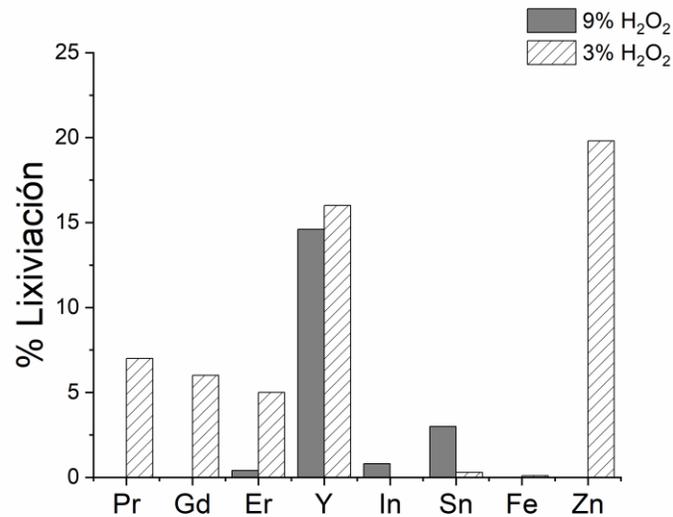
#### 4.2.3 Lixiviación con PPI y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>

El peróxido de hidrógeno (H<sub>2</sub>O<sub>2</sub>) puede actuar como oxidante y/o reductor (anfolito) según las siguientes reacciones (Hepler, 1968; González Sánchez, 2010):

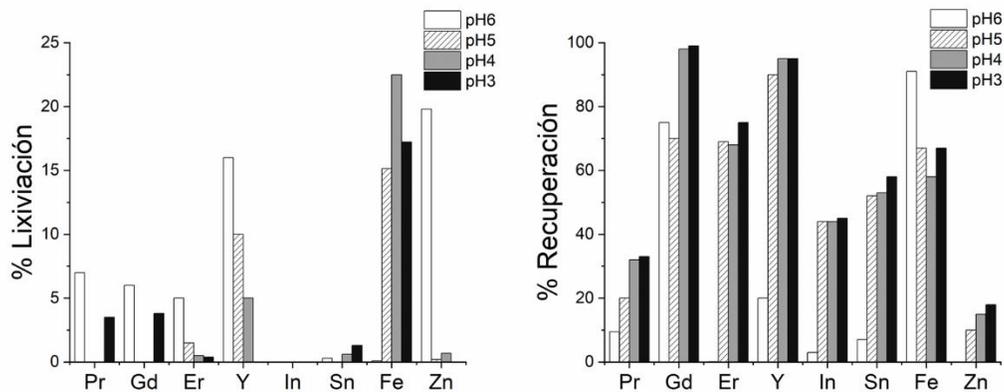


En este sentido, algunos investigadores han reportado el uso de H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> para mejorar u optimizar procesos de lixiviación de elementos de tierras raras (Lu, Lu & Liu, 2020) y algunos metales de transición (González Sánchez, 2010), razón por la cual se utilizó este reactivo a dos concentraciones 9% y 3%, junto con el pirofosfato de sodio [0.05M], durante 3 horas y a diferentes valores de pH en solución con el propósito de mejorar el proceso de lixiviación de los elementos de interés contenidos en las pantallas LCD. En la Figura 37 se observa el porcentaje de lixiviación del polvo de pantallas LCD (-325 mallas) utilizando pirofosfato de sodio al 0.05M, peróxido de hidrógeno al 9% y al 3%, agitación constante de 600 rpm,

durante 3 horas y a pH 6. En la gráfica se perciben mejores resultados al utilizar peróxido de hidrógeno a una concentración del 3%, aunque los resultados no son muy favorables pues solo se logra lixiviar 5% de la cantidad de Erblio, el cual es uno de los elementos de mayor interés para su recuperación; por lo consiguiente es que se decide continuar con los experimentos utilizando H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> concentrado al 3% manteniendo la concentración de PPI, el tiempo, las rpm y variando el pH desde un valor de 6 hasta 3, tal como se muestra en la Figura 38.



**Figura 37.** Porcentajes de lixiviación de elementos de interés contenidos en el polvo de pantallas LCD (-325 mallas), utilizando PPI [0.05M], pH 6, 600 rpm, tiempo igual a 3 h, a 25 °C y H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (9% y 3%).



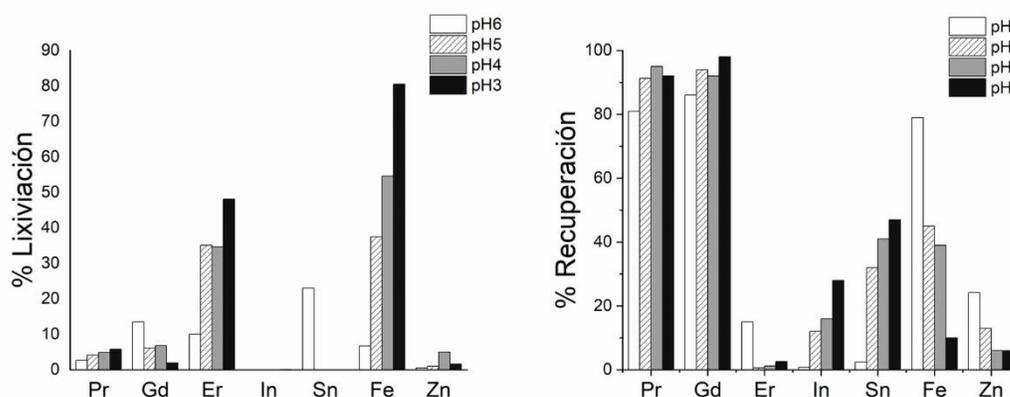
**Figura 38.** Porcentajes de lixiviación (solución) y de recuperación (material magnético) de elementos de interés contenidos en el polvo de pantalla LCD (-325 mallas), utilizando PPI [0.05M], 600 rpm, a 25 °C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3%), tiempo igual a 3 h y a diferentes valores de pH (6, 5, 4 y 3).

Como se observa en la Figura 38, los mejores resultados en la lixiviación de los elementos de TR se obtienen cuando el pH de la solución de lixiviación es igual a 6, sin embargo, al

observar el material magnético recuperado del residuo sólido de lixiviación, se aprecia que a valores de pH más ácidos se logran porcentajes elevados de recuperación de elementos de TR e In en este material, por lo tanto, hasta ahora, las mejores condiciones de lixiviación son al utilizar valores de pH de 4 y 3. Además estos resultados pudieran mostrar que el peróxido de hidrógeno está fungiendo como un agente reductor para los elementos de TR e In que pasan a formar parte de un sólido.

#### 4.2.4 Lixiviación con PPI y US

Como se mencionó en el apartado 1.4.2, el ultrasonido es una herramienta que ayuda en la optimización del proceso de lixiviación, es decir mejora la duración, la presión y la energía por molécula en una reacción química, por consiguiente, se decide realizar pruebas de lixiviación asistida con ultrasonido.

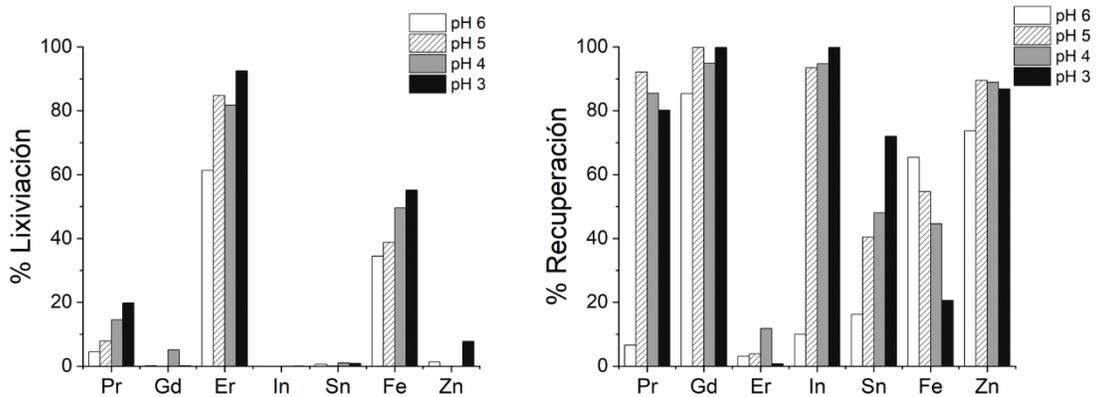


**Figura 39.** Porcentajes de lixiviación (solución) y de recuperación (material magnético) de elementos de interés contenidos en el polvo de pantalla LCD (-325 mallas), utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), a 25 °C, tiempo igual a 1 h y a diferentes valores de pH (6, 5, 4 y 3).

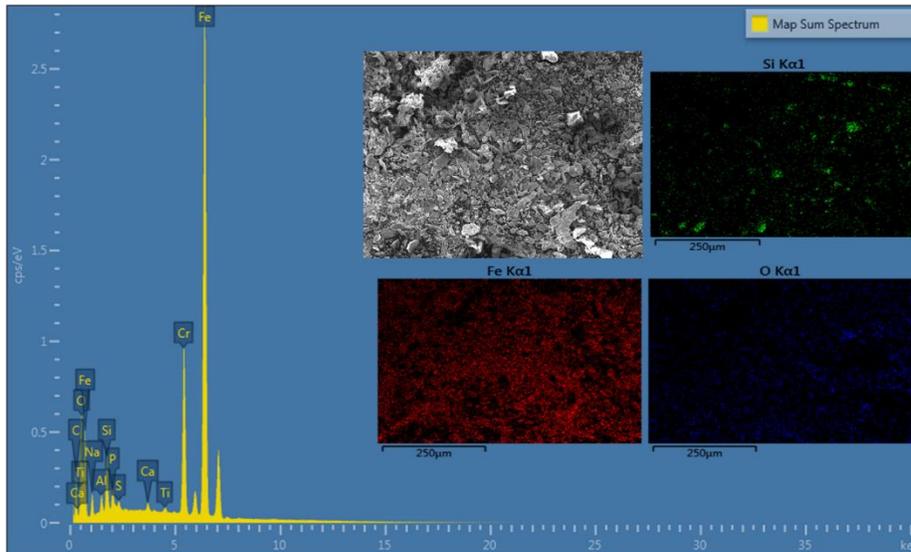
En pruebas iniciales se utilizó pirofosfato de sodio ( $\text{Na}_4\text{P}_2\text{O}_7$ ) a una concentración de 0.05M, agua desionizada, polvo de pantalla LCD (-325 mallas), tiempo de lixiviación de 1 h y diferentes valores de pH (6, 5, 4 y 3), tal como se muestra en la Figura 39 los porcentajes de lixiviación del elemento Er mejoraron considerablemente, pasando de recuperar el 5 % en los experimentos con  $\text{H}_2\text{O}_2$  a recuperar 48.12 % utilizando la sonda ultrasónica durante la lixiviación y a pH 3; al mismo tiempo, los porcentajes de recuperación de Pr mejoraron hasta alcanzar un 92 % de recuperación por medio de la separación magnética.

También se realizaron experimentos aumentando el tiempo de lixiviación con asistencia ultrasónica a 2 horas, manteniendo las condiciones de concentración de PPI, frecuencia de sonda ultrasónica y tamaño de partícula del polvo LCD (ver Figura 40), para estas pruebas se observa que al aumentar el tiempo de lixiviación asistida con ultrasonido, los porcentajes de lixiviación y recuperación de los elementos de interés aumentan significativamente, tal

es el caso del Er, que paso de una lixiviación de 48 % (1 hora) a 93 % (2 horas), a un pH de lixiviación de 3, para los valores de pH de 6, 5 y 4 también hubo un aumento en el porcentaje de lixiviación, sin embargo, probablemente para lograr un mayor porcentaje de lixiviación del Er, es necesario aumentar el tiempo de la prueba. En cuanto al material recuperado magnéticamente se observa que se logra la optimización de la recuperación del Pr, Gd e In a pH de lixiviación entre 5 y 3.



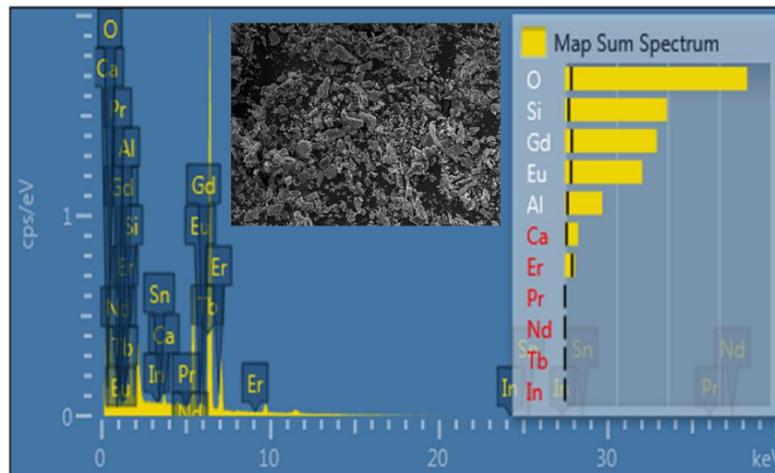
**Figura 40.** Porcentajes de lixiviación (solución) y de recuperación (material magnético) de elementos de interés contenidos en el polvo de pantalla LCD (-325 mallas), utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), a 25 °C, tiempo igual a 2 h y a diferentes valores de pH (6, 5, 4 y 3).



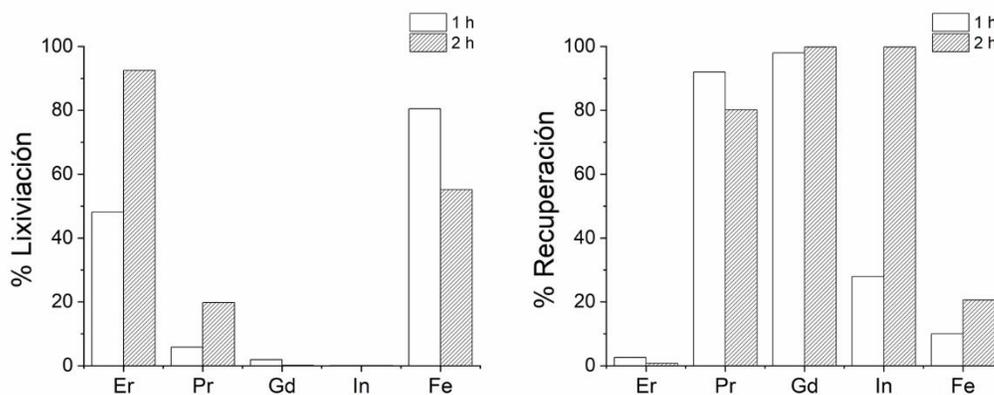
**Figura 41.** Análisis EDS, micrografía a 200x y mapeo de la muestra magnética obtenida de la lixiviación del polvo LCD (-325 mallas) utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), a 25°C, tiempo igual a 2 h a pH 6.

Como se observa en la micrografía y análisis EDS de la muestra magnética obtenida de la lixiviación con US a pH 6 durante 2 horas (ver Figura 41) la composición es mayoritaria para Fe, Si y O, lo que permite decir que la mayoría de los componentes en el polvo de pantalla

LCD son óxidos, como puede corroborarse en el mapeo de la muestra. Por lo contrario, en el análisis EDS de la muestra magnética obtenida de la lixiviación con US durante 2 horas a pH 3 (ver Figura 42) respalda los resultados obtenidos por el análisis en ICP de la digestión de la muestra, pues existe la presencia de elementos de TR dentro de la muestra magnética.



**Figura 42.** Análisis EDS, micrografía a 200x y mapeo de la muestra magnética obtenida de la lixiviación del polvo LCD (-325 mallas) utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), a 25°C, tiempo igual a 2 h a pH 3.



**Figura 43.** Comparativo de los porcentajes de lixivación (solución) y de recuperación (material magnético) de elementos de interés contenidos en el polvo de pantalla LCD (-325 mallas), utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), a 25 °C, durante 1 y 2 horas a pH 3.

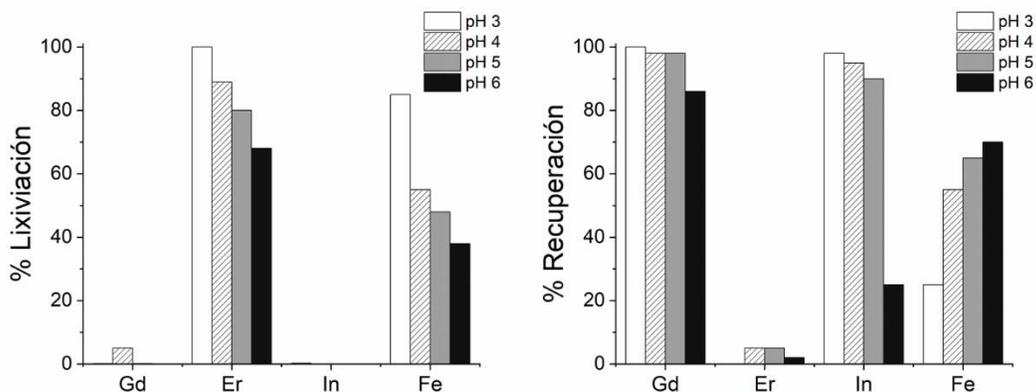
En la Figura 43 se observa un comparativo del porcentaje de lixivación y recuperación de los elementos de mayor interés (Er, Pr, Gd, In y Fe) a pH 3, en relación al tiempo de lixiviación asistida con ultrasonido, de 1 h a 2 h. En esta figura se aprecia la mejora en la lixiviación del Er, además los porcentajes de recuperación por medio del material magnético mejoran considerablemente para el In, llegando a porcentajes de recuperación

por encima del 95 %. Por este motivo es que se determina que el mejor tiempo de lixiviación asistida con US es de 2 horas.

Este comportamiento puede referirse, así como se mencionó en el apartado 1.4.2, a que el ultrasonido ayuda a la formación de radicales libres  $H^{\cdot}$  y  $OH^{\cdot}$  en la solución de lixiviación, que al combinarse forman  $H_2$  y  $H_2O_2$  los cuales generan efectos físicos y químicos y a su vez actúan como un anfolito, pues para el Gd, el Pr y el In el  $H_2O_2$  (generado por el US) actúa como agente reductor. Como se vio anteriormente, la lixiviación de todos los metales de estado de oxidación +III, mejora formando iones complejos con el PPI y conjuntamente la sonicación, por medio de las cavitaciones acústicas, permita microfracturas o rompimientos de la superficie de las partículas del material de partida lo que aumenta la zona de reacción con el agente lixivante (PPI) es decir, se optimizan las condiciones de lixiviación y/o recuperación de los elementos de interés.

#### 4.2.5 Lixiviación con PPI, US y $H_2O_2$

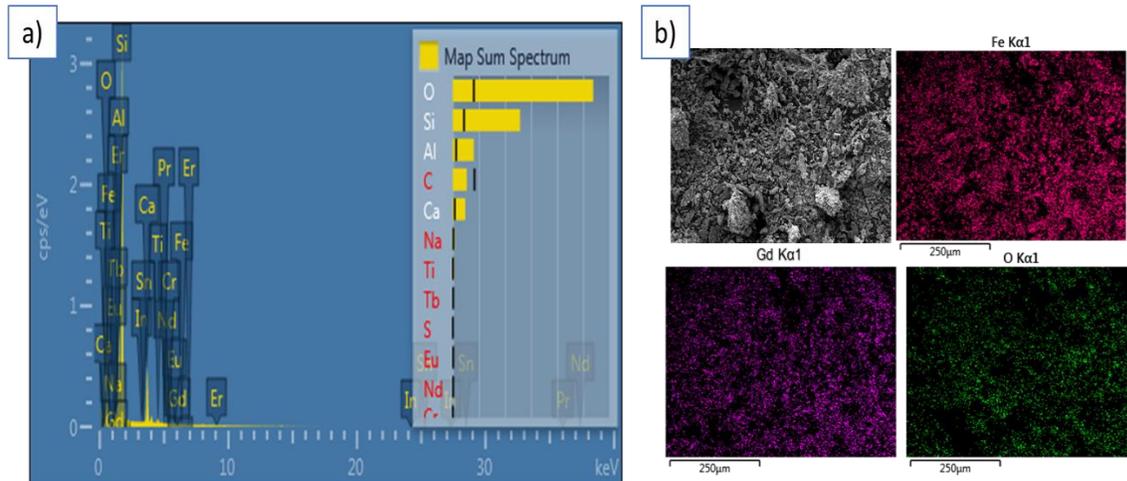
Con los resultados obtenidos hasta el momento y observando que tanto el uso del peróxido de hidrógeno ( $H_2O_2$ ) como del ultrasonido mejoran las condiciones de lixiviación de las tierras raras y el indio, por lo tanto, se decide realizar pruebas utilizando una combinación de ambos.



**Figura 44.** Porcentajes de lixiviación (solución) y de recuperación (material magnético) de elementos de interés contenidos en el polvo de pantalla LCD (-325 mallas), utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz),  $H_2O_2$  (3 %), a 25 °C, tiempo igual a 2 h y a diferentes valores de pH (6, 5, 4 y 3).

Las pruebas consistieron en el uso de  $H_2O_2$  a una concentración del 3 %, el uso de la sonda ultrasónica con una frecuencia de 90 kHz, una concentración de 0.05 M de Pirofosfato de sodio (PPI), polvo de pantalla LCD (-325 malla), durante 2 horas a valores de pH entre 6 y 3. El comportamiento en la disolución de los elementos de TR e In se ven favorecidos al incorporar el peróxido de hidrógeno a los experimentos, pues por ejemplo para el Er, se logra la recuperación en solución del 100 %, el Gd y el In se recuperan magnéticamente en

porcentajes de 100 % y 98 % respectivamente, a pH 3. La Figura 45 a) muestra el EDS realizado al residuo sólido no magnético, en el que se observa la presencia mayoritaria de silicio, oxígeno y aluminio, en cambio en la Figura 45 b) (mapeo del residuo sólido magnético) se aprecia que el Gd y el Fe pasaron a este sólido que fue separado magnéticamente.

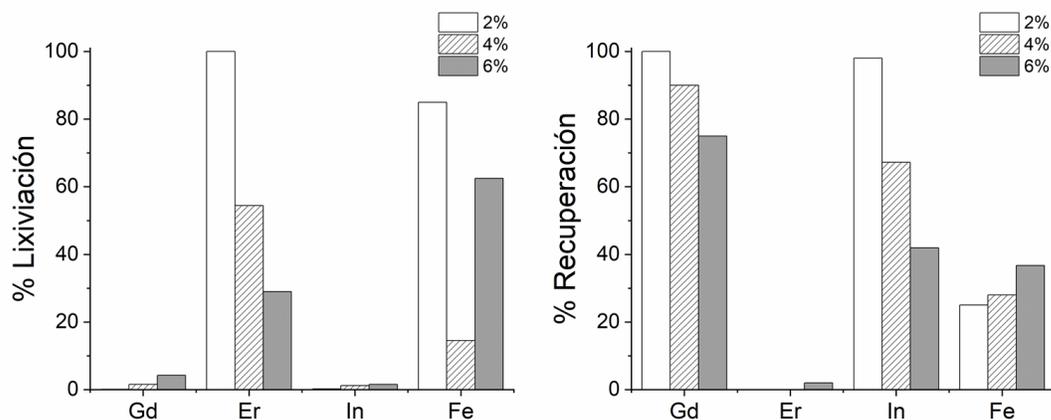


**Figura 45.** Análisis EDS del residuo no magnético y micrografía a 200x con mapeo del residuo magnético, ambos obtenidos de la lixiviación del polvo LCD (-325 mallas) utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), a 25 °C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 %), tiempo igual a 2 h a pH 3.

### 4.3 Aumento del sólido a lixiviar

Con la intención de optimizar el proceso en cuanto a cantidad de reactivos a utilizar, se realizaron experimentos manteniendo las condiciones que dieron mejores resultados, es decir, se mantuvo la molaridad del pirofosfato de sodio [0.05 M], el pH de la solución se conservó en 3, el tiempo de lixiviación asistida con ultrasonido fue de 2 horas y se utilizó H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> al 3 % de concentración, en la Figura 46 se muestra el comportamiento del aumento de la cantidad de polvo LCD a lixiviar, las primeras pruebas fueron al 2 % de sólidos, seguido al 4 % y por último al 8 % de polvo LCD en solución lixiviante.

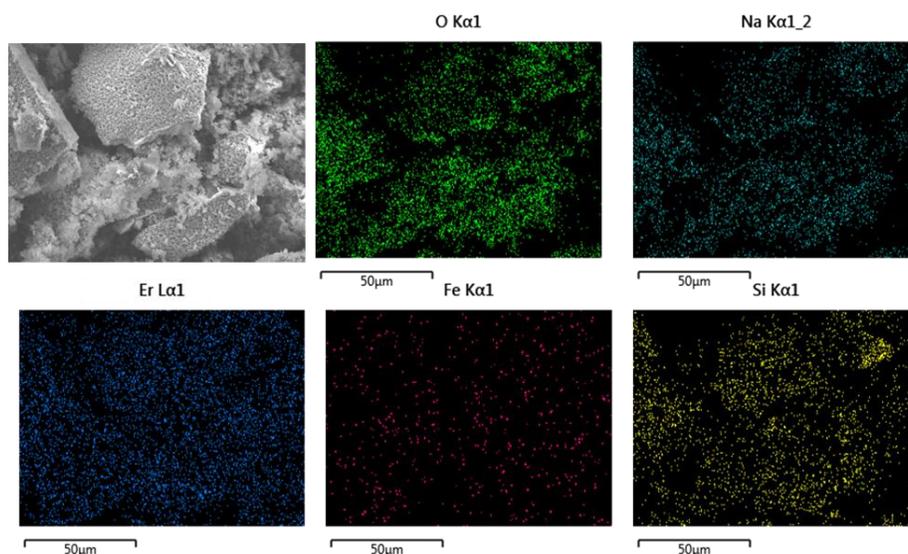
En estas pruebas se observa que al aumentar la cantidad de sólidos, baja el porcentaje de lixiviación y recuperación de los elementos de TR e In, lo que indica la necesidad de aumentar alguno (s) de los factores que intervienen en el proceso, es decir pudiera aumentar el tiempo de lixiviación asistida con ultrasonido, aumentar la intensidad del ultrasonido, modificar el valor del pH, o incluso aumentar la molaridad del reactivo lixivante (PPI), sin embargo estos experimentos quedan como un trabajo a futuro, con la finalidad de mejorar u optimizar el proceso de lixiviación de las TR e In contenidos en las pantallas LCD.



**Figura 46.** Porcentajes de lixiviación (solución) y de recuperación (material magnético) de elementos de interés contenidos en el polvo de pantalla LCD (-325 mallas), utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), a 25 °C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 %), tiempo igual a 2 h, a pH 3 con diferentes porcentajes de sólidos lixiviados (2 %, 4 % y 6 %).

#### 4.4 Recuperación de Er variando pH

Observando los diagramas de distribución de especies en el apartado 2.4 de esta tesis, se aprecia que al modificar los valores de pH es posible la recuperación de los elementos de TR que se encuentren en solución, para este caso es factible la precipitación del Er como un hidróxido, aumentando el valor de pH por encima de 9, por lo tanto, a la solución lixiviante se le agregaron perlas de NaOH (hidróxido de sodio) hasta llegar a un pH 12 donde se observó la precipitación de TR.



**Figura 47.** Análisis por MEB del precipitado obtenidos al modificar el pH de la solución obtenida de la lixiviación del polvo LCD (-325 mallas) utilizando PPI [0.05M], sonda ultrasónica (90 KHz), a 25°C, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 %), tiempo igual a 2 h a pH 3.

**Tabla 8.** Resultados de la precipitación al modificar el pH, con hidróxido de sodio, del licor obtenido de la lixiviación asistida con ultrasonido, PPI [0.05 M], pH 3, H<sub>2</sub>O<sub>2</sub> (3 %) a 25 °C durante 2 horas.

<b>Elemento</b>	<b>Recuperación (%)</b>
Pr	0.0
Gd	0.0
Er	90.4
In	0.3
Sn	0.0
Fe	0.0
Zn	0.0
Sr	2.8

En la Figura 47 se muestra el análisis por MEB del precipitado obtenido anteriormente, el mapeo de la micrografía muestra, entre otros elementos, Er en una cantidad considerable. y con la finalidad de determinar la cantidad de Er recuperado, el precipitado obtenido se digesto en agua regia (HCl:HNO<sub>3</sub> 3:1) durante 2 horas a 60°C y posteriormente, la solución obtenida se analizó por ICP, el análisis muestra que se logró recuperar selectivamente el 90.4 % del Er contenido en el polvo de pantalla LCD tal como se muestra en la Tabla 8.

El análisis en ICP de la solución filtrada posterior a la precipitación, muestra que la cantidad de Er contenido en los licores de lixiviación disminuyó, pasando de una concentración de 477 mg kg<sup>-1</sup> a 396 mg kg<sup>-1</sup>, es decir se recuperó el 83 % del erbio como un hidróxido (Er(OH)<sub>3</sub>). Por lo consiguiente, con los resultados obtenidos se crea la posibilidad de recircular esta solución, posterior al restablecimiento del pH al valor óptimo para el proceso de lixiviación del polvo de pantalla LCD bajo las condiciones establecidas en este tema de estudio.

## CONCLUSIONES

En este trabajo fue posible estudiar la posibilidad de recuperación de los REE contenidas en las pantallas LCD provenientes de diferentes aparatos tecnológicos tales como televisores, celulares, computadoras, tabletas, etc., utilizando pirofosfato de sodio y sonda ultrasónica, concluyendo lo siguiente:

La caracterización inicial mediante DRX mostró que la muestra es amorfa, esto debido a la gran cantidad de silicio contenido en las pantallas, sin embargo, al realizar un análisis de mapeo de elementos por MEB, fue posible observar la presencia de REE dispersos en el polvo de pantalla LCD (-325 mallas); de igual manera, el análisis por EDS mostró la presencia de estos elementos, además de una gran cantidad de oxígeno. Lo anterior permite considerar que dichos elementos se encuentran en forma de óxidos; esto fue posible corroborarlo al realizar una magnetometría de muestra vibrante (VSM). El análisis por ICP ayudó a determinar de manera cuantitativa la cantidad de REE e In contenidos en las pantallas LCD, exponiendo que el Er existe en cantidades interesantes para su recuperación.

El estudio termodinámico permitió establecer la posibilidad de utilizar pirofosfato de sodio como el agente complejante de las tierras raras presentes en el polvo de pantalla LCD en un amplio intervalo de pH (de 0 a 6). Sin embargo, fue necesario el uso de agentes reductores para acelerar el proceso de lixiviación, como son el peróxido de hidrógeno y el uso de ultrasonido. Esta última técnica, además de formar iones  $H^+$  y  $OH^-$ , permite la ruptura de la superficie de las partículas y las condiciones extremas que se generan en la implosión de las burbujas generadas por el US en conjunto ayudan a la exposición y reactividad de los REE con el pirofosfato.

Las diferentes pruebas de lixiviación realizadas demostraron que el uso del pirofosfato a una concentración de 0.05 M, uso de ultrasonido, peróxido de hidrógeno al 3 %, a temperatura ambiente (25 °C) y a un valor de pH 3 fue selectivo para la disolución de erbio contenido en las pantallas LCD. Los elementos erbio, gadolinio e indio se extrajeron selectivamente del polvo de pantallas LCD en desuso, mediante el uso de lixiviación asistida con ultrasonido, seguido por una separación magnética del residuo en un sólido magnético y otro no magnético. El Er terminó en la solución lixivante, mientras Gd e In se concentraron en el sólido magnético. Se alcanzaron recuperaciones máximas de 93 %, 99% y 90 % de Er, Gd e In respectivamente, relativas al contenido inicial de estos elementos en la materia prima. Estos resultados son sensiblemente superiores a los reportados por otros métodos.

Por tanto, este método de recuperación selectiva de REE e In es sin duda una alternativa novedosa, de bajo coste, atóxica y sobre todo respetuosa con el medio ambiente a los procedimientos convencionales que se emplean actualmente.

## TRABAJOS CITADOS

- Behera, S., Panda, S., Mandal, D., & Parhi, P. (2019). Ultrasound and Microwave assisted leaching of neodymium from waste magnet using organic solvent. *Hydrometallurgy*, 185, 61-70. doi:10.1016/j.hydromet.2019.02.003
- Yu, C., Yang, Z., Huang, A., Chai, Z., Qiu, J., Song, Z., & Zhou, D. (2017). Photoluminescence properties of tellurite glasses doped Dy<sup>3+</sup> and Eu<sup>3+</sup> for the UV and blue converted WLEDs. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 457, 1-8. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2016.11.025
- Adachi, G.-y., Shinozaki, K., Hirashima, Y., & Machida, K.-i. (1990). Rare earth separation using chemical vapor transport with LnCl<sub>3</sub>-AlCl<sub>3</sub> gas phase complexes. *Journal of the Less-Common Metals*, 169, L1-L4. doi: 10.1016/0022-5088(91)90225-5
- Alemrajabi, M., Rasmuson, Å., Korkmaz, K., & Forsberg, K. (1 de Febrero de 2017). Recovery of rare earth elements from nitrophosphoric acid solutions. *Hydrometallurgy*, 169, 253–262. doi: 10.1016/j.hydromet.2017.01.008
- Alguacil, F., & Rodríguez, F. (1997). Procesos de separación de tierras raras. *Revista de Metalurgia*, 33(3), 187-196. doi: 10.3989/revmetalm.1997.v33.i3.862
- Alonso, E., Sherman, A., Wallington, T., Everson, M., Field, F., Roth, R., & Kirchain, R. (2012). Evaluating Rare Earth Element Availability: A Case with Revolutionary Demand from Clean Technologies. *Environmental Science & Technology*, 46, 3406-3414. doi:10.1021/es203518d
- Alvarado Hernández, L., Lapidus, G. T., & González, F. (2019). Recovery of rare earths from waste cathode ray tube (CRT) phosphor powder with organic and inorganic ligands. *Waste Management*, 95, 53-58. doi:10.1016/j.wasman.2019.05.057
- Anderson, C., Anderson, C., & Taylor, P. (2013). Survey of recycled rare earths metallurgical. *Canadian Metallurgical Quarterly*, 52(3), 249-256. doi: 10.1179/1879139513Y.0000000091
- Atkins, P. W., & Jones, L. L. (2016). *Chemical Principles: The Quest for Insight*. Nueva York: Macmillan Learning. ISBN: 0-7167-3596-2.
- Avdibegović, D. Y. (2018). Combined multi-step precipitation and supported ionic liquid phase chromatography for the recovery of rare earths from leach solutions of bauxite residues. *Hydrometallurgy*, 180, 229-235. doi:10.1016/j.hydromet.2018.07.023
- Baldé, K., Forti, V., Gray, V., Kuehr, R., & Stegmann, P. (2017). *The Global E-waste Monitor 2017: Quantities, Flows, and Resources*. Bonn/Geneva/Vienna: United Nations University (UNU), International Telecommunication Union (ITU) & International Solid Waste Association (ISWA).
- Ballato, J., Lewis, J., & Holloway, P. (3 de Diciembre de 1999). Display Applications of Rare-Earth Doped Materials. *MRS meeting Fall, Septiembre 1999*, 51-56. doi:10.1557/S0883769400053070
- Barbara, K., Reck, T. E., & Graedel. (2012). Challenges in Metal Recycling. *Science*, 337, 690-695. doi: 10.1126/science.1217501
- Behera, S., Mohapatra, R., Das, D., & Parhi, P. (2020). Chapter 6 Investigation on Extraction and Recovery of Rare Earth Elements from Secondary Solid Waste. En R. K. Jyothi, *Rare-Earth Metal Recovery for Green Technologies* (págs. 111-135). Springer. doi:10.1007/978-3-030-38106-6
- Binnemans, K., & Moors, D. (2002). Narrow band photoluminescence of europium-doped liquid crystals. *Journal of Materials Chemistry*, 12(12), 3374-3376. doi:10.1039/b206810a
- Binnemans, K., Jones, P. T., Blanpain, B., Gerven, T. V., Yang, Y., Walton, A., & Buchert, M. (2013). Recycling of rare earths: a critical review. *Journal of Cleaner Production*, 51, 1-22. doi:10.1016/j.jclepro.2012.12.037

- Blakely, C., Cooter, J., Khaitan, A., Sincer, I., & Williams, R. (2012). Rare Earth Metals & China. *Gerald R. Ford School of Public Policy*, 2-19.
- Borra, C., Pontikes, Y., Binnemans, K., & Van Gerven, T. (2015). Leaching of rare earths from bauxite residue (red mud). *Minerals Engineering.*, 1-13. doi: 10.1016/j.mineng.2015.01.005
- Cárdenas Espinosa , R. D. (2013). La invisibilidad de la basura electrónica y su incidencia en el medio ambiente. *Desarrollo Local Sostenible*, 3(9), 1-17.
- Cerati, M. K. (14 de febrero de 2017). *Banco Mundial*. Recuperado el 9 de Marzo de 2018, de Banco Mundial: <http://www.bancomundial.org/es/news/feature/2017/02/14/brasil-basura-electronica-desechos-valen-millones>
- Chancerel, P., Meskers, C., Hagelüken, C., & Rotter, V. S. (2009). Assessment of precious metal flows during preprocessing of waste electrical and electronic equipment. *Journal of Industrial Ecology* , 13(5), 791-810. doi: 10.1111/j.1530-9290.2009.00171.x
- Chen, Y., Feng, Q., Zhang, G., Liu, D., & Liu, R. (2018). Effect of sodium pyrophosphate on the reverse flotation of dolomite from apatite. *Minerals*, 8(278). doi:10.3390/min8070278
- Chi, X., Streicher Porte, M., Wang, M., & Reuter, M. (2011). Informal electronic waste recycling: A sector review with special focus in China. *Waste Management*, 31, 731-742.
- Choi, Y., Yun, J., & Park, S. (2016). Flat panel display glass: current status and future. *Journal of Non-Crystalline Solids*, 431, 2-7. doi:10.1016/j.jnoncrysol.2015.05.007
- Clavijo Díaz, A. (2002). *Fundamentos de química analítica: equilibrio iónico y análisis químico*. Bogotá, Colombia: Universidad Nacional de Colombia UNIBIBLOS.
- Cui, J., & Forssberg, E. (2003). Mechanical recycling of waste electric and electronic equipment: a review. *Journal of Hazardous Materials* , B99, 243-263. doi:10.1016/S0304-3894(03)00061-X
- Cui, J., & Zhang, L. (2008). Metallurgical recovery of metals from electronic waste: A review. *Journal of Hazardous Materials*, 158, 228-256. doi:10.1016/j.jhazmat.2008.02.001
- De Michelis , I., Ferella, F., Varelli, E., & Vegliò, F. (3 de julio de 2011). Treatment of exhaust fluorescent lamps to recover yttrium: Experimental and process analyses. *Waste Management* , 31, 2559–2568. doi:10.1016/j.wasman.2011.07.004
- Dodson, J. R., Hunt, A. J., Parker, H. L., Yang , Y., & Clark, J. H. (2012). Elemental sustainability: Towards the total recovery of scarce metals. *Chemical Engineering and Processing*, 51, 69-78. doi:10.1016/j.cep.2011.09.008
- Driesen , K., & Binnemans, K. (9 de Diciembre de 2003). Temperature-driven luminescence switching of europium(III) in a glass dispersed liquid crystal film. *Liquid Crystals*, 31(4), 601-605. doi:10.1080/02678290410001667399
- Ebbing, D. D., & Gammon, S. D. (2010). *Química General, Novena Edición*. México : Cengage Learning Editores S. A.
- Gadwala, N., Ravinder, D., Edapalli, S., Vani, K., & Thota, R. (2021). Low temperature magnetic properties of erbium doped Bismuth nano-ferrites. *Research Square*. doi:10.21203/rs.3.rs-339645/v1
- Galicia Villanueva, S., Martínez Villegas , F., & Villalobos Gutiérrez , A. (2017). Desperdicio electrónico, una oportunidad de negocio sustentable en empresas de reciclado en el D.F. *TEPEXI Boletín Científico de la Escuela Superior Tepeji del Río*, 4(8). doi:10.29057/estr.v4i8.2370
- Garriz, A., & Chamizo, J. A. (1998). *Química*. Naucalpan, Estado de México, México : Pearson. Prentice Hall. ISBN: 968-444-318-8
- Garside, M. (2021, Febrero 19). *Statista*. Retrieved Marzo 1, 2021, from Chemicals & Resources>Mining, Metals & Minerals: <https://www.statista.com/statistics/277268/rare-earth-reserves-by-country/>

- González Sánchez, M. (2010). Actividades biocatalíticas dependientes de peróxido de hidrógeno. Estudio cinético de los mecanismos y diseño de biosensores específicos. España: Ediciones de la Universidad de Castilla . Retrieved Mayo 2021
- González, M., & Hernández , L. (2016). Recuperación de litio y elementos de tierras raras a partir de baterías gastadas. *Tesis de Maestría* . Mineral de la Reforma, Hidalgo, México : Universidad Autónoma del Estado de Hidalgo.
- Goor, G., Glenneberg, J., & Jacobi, S. (2007). Hydrogen Peroxide. En G. Goor, *Ullmann's Encyclopedia of Industrial Chemistry*. (págs. 1-36). doi:10.1002/14356007.a13\_443.pub2
- Gravel , S., Lavoué, J., Bakhiyi, B., Diamond, M., Jantunen, L., Lavoie, J., . . . Labrèche, F. (2019). Halogenated flame retardants and organophosphate esters in the air of electronic waste recycling facilities: Evidence of high concentrations and multiple exposures. *Environment International*, 128, 244-253. doi:10.1016/j.envint.2019.04.027
- Heasman, L., van der Sloot, H. A., & Quevauviller. (1997). *Harmonization of Leaching/Extraction tests*. Elsevier Science. ISBN: 0-444-82808-7
- Hepler, L. (1968). *Principios de Química*. Reverte. Retrieved Mayo 2021. ISBN: 8-429-17230-0
- Hernández, L., Hernández , L. E., & Legorreta , F. (2013). Revisión sobre la aplicación de líquidos iónicos como solventes orgánicos en la recuperación de metales. *Encuentro de Investigación del Área Académica de Ciencias de la Tierra y Materiales*, 6, 93-100.
- Hidalgo, L. (2010). La Basura Electrónica y la Contaminación Ambiental. (F. d. Ingeniería, Ed.) *Universidad Tecnológica Equinoccial*, 1, 46-61.
- Huang, Z., & Fan, M. (2018). Coal and coal byproducts: A large and developable unconventional resource for critical materials – rare earth elements. *Journal of Rare Earths*, 36(4), 337-338. doi:10.1016/j.jre.2018.01.002
- Hurst, C. (2010). *China's Rare Earth Elements Industry: What Can the West Learn?* Institute for the Analysis of Global Security (IAGS). Leavenworth, Washington: IAGS.
- Iglesias, N., Carranza, F., & Palencia, I. (1998). La biolixiviación como pretratamiento de menas auríferas refractarias en matriz de sulfuros. *Revista de Metalurgia*, 34(1), 29-38. doi: 10.3989/revmetalm.1998.v34.i1.656
- Işildar, A., van Hullebusch, E., Lenz, M., Du Laing, G., Marra, A., Cesaro, A., . . . Kuchta, K. (17 de Agosto de 2018). Biotechnological strategies for the recovery of valuable and critical raw materials from waste electrical and electronic equipment (WEEE) – A review. *Journal of Hazardous Materials*. doi: 10.1016/j.jhazmat.2018.08.050
- Jun, T., Jingqun, Y., Ruan , C., Guohua, R., Mintao, J., & Kexian, O. (2010). Kinetics on leaching rare earth from the weathered crust elution-deposited rare earth ores with ammonium sulfate solution. *Hydrometallurgy*, 101, 166-170. doi:10.1016/j.hydromet.2010.01.001
- Jung, C. H., & Osako , M. (2009). Metal resource potential of residues from municipal solid waste (MSW) melting plants. *Resources, Conservation and Recycling*, 53, 301-308. doi: 10.1016/j.resconrec.2009.01.004
- Jyothi, R., Thenepalli, T., Ahn , J., Parhi, P., Chung, K., & Lee , J.-Y. (2020). Review of rare earth elements recovery from secondary resources for clean energy technologies: Grand opportunities to create wealth from waste. *Journal of Cleaner Production*, 267, 1-26. doi:10.1016/j.jclepro.2020.122048
- K. M. , S., & K. L. , N. (2001). Intensification of leaching process by dual-frequency ultrasound. *Ultrasonic Sonochemistry*, 8, 341-346. doi:10.1016/s1350-4177(01)00067-0
- Kaur, A., Khanna, A., & Aleksandrov, L. (2017). Structural, thermal, optical and photo-luminescent properties of barium tellurite glasses doped with rare-earth ions . *Journal of Non-Crystalline Solids*, 476, 67-74. doi: 10.1016/j.jnoncrysol.2017.09.025

- Lima, S., Sigoli, F., Davolos, M., & Jafelicci, M. (2002). Europium(III)-containing zinc oxide from Pechini method. *Journal of Alloys and Compounds*, 344, 280-284. doi: 10.1016/S0925-8388(02)00369-9
- London, I., Goode, J., Moldoveanu, G., & Rayat, M. (2013). *Rare Earth Elements*. (I. M. London, J. R. Goode, G. Moldoveanu, & M. S. Rayat, Eds.) Toronto, Canada: Canadian Institute of Mining, Metallurgy and Petroleum.
- López Luna, M., & Gil de Castro, A. R. (s.f.). *Estudio de Cristales Líquidos y su Aplicación en Pantallas de Visualización*. (U. d. Córdoba, Editor) Recuperado el 18 de Mayo de 2018, de Libro Electrónico: <http://rabfis15.uco.es/cristalesliquidos/index.html>
- Lu, G., Lu, X., & Liu, P. (2020). Recovery of rare earth elements from spent fluid catalytic cracking catalyst using hydrogen peroxide as a reductant. *Minerals Engineering*, 145, 106104. doi:10.1016/j.mineng.2019.106104
- Lu, Z., Chen, G., Siahrostami, S., Chen, Z., Liu, K., Xie, J., . . . Cui, Y. (2018). High-efficiency oxygen reduction to hydrogen peroxide catalysed by oxidized carbon materials. *Nature Catalysis*, 1, 156-162. doi:10.1038/s41929-017-0017-x
- Luque-García, J., & Luque de Castro, M. (2003). Ultrasound: a powerful tool for leaching. *Trends in Analytical Chemistry*, 22(1), 41-47. doi:10.1016/S0165-9936(03)00102-X
- Magalini, F., Kuehr, R., & Baldé, C. (2015). *eWaste en América Latina. Análisis estadístico y recomendaciones de política pública*. Universidad de las Naciones Unidas, Institute for the Advance Study of Sustainability. GSMA.
- Mai Oanh, L., Thang, D., Bich, D., Chung, P., Hung, N., Van Quang, N., & Van Minh, N. (2020). Enhancement of ferroelectric and ferromagnetic properties of Gadolinium (Gd) and Nickel (Ni) co-doped BiFeO<sub>3</sub>. *Ceramics International*, 46, 17423-17429. doi:10.1016/j.ceramint.2020.04.036
- Malhotra, D., Taylor, P. R., Spiller, E., & LeVier, M. (2009). *Recent Advances in Mineral Processing Plant Design*. Littleton, Colorado, USA: Society for Mining, Metallurgy, and Exploration, Inc.
- Manuchar. (n.d.). *Manuchar*. Retrieved Mayo 21, 2021, from <https://manuchar.com/>
- Martín Badosa, E., Vallmitjana Rico, S., & Carnicer González, A. (1998). Correlador óptico para el reconocimiento de objetos basado en las propiedades de modulación de los dispositivos de cristal líquido. 17-76. ISBN: 9788469275238
- Martín Márquez, P. L., Oliva Haba, J., & Manjavacas Zarco, C. (2010). *Montaje y Mantenimiento de Equipos*. Madrid, España: Ediciones Paraninfo S.A.
- Martínez, C. (abril de 2012). Más cotizados que el oro. *Expansión*, 81-84.
- Martínez, C. J., & Del Valle, G. A. (2014). Las tierras raras: un sector. *Cuadernos de Trabajo del CECHIMEX(6)*, 1-16. (S. E. Rivera, Ed.) México, CDMX, México: Universidad Nacional Autónoma de México.
- Martínez, E. (Junio de 2014). México con Posibilidades para Producir "Tierras Raras" para Energía Renovable. *PetroQuiMex*, 22-31.
- MTL Index. (2016). *MTL Index*. Recuperado el 14 de Mayo de 2018, de <http://mtlindex.es/para-que-se-utilizan-las-tierras-raras/>
- Ohajinwa, C., van Bodegom, P., Vijvera, M., & Peijnenburg, W. (Julio de 2018). Impact of informal electronic waste recycling on metal concentrations in soils and dusts. *Environmental Research*, 164, 385-394. doi: 10.1016/j.envres.2018.03.002
- Ongondo, F. O., Williams, I. D., & Cherrett, T. J. (2011). How are WEEE doing? A global review of the management of electrical and electronic wastes. *Waste Management*, 31, 714-730. doi: 10.1016/j.wasman.2010.10.023
- Orrego, P., Mahú, S., Vega, P., & Molina, M. (2017). Obtención de concentrado de óxidos de tierras raras a partir de minerales del prospecto "cerro carmen". *REMETALLICA*, 33(21), 31-40. ISSN: 0716-291X

- Ortíz Lara, C. R. (2009). Estudio de factibilidad para la creación de una empresa recicladora y exportadora de basura electrónica en el Distrito Metropolitano de Quito. *Proyecto para la obtención del título de Ingeniero Empresarial*. Quito , Quito , Ecuador.
- Ospina Correa, J. D., Osorio Cachaya , J. G., Serna Zuluaga, C. M., Mejía Rastrope, E., Giraldo Vélez, C. E., & Posada Montoya, J. A. (2016, Noviembre 20). Mineralogía del proceso de lixiviación de oro en minerales refractarios con soluciones de tiosulfato. *Informador Técnico (Colombia)*, 80(2), 128-141. doi: 10.23850/22565035.482
- Palomino Resendiz, R., Bolarín Miró, A., & Sánchez De Jesús, F. (2017). Análisis de la relación Fe<sup>3+</sup>/Sr<sup>2+</sup> de nanopartículas de SrFe<sub>12</sub>O<sub>19</sub> mediante XPS y su efecto sobre las propiedades magnéticas. (U.-C. d. Tierra, Ed.) *Tópicos de Investigación de Ciencias de la Tierra y Materiales*, 4, 2-11.
- Pan, Z., Wang, Y., Wei, Q., Chen, X., Jiao, F., & Qin, W. (2019). Effect of sodium pyrophosphate on the flotation separation of calcite from apatite. *Separation and Purification Technology*. doi:10.1016/j.seppur.2019.116408
- Pérez López, A. (07 de Mayo de 2013). Contaminación en México por Residuos de Aparatos. *Instituto Tecnológico Superior de Teziutlán*, 1-5.
- Prat Viñas, L. (s.f.). Dispositivos Optoelectrónicos, Tema 7: Pantallas Electrónicas. Barcelona, España.
- Prego Reboredo, R. (2019). *¿Qué sabemos de? Las Tierras Raras*. Catarata. ISBN:978-84-9097-633-3
- Rabah, M. (2008). Recyclables recovery of europium and yttrium metals and some salts from spent fluorescent lamps. *Waste Management*, 28, 31-325. doi: 10.1016/j.wasman.2007.02.006
- Reactivos Química MEYER. (2009). *Hoja de datos de seguridad pirofosfato de sodio anhidro*. Hoja de datos de seguridad.
- Reddy, B., Kumar, B. N., & Radhika, S. (2009). Solid-Liquid Extraction of Terbium from Phosphoric Acid Medium using Bifunctional Phosphinic Acid Resin, Tulsion CH-96. *Solvent Extraction and Ion Exchange*, 27(5), 695-711. doi: 10.1080/07366290903270031
- Resende, L. V., & Morais, C. A. (2010). Study of recovery of rare earth elements from computer monitor scraps leaching experiments. *Minerals Engineering* , 23, 277-280. doi: 10.1016/j.mineng.2009.12.012
- Ruiz-Mercado, G. J. (5 de Julio de 2017). A conceptual chemical process for the recycling of Ce, Eu, and Y from LED flat panel displays. *Resources, Conservation & Recycling*, 126, 42-49. doi: 10.1016/j.resconrec.2017.07.009
- Sáez Puche, R., Cascales, C., Porcher, P., & Maestro, P. (Octubre de 2000). Tierras raras: materiales avanzados. *Segunda Época*, 11-26.
- Salhofer, S., Spitzbart, M., & Maurer, K. (2011). Recycling of LCD screens in Europe - state of the art and challenges . *18th CIRP International Conference on Life Cycle Engineering*, 1-5.
- SEMARNAT. (2015). *Informe de la Situación del Medio Ambiente en México*. . Dirección General de Estadística e Información Ambiental de la SEMARNAT. México : SEMARNAT.
- Sethurajan, M., Van Hullebusch, E., Fontana, D., Akcil, A., Deveci, H., Batinic, B., . . . Chmielarz, A. (2019). Recent advances on hydrometallurgical recovery of critical and precious elements from end of life electronic wastes - a review. *Critical Reviews in Environmental Science and Technology*, 49(3), 212-275. doi:10.1080/10643389.2018.1540760
- Sharpe, R., Goodall, P., Neal, A., Conway, P., & West, A. (Enero de 2018). Cyber-Physical Systems in the re-use, refurbishment and recycling of used Electrical and Electronic Equipment. *Journal of Cleaner Production*, 170(1), 351-361. doi: 10.1016/j.jclepro.2017.09.087
- Shimizu, R., Sawada, K., Enokida, Y., & Yamamoto, I. (2005). Supercritical fluid extraction of rare earth elements from luminescent material in waste fluorescent lamps. *J. of Supercritical Fluids*, 33, 235–241. doi: 0.1016/j.supflu.2004.08.004
- Shirato, Y., Hakamata, T., & Taniyama, I. (2004). Modified rothamsted carbon model for andosols and its validation: changing humus decomposition rate constant with pyrophosphate-

- extractable Al. *Soil Science and Plant Nutrition*, 50(1), 149-158. doi:10.1080/00380768.2004.10408463
- Silva, U. (2009). *Gestión de Residuos Electrónicos en América Latina*. Santiago de Chile: Ediciones SUR. ISBN: 9789562080842
- Singh, D. K., Singh, H., & Mathur, J. N. (2006). Extraction of rare earths and yttrium with high molecular weight carboxylic acids. *Hydrometallurgy*, 81, 174-181. doi: 10.1016/j.hydromet.2005.12.002
- Suslick, K. (1990). Sonochemistry. *Science*, 247(4949), 1439-1445. doi:10.1126/science.247.4949.1439
- Suslick, K., & Price, G. (1999). APPLICATIONS OF ULTRASOUND TO MATERIALS CHEMISTRY. *Annual Reviews Materials Science*, 29, 295-326. doi:10.1146/annurev.matsci.29.1.295
- Toache-Pérez, A., Bolarín-Miró, A., Sánchez-De Jesús, F., & Lapidus, G. (2020). Facile method for the selective recovery of Gd and Pr from LCD screen wastes using ultrasound-assisted leaching. *Sustainable Environment Research*, 30(20), 1-9. doi:10.1186/s42834-020-00060-w
- Tunsu, C., Ekberg, C., & Retegan, T. (23 de Enero de 2014). Characterization and leaching of real fluorescent lamp waste for the recovery of rare earth metals and mercury. *Hydrometallurgy*, 144-145. doi: 10.1016/j.hydromet.2014.01.019
- Tunsun, C., Petranikova, M., Gergorić, M., Ekberg, C., & Retegan, T. (2015). Reclaiming rare earth elements from end-of-life products: A review of the perspectives. *Hydrometallurgy*, 156, 239-258. doi: 10.1016/j.hydromet.2015.06.007
- Tzoraki, O., & Lasithiotakis, M. (2019). Environmental Risks Associated with Waste Electrical and Electronic Equipment Recycling Plants. *Encyclopedia of Environmental Health (Second Edition), Reference Module in Earth Systems and Environmental Sciences*, 627-636. doi: 10.1016/B978-0-12-409548-9.10980-7
- United Nations Environment Programme. (2018). Infographic highlighting the hazards of ewaste and how to dispose of such waste. *E-waste 2.0: Recycling for sustainability*. (U. N. Programme, Ed.) Recuperado el 6 de Abril de 2018, de <http://web.unep.org/ietc/what-we-do/e-waste>
- Vargas Torres, M., & De la Torre Chauvín, E. (Mayo de 2017). Estudio de la recuperación de indio a partir de pantallas de cristal líquido descartadas. *Tesis de Ingeniería*. Quito, Ecuador.
- Vega, O. A. (junio de 2012). Efectos colaterales de la obsolescencia tecnológica. *Facultad de Ingeniería, Universidad pedagógica y Tecnológica de Colombia*, 21(32), 55-62. ISSN: 0121-1129
- Veglio, F., Quaresima, R., Fornari, P., & Ubaldini, S. (2003). Recovery of valuable metals from electronic and galvanic industrial wastes by leaching and electrowinning. *Waste Management*, 23(3), 245-252. doi: 10.1016/S0956-053X(02)00157-5
- Velázquez Olivera, C. A. (15 de febrero de 2016). Pantallas de cristales líquidos. (DGDC-UNAM, Ed.) *CIENCIORAMA*, 1-12.
- Waelder, D. (2003). Tecnología LCD. *Asignatura de periféricos*. Barcelona, España.
- Wang, Z. Z. (22 de Noviembre de 1999). Advanced inductively coupled Plasma-Mass Spectrometry. Analysis of Rare Earth Elements:.. *TESIS DOCTORAL*. Delft, Holanda, Países Bajos: A.A. Balkema Publishers.
- Weiss, S., Zhang, J., Fauchet, P., Seregin, V., & Coffey, J. (2007). Tunable silicon-based light sources using erbium doped liquid crystals. *Applied Physics Letters*, 90(3). doi:10.1063/1.2432295
- Xiaoyue, D., & Graedel, T. E. (2011). Uncovering the Global Life Cycles of the Rare Earth Elements. *Scientific Reports*, 145, 1-4. doi: 10.1038/srep00145
- Yang, F., Kubota, F., Baba, Y., Kamiya, N., & Goto, M. (2013). Selective extraction and recovery of rare earth metals from phosphor powders in waste fluorescent lamps using an ionic liquid system. *Journal of Hazardous Materials*, 254-255, 79-88. doi: 10.1016/j.jhazmat.2013.03.026

- Yin, S., Pei, J., Jiang, F., Li, S., Peng, J., Zhang, L., . . . Srinivasakannan, C. (2017). Ultrasound-assisted leaching of rare earths from the weathered crust elution deposited ore using magnesium sulfate without ammonia-nitrogen pollution. *Ultrasonics Sonochemistry*. doi:10.1016/j.ultsonch.2017.09.028
- Yoon, H. S., Kim, C. J., Chung, K. W., Lee, S. J., Joe, A. R., Shin, Y. H., . . . Kim, J. G. (2013). Leaching kinetics of neodymium in sulfuric acid from E-scrap of NdFeB permanent magnet. *Korean Journal of Chemical Engineering*, 31, 706-711. doi: 10.1007/s11814-013-0259-5
- Yuzo BABA, F. K. (2011). Selective Recovery of Dysprosium and Neodymium Ions by a Supported Liquid Membrane Based on Ionic Liquids . *Solvent Extraction Research and Development*, 18, 193-198. doi: 10.15261/serdj.18.193
- Zhang, S.-G., Yang, M., Liu, H., Pan, D.-A., & Tian, J.-J. (2013). Recovery of waste rare earth fluorescent powders by two steps acid leaching. *RARE METALS*, 32(6), 609-615. doi: 10.1007/s12598-013-0170-6
- Zhang, W., Noble, A., Ji , B., & Li, Q. (2020). Effects of contaminant metal ions on precipitation recovery of rare earth elements using oxalic acid. . *Journal of Rare Earth* . doi:10.1016/j.jre.2020.11.008